

L. D. LANDAU — E. M. LIFSIC

ELMÉLETI FIZIKA

V

SzkennELTE:
Hcnb Tvt
2005. nyarán

L. D. LANDAU — E. M. LIFSIC

STATISZTIKUS FIZIKA

1. rész

TANKÖNYVKIADÓ, BUDAPEST, 1981

EGYETEMI SEGÉDKÖNYV
KIADÁSÁT A MŰVELŐDÉSI MINISZTER RENDELTE EL

A MŰ EREDETI CÍME:
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА V.
СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, ЧАСТЬ I
ИЗДАНИЕ 3-е, ДОПОЛНЕННОЕ
Е. М. ЛИФШИЦЕМ и Л. П. ПИТАЕВСКИМ
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА, 1976

FORDÍTOTTA:
KOLLÁR JÁNOS
TUDOMÁNYOS MUNKATÁRS,
A FIZIKAI TUDOMÁNYOK KANDIDÁTUSA

KONTROLLSZERKESZTŐ:
BOSCHÁN PÉTER
TUDOMÁNYOS MUNKATÁRS,
A FIZIKAI TUDOMÁNYOK KANDIDÁTUSA

SZERKESZTETTE:
MOLDOVÁNYI GYULA

ISBN 963 17 5259 3 összkiadás
ISBN 963 17 5260 7

© L. D. LANDAU, E. M. LIFSIC, L. P. PITAJEVSKIJ, MOSZKVA, 1976

© DR. KOLLÁR JÁNOS, BUDAPEST, 1981

HUNGARIAN TRANSLATION

L. D. LANDAU
Nobel-díjas
(1908—1968)



E. M. LIFSIC
Lenin-díjas
(1915—)

ELŐSZÓ

A jelenlegi kiadáshoz a könyvet jelentősen kibővítettük és átdolgoztuk; ezt a munkát L. P. Pitajevszkijjal együtt végeztük.

Új szakaszok foglalkoznak a gázok mágneses tulajdonságaival, a degenerált plazma termodinamikájával, a folyadékkristályokkal, a másodrendű fázisátalakulások és kritikus jelenségek fluktuációs elméletével. Lényegesen kibővítettük a szilárd testekről és a kristályszimmetriákról szóló fejezeteket; többek között részletesebben ismertetjük a tércsoportok irreducibilis ábrázolásainak alkalmazásait a kristályos állapot fizikájában. Átdolgoztuk és kibővítettük a fluktuáció – disszipáció tétellel foglalkozó szakaszokat.

Ugyanakkor ebből a könyvből kimaradt néhány szakasz, amelyek a kvantumfolyadékok elméletével és az ideálistól kissé eltérő elfajult gázok elméletével (amely az előzővel kapcsolatos) foglalkoztak. A kvantumfolyadékok fizikája, amelynek fejlődése jelentős mértékben támaszkodott P. L. Kapica úttörő kísérleti kutatásaira és magának L. D. Landaunak elméleti munkáira is, jelenleg olyan széles területet ölel fel, amelynek jelentősége messze túlnő eredeti tárgyának, a hélium folyékony izotópjainak a határain. A kvantumfolyadékok elméletének ismertetése ma már méltó helyet kell hogy elfoglaljon az elméleti fizika tanításában, és az előző kiadásokban ennek szentelt néhány szakasz jelenleg már nem elegendő.

Ezek lényegesen kibővített formában ennek a sorozatnak egy másik kötetében fognak szerepelni, amelyen jelenleg L. P. Pitajevszkijjal együtt dolgozunk. Ugyan-ebben a kötetben részletesen ismertetjük a Green-függvények módszerét és a diagramtechnikát, amelyek jelentős mértékben meghatározták a statisztikus fizika fejlődését az utolsó két évtizedben. Ezeknek a kérdéseknek (és számos más problémának) az összevonása egy különálló kötetben nemcsak azért volt szükséges, mert ha ezeket ez a könyv tartalmazná, akkor terjedelme túlságosan nagyra nőne és a jellege is megváltozna. Emellett szót az is, hogy ezek a kérdések a hidrodinamikához és a makroszkopikus elektrodinamikához is szorosan kapcsolódnak (például a szupravezetés mikroszkopikus elméletének ismertetésekor célszerű ennek a jelenségnek már ismert,

makroszkopikus elméletére támaszkodni). Ezért az új könyvnek a folytonos közegek mechanikája és elektrodinamikája után kell következnie ebben a sorozatban.

A jelenlegi könyv első változata (amely abban az időben csak a klasszikus statisztikát tartalmazta) 1938-ban jelent meg. A mai olvasó számára különösnek tűnhet, hogy Gibbs általános módszerének alkalmazása a statisztikus fizikában még a 30-as években is olyan indoklást igényelt, mint amilyen az ezután közölt idézetekben található, amelyeket az 1938-as kiadás előszavából vettünk. Talán éppen a statisztikus fizika általános elvei és számos alkalmazása ismertetésének a kidolgozásában mutatkozik meg legjobban Landau sajátos, meglepően széles látóköre az egész tárgykörrel, és az a meghökkentő képessége, ahogy az elmélet eredményeinek meghatározásához vezető legegyszerűbb és legcélszerűbb útra rátalált, kis és nagy eredményeknél egyaránt.

Végül L. P. Pitajevszkij és a magam nevében szeretnék őszinte köszönetet mondani I. E. Dzsalosinszkijnak, I. M. Lifsicnek és V. L. Pokrovszkijnak a könyv átdolgozásával kapcsolatos számos kérdés megvitatásáért.

Moszkva, 1975 május

E. M. Lifsic

AZ ELŐZŐ KIADÁSOK ELŐSZAVAIBÓL

A fizikusok között széles körben elterjedt az a tévedés, hogy a statisztikus fizika az elméleti fizika legkevésbé indokolható területe. Arra hivatkoznak, hogy a statisztikus fizika némelyik levezetése matematikailag szigorúan nem bizonyítható, és megfélekednek arról, hogy az elméleti fizika más területei is tartalmaznak kevésbé szigorú bizonyításokat, de ez nem jelenti azt, hogy ezeknek a részeknek az indoklása nem kielégítő.

A Clausius, Maxwell és Boltzmann munkásságán alapuló statisztikus fizika Gibbs munkái nyomán logikailag összefüggő, harmonikus rendszerre alakult át. Gibbs olyan általános módszert dolgozott ki, mely elvileg minden olyan kérdésre alkalmazható, amelyre a statisztikus fizika választ adhat. Gibbs módszere sajnos nem terjedt el megfelelő mértékben. A meglevő statisztikus fizika könyvek többségének alapvető hiányossága éppen az, hogy szerzőik ahelyett, hogy erre az általános módszerre alapoznának, csak mellékesen említik meg.

A statisztikus fizika és a termodinamika együttesen egységes egészet alkot. A termodinamika összes fogalma és mennyisége legtermészetesebben, legegyszerűbben és legszigorúbben a statisztikus fizika fogalmaiból következik. Még ha meg is tudjuk fogalmazni a termodinamika általános tételeit statisztikus fizika nélkül, e tételek értelmezése a konkrét esetekben mindenesetre igényli a statisztikus fizika alkalmazását.

Ebben a könyvben arra törekszünk, hogy a statisztikus fizika rendszeres ismertetését adjuk a termodinamikával együtt, Gibbs módszere alapján. A statisztikus fizika feladatait általános módszerek segítségével vizsgáljuk. A bizonyításoknál nem matematikai szigorúságra törekszünk, ami az elméleti fizikában általában nehezen érhető el, hanem elsősorban arra, hogy a különböző fizikai állítások kölcsönös kapcsolatát hangsúlyozzuk.

A klasszikus statisztika indoklásának ismertetésekor a statisztikus eloszlást kezdetől fogva a rendszerek kis részeire (alrendszerekre) vizsgáljuk, nem pedig a zárt rendszerek egészére. Ez a módszer éppen megfelel az alapvető feladatoknak és a statisztikus fizika céljainak, és lehetővé teszi az ergodikus vagy hasonló hipotézisekkel

kapcsolatos kérdések teljes megkerülését, melyek e célokat tekintve valójában nem lényegesek.

Az általános módszerek szempontjából az ideális gáz speciális esetnek tekinthető; ezért Boltzmann módszerét nem is ismertettük. Ez a módszer önmagában nem indokolható; többek között nehéz megokolni az a priori valószínűségek bevezetését. Az ideális gáz entrópiájának Boltzmann-féle kifejezése pedig a Gibbs-módszer általános képletein kívül esik.

1937–1939

L. Landau, E. Lifsic

NÉHÁNY JELÖLÉS*

A betűk feletti „kalap” operátort jelöl, pl. \hat{a} .

Az átlagértéket a mennyiség jele fölötti vonással vagy $\langle \dots \rangle$ alakú zárójellel jelöljük (l. I. fejezet 3. lábjegyzet).

A fázistér

p, q : általánosított impulzusok és koordináták $dpdq = dp_1 dp_2 \dots dp_s dq_1 dq_2 \dots dq_s$: a fázistér térfogateleme (s a szabadsági fokok száma)

$$d\Gamma = dp dq / (2\pi\hbar)^s$$

$\int \dots d\Gamma$: az összes, fizikailag különböző állapot szerinti integrál

Termodinamikai mennyiségek

A hőmérséklet: T

A térfogat: V

A nyomás: P

Az energia: E

Az entrópia: S

Az entalpia: $W = E + PV$

A szabad energia: $F = E - TS$

Termodinamikai potenciál: $\Phi = E - TS + PV$

* *Megjegyzés:*

Arányosság jele: \sim

Nagyságrendi egyenlőség jele: \sim

Közelítő egyenlőség jele: \approx

Kisebbségi vagy azonos nagyságrendű: \lesssim

Nagyobb vagy azonos nagyságrendű: \gtrsim

(A szerk.)

Termodinamikai potenciál: $\Omega = -PV$

A fajhő: C_p , C , (c_p vagy c_v a molekuláris fajhő)

A részecskeszám: N

A kémiai potenciál: μ

A felületi feszültség együtthatója: α

A határfelület területe: \mathfrak{S}

A hőmérsékletet minden képletben energiaegységekben mérjük (a fokokra való áttérés módját lásd a 9. és a 42. szakaszban).

A sorozat más kötetei egyes szakaszainak és képleteinek a számára való hivatkozáskor római számokat használunk: I–I. kötet, „Mechanika”, 1974; II–II. kötet, „Klasszikus erőterek”, 1976; III–III. kötet, „Kvantummechanika”, 1978.

A STATISZTIKUS FIZIKA ALAPELVEI

1. §. A statisztikus eloszlás

A *statisztikus fizika* tárgya a rendkívül sok részecskéből (atomokból és molekulákból) álló makroszkopikus testek viselkedését és tulajdonságait meghatározó sajátos törvényszerűségek vizsgálata. E törvények általános jellege nem függ lényegesen attól, hogy az egyes részecskék mozgását a klasszikus vagy a kvantummechanika segítségével írjuk-e le; megalapozásuk azonban, a két esetben különböző. A továbbiakban a könnyebb érthetőség kedvéért először a klasszikus mechanika érvényességét tételezzük fel.

Egy mechanikai rendszer mozgásegyenleteit felírva (amelyek száma egyenlő a rendszer szabadsági fokainak számával), majd ezeket integrálva, elvileg tökéletesen meghatározhatjuk a rendszer mozgását. Ez az eljárás azonban nagyon nagy szabadsági fokú rendszerek esetében gyakorlatilag nem kivitelezhető, mivel a klasszikus mechanika módszereinek alkalmazása ugyanilyen nagyszámú differenciálegyenlet felállítását és megoldását igényelné. Hangsúlyozzuk, hogy még ha sikerülne is megtalálnunk az egyenletek általános megoldását, a részecskék kezdeti helyzetét és sebességét nem tudnánk behelyettesíteni.

Így első látásra úgy tűnhet, hogy a részecskék számának növelésével a mechanikai rendszer tulajdonságai egyre bonyolultabbá és kiismerhetetlenebbé válnak, és a makroszkopikus test viselkedésében semmilyen törvényszerűség nem figyelhető meg. Ez azonban nincs így, és a későbbiekben látni fogjuk, hogy nagyon nagy számú részecske esetében új, sajátos törvényszerűségek jelentkeznek.

Ezek az úgynevezett *statisztikus* törvények, amelyek csak nagyszámú részecskéből álló testek esetében érvényesek, sohasem vezethetők vissza tisztán mechanikai törvényekre. Sajátos természetüket mutatja, hogy kis szabadsági fokú mechanikai rendszerre semmit sem mondanak. Így, bár a nagy szabadsági fokú rendszer ugyanazon mechanikai törvényeknek engedelmeskedik, mint a néhány részecskéből álló rendszer, a szabadsági fokok nagy száma minőségileg új törvényszerűségeket eredményez.

A statisztikus fizikának mint az elméleti fizika egyik ágának jelentősége abban áll, hogy a természetben minduntalan makroszkopikus testekkel találkozunk, amelyek

viselkedése az említett okok miatt nem írható le tisztán mechanikai módszerekkel, és amelyek ténylegesen statisztikus törvényeknek engedelmessékednek.

A klasszikus statisztika alapvető problémáinak megfogalmazása előtt bevezetjük a *fázistér* fogalmát, melyet a továbbiakban állandóan használni fogunk.

Tekintsünk egy s szabadsági fokú makroszkopikus rendszert. Más szóval, a rendszer pontjainak térbeli helyzetét s darab q_i koordinátával írjuk le, ahol i az 1, 2, 3, ..., s értékeket veheti fel. Ekkor a rendszer állapotát egy adott időpontban az s darab q_i koordináta ugyanazon időpontban felvett értéke és a megfelelő \dot{q}_i sebességek határozzák meg. A statisztikus fizikában a rendszer leírására a q_i koordinátákat és – mivel ennek lényeges előnyei vannak – a sebességek helyett a p_i impulzusokat szokás használni. A rendszer különböző állapotait a fázistérben (amely tisztán matematikai fogalom) matematikailag egy-egy ponttal ábrázolhatjuk; e tér koordináta-tengelyeire az adott rendszer koordinátáit és impulzusait mérjük fel. Minden rendszernek saját fázistere van, melynek dimenziószáma a rendszer szabadsági fokai számának kétszerese. A fázistér minden egyes pontja, amely rendszerünk q_i koordinátái és p_i impulzusai adott értékeinek felel meg, a rendszer egy meghatározott állapotát ábrázolja. A rendszer állapota időben változik, és az ezt az állapotot ábrázoló pont (melyet a továbbiakban a rendszer fázispontjának hívunk) görbét ír le a fázistérben. E vonalat fázisgörbének nevezzük.

Tekintsünk most valamilyen makroszkopikus testet vagy testrendszert. Tétélezzük fel, hogy a rendszer zárt, azaz nem áll kölcsönhatásban más testekkel. Gondolatban különítsük most el ennek a rendszernek egy részét, amely az egész rendszerhez viszonyítva nagyon kicsi, de még makroszkopikusnak tekinthető; nyilvánvaló, hogy ha az egész rendszer elegendően sok részecskét tartalmaz, akkor a részecskék száma a rendszernek még egy kis részében is nagyon nagy lehet. Egy rendszer ilyen viszonylag kicsi, de még makroszkopikus részét *alrendszernek* nevezzük. Az alrendszer is mechanikai rendszer, de már egyáltalán nem zárt; ellenkezőleg, a rendszer más részeivel minden lehetséges módon kölcsönhat. Mivel a fennmaradó részek szabadsági fokainak száma igen nagy, e kölcsönhatások jellege rendkívül bonyolult és kaotikus. Ennek következtében az alrendszer állapotának időbeli változása is bonyolult és kaotikus.

Az alrendszer viselkedésének pontos meghatározása csak a teljes zárt rendszerre vonatkozó mechanikai feladat megoldása útján lehetséges, vagyis fel kellene írni, és az adott kezdeti feltételek mellett meg kellene oldani az összes mozgásegyenletet, ami, mint említettük, nem véghezvihető. Szerencsére, éppen az alrendszer állapotváltozásának rendkívüli bonyolultsága, ami eleve kizárja a mechanikai módszerek alkalmazását, lehetővé teszi a feladat másfajta megközelítését.

A probléma megközelítésének ez a módja azon a felismerésen alapszik, hogy alrendszerünk – a rendszer más részeivel való kölcsönhatásának rendkívüli bonyolultsága és kaotikus volta következtében – elegendően hosszú idő alatt elég sokszor veszi fel valamennyi lehetséges állapotát. Ezt a felismerést pontosabban a következő

módon fogalmazhatjuk meg. Jelöljük $\Delta p \Delta q$ -val alrendszerünk fázistérének azt a kis térfogatelemét, amelyet a p_i impulzusok és q_i koordináták körüli kis Δp_i és Δq_i intervallumok határoznak meg. Azt állíthatjuk, hogy elég hosszú T idő alatt a rendkívül bonyolult fázisgörbe sokszor átmegy a fázistér minden ilyen térfogatelemén. Tegyük fel, hogy az alrendszert ábrázoló fázispont a T megfigyelési idő alatt Δt időt tölt a fázistér adott $\Delta p \Delta q$ tartományában.¹ Ha T -vel végtelenhez tartunk, a $\Delta t/T$ arány valamilyen határértékhez tart:

$$w = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t}{T}. \quad (1.1)$$

A w mennyiség nyilvánvalóan megadja annak a valószínűségét, hogy az alrendszer egy tetszőleges időpontban a fázistér egy adott $\Delta p \Delta q$ térfogatelemében van.

Áttérve a fázistér egy

$$dq dp = dq_1 dq_2 \dots dq_s dp_1 dp_2 \dots dp_s \quad (1.2)$$

infinitesimalis térfogatelemére,² bevezethetjük azon állapotok dw valószínűségét, amelyeket a $dp dq$ térfogatelemben levő pontok ábrázolnak; dw annak a valószínűsége, hogy a q_i koordináták és a p_i impulzusok a q_i, p_i és $q_i + dq_i, p_i + dp_i$ közötti infinitesimalis intervallumokban vannak. Ezt a valószínűséget

$$dw = \varrho(p_1, \dots, p_s, q_1, \dots, q_s) dp dq \quad (1.3)$$

alakban írhatjuk, ahol $\varrho(p_1, \dots, p_s, q_1, \dots, q_s)$ a koordináták és impulzusok függvénye [a továbbiakban ezt a függvényt rendszerint röviden $\varrho(p, q)$ -val vagy egyszerűen ϱ -val jelöljük]. A ϱ függvény a fázistérben egy valószínűségeloszlás sűrűségének fogható fel, és az adott test *statisztikus eloszlásfüggvényének* (vagy egyszerűen eloszlásfüggvényének) nevezzük. Nyilvánvaló, hogy az eloszlásfüggvény eleget tesz az

$$\int \varrho dp dq = 1 \quad (1.4)$$

normálási feltételnek, ahol az integrálást a teljes fázistérre kell elvégezni. Ez egyszerűen azt a tényt fejezi ki, hogy az összes lehetséges állapot valószínűségeinek összege 1-gyel egyenlő.

¹ A rövidség kedvéért szokás szerint azt mondjuk, hogy „a rendszer a fázistér $\Delta p \Delta q$ tartományában van”. Ezen azt értjük, hogy a rendszer állapotait leíró fázispontok ebben a tartományban vannak.

² A továbbiakban mindenhol dp -vel és dq -val jelöljük a rendszer összes impulzusának és összes koordinátájának megfelelő differenciálok szorzatait.

A statisztikus fizikában rendkívül fontos szerepe van a következő ténynek. Egy adott alrendszer statisztikus eloszlása független ugyanazon rendszer bármely más kis részének kezdeti állapotától, mivel elegendően hosszú idő elteltével a kezdeti állapot hatását a rendszer más, sokkal nagyobb részeinek hatása elmosza. Az eloszlásfüggvény nem függ az alrendszernek választott kis rész kezdeti állapotától sem. Az alrendszer ugyanis minden lehetséges állapotot felvehet, ezért ezek bármelyikét választhatnánk kezdeti állapotnak. Így a rendszer kis részeinek statisztikus eloszlása meghatározható anélkül, hogy megoldanánk a teljes rendszerre vonatkozó mechanikai feladatot a kezdeti feltételek figyelembevételével.

Egy tetszőleges alrendszer statisztikus eloszlásának meghatározása a statisztikus fizika alapvető feladata. Amikor egy zárt rendszer „kis részeiről” beszélünk, nem szabad megfeledkeznünk arról, hogy a makroszkopikus testek maguk is egy nagyobb rendszer „kis részei”, amely ezekből a testekből és az őket körülvevő külső közegből áll.

Ha a fenti problémát megoldottuk és ismerjük az adott alrendszer statisztikus eloszlását, kiszámíthatjuk, hogy egy, az alrendszer állapotától (a q koordinátáktól és a p impulzusoktól) függő fizikai mennyiség milyen valószínűséggel veszi fel egy bizonyos értékét. Kiszámíthatjuk bármely ilyen $f(p, q)$ mennyiség átlagértékét is, a lehetséges értékeket a megfelelő valószínűségekkel megszorozva és az összes állapotra integrálva. Az átlagolást a mennyiség jele fölötti vonással jelölve, az

$$\bar{f} = \int f(p, q) \varrho(p, q) dp dq \quad (1,5)$$

képletet kapjuk, amely meghatározza a különböző mennyiségek átlagértékét a statisztikus eloszlásfüggvény segítségével.³

Egy eloszlásfüggvény segítségével elvégzett átlagolás (vagy ahogy mondani szoktuk *statisztikus átlagolás*) lehetővé teszi, hogy egy $f(p, q)$ mennyiség átlagértékét megkapjuk anélkül, hogy követnénk a mennyiség időbeni változását. Ugyanakkor a valószínűség (1,1) definíciójából nyilvánvaló, hogy a statisztikus átlagolás időátlagolással ekvivalens. Az utóbbi azt jelentené, hogy az f mennyiség értékeinek időbeni változását követve, meg kellene határoznunk egy $f = f(t)$ függvényt, amivel az átlagértéket az

$$\bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt$$

kifejezéssel definiálnánk.

³ Ebben a könyvben az átlagolást kétféle módon jelöljük: \bar{f} -sal vagy $\langle f \rangle$ -gal, kizárólag attól függően, hogy a képleteket hogyan célszerűbb felírni; a második módot a terjedelmesebb kifejezések átlagértékének felírásakor részesítjük előnyben.

A fentiekből világos, hogy a statisztikus fizikából a makroszkopikus testek viselkedésére levonható következtetések és jóslások valószínűségi jellegűek. Ebben a vonatkozásban a statisztikus fizika eredményei különböznek a (klasszikus) mechanika következtetéseitől, melyek determinisztikus természetűek. Hangsúlyozni kell azonban, hogy a klasszikus statisztika valószínűségi jellege nem objektumai belső természetének következménye, hanem annak, hogy eredményei sokkal kisebb számú adattól függenek, mint amit egy teljes mechanikai leírás igényelne (nem szükséges a koordináták és az impulzusok kezdeti értékeinek ismerete).

A gyakorlatban azonban, mikor a statisztikus mechanikát makroszkopikus tesztekre alkalmazzuk, ez a valószínűségi jelleg általában nem mutatkozik meg. Ennek oka az, hogy ha egy makroszkopikus testet elegendően hosszú ideig figyelünk meg (állandó, időtől független külső feltételek mellett), azt találjuk, hogy a fizikai mennyiségek gyakorlatilag állandók (saját átlagértékükkel egyenlők), és csak nagyon ritkán mutatnak megfigyelhető eltéréseket; itt természetesen *makroszkopikus* mennyiségekről beszélünk, melyek nem az egyes részecskéket, hanem a rendszer egészét vagy különálló, de makroszkopikus részeit jellemzik.⁴ Ez az alapvető elv a statisztikus fizikában egészen általános megfontolásokból következik (ezeket a következő szakaszban részletezzük), és annál pontosabban teljesül, minél nagyobb és bonyolultabb a vizsgált test. A statisztikus fizika nyelvén ezt úgy fejezhetjük ki, hogy valamely $f(p, q)$ mennyiség értékeinek a $\varrho(p, q)$ függvény segítségével előállított valószínűségeloszlása $f = \bar{f}$ körül éles maximumot mutat, és ennek csak közvetlen környezetében különbözik lényegesen nullától.

A statisztikus fizika segítségével tehát kiszámíthatjuk a makroszkopikus testeket leíró mennyiségek átlagértékét. Így olyan következtetéseket vonhatunk le, amelyek nagy pontossággal érvényesek bármely olyan időtartam túlnyomó részében, mely elég nagy ahhoz, hogy a test kezdeti feltételeinek hatása elmosódjon. Ebben az értelemben tehát a statisztikus fizika következtetései gyakorlatilag determinisztikusak, nem pedig valószínűségi jellegűek. (Ezt tekintetbe véve, a továbbiakban a makroszkopikus mennyiségek átlagértékét jelző vonást majdnem mindig elhagyjuk.)

Ha egy zárt makroszkopikus rendszer olyan állapotban van, amelyben bármely makroszkopikus alrendszerét jellemző összes makroszkopikus fizikai mennyiség nagy relatív pontossággal megegyezik a saját átlagértékével, akkor azt mondjuk, hogy a zárt rendszer *statisztikus egyensúlyban* van (ezt az állapotot *termodinamikai egyensúlynak* is szokás nevezni). A fentiekből látható, hogy ha egy zárt makroszkopikus

⁴ Nézzünk egy példát, amely szemléletesen mutatja, hogy milyen rendkívüli pontossággal teljesül ez a szabály. Válasszunk ki valamilyen gázból egy tartományt, amely mindössze 1:100 mol anyagot tartalmaz. Tekintsük ezen anyagmennyiség energiájának az átlagértékétől való relatív eltérését. Ennek átlaga $\sim 10^{-11}$ nagyságrendű. Annak a valószínűségét pedig, hogy (egyetlen mérésnél) a relatív eltérés mondjuk 10^{-8} nagyságrendű legyen, a hihetetlenül kicsi $\sim 10^{-8 \cdot 10^{19}}$ szám adja meg.

rendszert elegendően hosszú ideig figyelünk meg, akkor azt találjuk, hogy a rendszer csaknem egész idő alatt statisztikus egyensúlyban van. Ha valamely kezdeti időpillanatban a zárt makroszkopikus rendszer nincs statisztikus egyensúlyban (ha például valamilyen időleges külső hatás következtében kikerült ebből az állapotból, a hatás megszűnése után pedig újra zárt rendszerre vált), akkor ezután feltétlenül visszatér az egyensúlyi állapotba. Azt az időtartamot, amely alatt a statisztikus egyensúlyba való átmenet lezajlik, *relaxációs időnek* nevezzük. Amikor „elegendően nagy” időtartamról beszélünk, ezen azt értjük, hogy az időtartam nagy a relaxációs időhöz képest.

Az egyensúlyi állapotba való átmenettel kapcsolatos folyamatok elméletét *kinetikának* nevezzük; a kinetika tulajdonképpen nem része a statisztikus fizikának, mert ez utóbbi a statisztikus egyensúlyban levő rendszerekkel foglalkozik.

2. §. Statisztikus függetlenség

Az 1.§-ban vizsgált alrendszerek önmagukban nem zárt rendszerek. Ellenkezőleg, a rendszer többi része állandóan hat rájuk. Mivel azonban ezek az alrendszerek – bár az egész nagy rendszerhez képest kicsik – maguk is makroszkopikus testek, mégis feltételezhetjük, hogy nem túl nagy időtartam esetén közelítőleg zárt rendszerként viselkednek. A szomszédos alrendszerek kölcsönhatásában ugyanis főleg az alrendszerek közös határfelületének közelében levő részecskék vesznek részt. Ezek számának és az alrendszerben levő összes részecske számának a hányadosa gyorsan csökken az alrendszer méretének növekedésekor. Ha az alrendszer elég nagy, akkor a rendszer szomszédos részeivel való kölcsönhatás energiája kicsi a belső energiájához képest. Így ezeket az alrendszereket *kvázizárt* rendszereknek tekinthetjük. Ismét hangsúlyozzuk, hogy ez a leírás csak nem túl hosszú időtartamokra alkalmazható. Elegendően hosszú idő után az alrendszer kölcsönhatásainak szerepe – bármilyen gyengék is azok – jelentőssé válik. Sőt, éppen ez a viszonylag gyenge kölcsönhatás az, ami végül is beállítja a statisztikus egyensúlyt.

A különböző alrendszerek egymással gyengén kölcsönható rendszerekként kezelhetők. Ez arra vezet, hogy statisztikus értelemben is függetleneknek tekinthetők. A *statisztikus függetlenség* azt jelenti, hogy az egyik alrendszer állapota egyáltalán nem befolyásolja a többi alrendszer különböző állapotainak valószínűségét.

Tekintsünk most két, tetszőleges alrendszert; fázisterük térfogateleme legyen $dp^{(1)} dq^{(1)}$ és $dp^{(2)} dq^{(2)}$. Ha most a két alrendszert egyetlen, összetett alrendszernek tekintjük, akkor matematikai szempontból az alrendszerek statisztikus függetlensége a következőt jelenti. Annak a valószínűsége, hogy az összetett alrendszer a fáziste-

rének $dp^{(12)} dq^{(12)} = dp^{(1)} dq^{(1)} \cdot dp^{(2)} dq^{(2)}$ térfogatelemében van, két tényező szorzatára esik szét: az egyik annak a valószínűsége, hogy az első alrendszer $dp^{(1)} dq^{(1)}$ -ben, a másik pedig azé, hogy a második $dp^{(2)} dq^{(2)}$ -ben legyen. E valószínűségek mindegyike csak az adott alrendszer koordinátáitól és impulzusaitól függ. Ezért a statisztikus eloszlásfüggvényekre felírhatjuk a

$$\varrho_{12} dp^{(12)} dq^{(12)} = \varrho_1 dp^{(1)} dq^{(1)} \cdot \varrho_2 dp^{(2)} dq^{(2)},$$

vagy

$$\varrho_{12} = \varrho_1 \varrho_2 \quad (2,1)$$

összefüggéseket, ahol ϱ_1, ϱ_2 az eredeti alrendszerek, ϱ_{12} pedig az összetett alrendszer statisztikus eloszlásfüggvénye. Hasonló összefüggés írható fel több alrendszer összekapcsolása esetén.⁵

Nyilvánvalóan igaz az állítás megfordítása is: ha egy összetett rendszer valószínűségeloszlása olyan tényezők szorzatára bontható, melyek mindegyike csak a rendszer részeinek egyikét leíró változóktól függ, akkor ebből következik, hogy ezek a részek statisztikusan függetlenek, az egyes tényezők pedig arányosak a megfelelő rész állapotának valószínűségével.

Ha f_1 és f_2 két különböző alrendszerre vonatkozó fizikai mennyiség, akkor (2,1)-ből és az átlagérték (1,5) definíciójából következik, hogy az $f_1 f_2$ szorzat átlagértéke egyenlő az f_1 és f_2 változók átlagértékeinek szorzatával, azaz

$$\overline{f_1 f_2} = \overline{f_1} \cdot \overline{f_2}. \quad (2,2)$$

Tekintsünk most egy olyan f mennyiséget, amely valamilyen makroszkopikus testre vagy annak különálló részére vonatkozik. Ez a mennyiség időben változik, az \overline{f} átlagérték körül ingadozik. Most bevezetünk egy olyan mennyiséget, amely ennek az ingadozásnak a nagyságára jellemző. A $\Delta f = f - \overline{f}$ különbség átlagértékét nem tekinthetjük ilyen mértéknek, mert az f mennyiség az átlagértékétől mindkét irányban eltérhet, így $f - \overline{f}$ egyenlő gyakorisággal lehet pozitív vagy negatív. E különbség átlagértéke tehát mindig nulla, függetlenül attól, hogy az f változó milyen gyakran tér el lényegesen az átlagértékétől. Ezért az ingadozás nagyságának mértékéül az $f - \overline{f}$ különbség négyzetének átlagértékét választjuk. Mivel $(\Delta f)^2$ mindig pozitív, átlagértéke csak akkor tart nullához, ha maga a mennyiség is nullához tart; más szóval a $(\Delta f)^2$ átlagérték csak akkor kicsi, ha az f mennyiség \overline{f} -től való nagy eltéréseinek kicsi a valószínűsége. A $\langle (\Delta f)^2 \rangle^{1/2}$ mennyiséget f *átlagos négyzetes fluktuációjának*

⁵ Természetesen feltételezve, hogy ezeknek az alrendszereknek a halmaza még mindig csak egy kis részét képezi az egész zárt rendszernek.

nevezzük. Az $(f-\bar{f})^2$ mennyiségben a négyzetre emelést elvégezve, majd a kapott azonosságot átlagolva,

$$\langle (\Delta f)^2 \rangle = \bar{f}^2 - \bar{f}^2, \quad (2,3)$$

azaz f átlagos négyzetes fluktuációját négyzete átlagértékének és átlagértéke négyzetének a különbsége határozza meg.

A $\langle (\Delta f)^2 \rangle^{1/2} / \bar{f}$ arányt f relatív fluktuációjának nevezzük. Minél kisebb ez az érték, annál rövidebb ideig van a test olyan állapotban, melyben f átlagértékétől való eltéréseinek nagysága összemérhető az \bar{f} átlagértékkel.

Most megmutatjuk, hogy az adott testre vonatkozó fizikai mennyiségek relatív fluktuációja a test méreteinek (a részecskék számának) növelésével gyorsan csökken. Előzetesen megjegyezzük, hogy a legtöbb fizikailag érdekes mennyiség additív. Ez a tény – mely a test alrendszerei kvázizárttságának következménye – azt jelenti, hogy egy ilyen mennyiség értéke az egész testre egyenlő a test egyes (makroszkopikus) részeire vonatkozó értékek összegével. Valóban, e részek belső energiái például – amint azt korábban láttuk – nagyok a kölcsönhatási energiáikhoz viszonyítva, és így az egész test energiáját kielégítő pontossággal előállíthatjuk részei belső energiáinak összegeként.

Legyen f additív mennyiség. Ha gondolatban a vizsgált testet nagyszámú (N), közelítőleg egyenlő kis részre osztjuk, akkor

$$\bar{f} = \sum_{i=1}^N \bar{f}_i,$$

ahol az \bar{f}_i átlagértékek a test egyes részeire vonatkoznak.

Nyilvánvaló, hogy a test méreteinek növelésével \bar{f} közelítőleg N -nel arányosan nő. Írjuk fel az f mennyiség átlagos négyzetes fluktuációját.

$$\langle (\Delta f)^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_i \Delta f_i \right)^2 \right\rangle.$$

A test különböző részeinek statisztikus függetlensége következtében azonban fennáll a

$$\overline{\Delta f_i \Delta f_k} = \overline{\Delta f_i} \cdot \overline{\Delta f_k} = 0 \quad (i \neq k)$$

egyenlőség mivel minden részre $\overline{\Delta f_i} = 0$). Ebből következik, hogy

$$\langle (\Delta f)^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \langle (\Delta f_i)^2 \rangle. \quad (2,4)$$

$\langle (\Delta f)^2 \rangle$ tehát N -nel arányosan növekszik. A relatív fluktuáció így fordítottan arányos \sqrt{N} -nel:

$$\frac{\langle (\Delta f)^2 \rangle^{1/2}}{\bar{f}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (2,5)$$

Másrészt, ha egy homogén testet adott méretű, kis részekre osztunk, az ilyen részek száma nyilvánvalóan arányos a testben levő részecskék (molekulák) számával. Ezért a fenti eredményt úgy is kifejezhetjük, hogy bármely f additív mennyiség relatív fluktuációja fordítottan arányos a makroszkopikus testben levő részecskék számának négyzetgyökével. Így, ha a részecskék száma elég nagy, akkor az f mennyiség időben gyakorlatilag állandó, és átlagértékével egyenlő. Ezt az eredményt az előző szakaszban már felhasználtuk.

3. §. A Liouville-tétel

Most visszatérünk a statisztikus eloszlásfüggvény tulajdonságainak további vizsgálatára.

Tételezzük fel, hogy egy bizonyos alrendszert nagyon hosszú időn keresztül figyelünk meg. Osszuk fel ezt az időtartamot nagyon nagy számú (határértékben végtelen sok) kis, egyenlő nagyságú részintervallumra, melyeket a t_1, t_2, \dots időpillanatok választanak el egymástól. Ezekben az időpillanatokban a vizsgált alrendszer (a saját fázissterében) egy ponttal jellemezhető (ezeket a pontokat A_1, A_2, A_3, \dots -mal jelöljük). E pontok összességének fázissterbeli sűrűsége határértékben minden pontban arányos a $\varrho(p, q)$ eloszlásfüggvény ott felvett értékével. Ez az eloszlásfüggvény jelentéséből következik: $\varrho(p, q)$ az alrendszer különböző állapotainak valószínűségét határozza meg.

Az alrendszer állapotait különböző t_1, t_2, \dots pillanatokban ábrázoló pontok vizsgálata helyett formálisan bevezethetünk nagyon nagy számú (határértékben végtelen sok), teljesen azonos felépítésű alrendszert,⁶ melyek egy adott időpillanatban (mondjuk $t = 0$ -ban) az A_1, A_2, \dots pontokkal jellemzett állapotokban vannak.

Most nyomon követjük az alrendszerek állapotait ábrázoló fázispontok további mozgását egy nem túl hosszú időtartamon keresztül, amely elég rövid ahhoz, hogy a kvázizárt alrendszereket kielégítő pontossággal zártnak tekinthessük. Ekkor a fázispontok mozgását csak az alrendszer részecskéinek koordinátáit és impulzusait tartalmazó mechanikai mozgásegyenletek határozzák meg.

⁶ Az egyforma rendszerek ilyen halmazát általában *statisztikus sokaságnak* nevezzük.

Nyilvánvaló, hogy bármely t időpontban – éppúgy, mint $t = 0$ -ban – ezek a pontok a fázistérben ugyanazon $\varrho(p, q)$ eloszlásfüggvénynek megfelelően oszlanak el. Más szóval, a fázispontok helyzete időben úgy változik, hogy sűrűségük minden pontban állandó marad, és arányos ϱ megfelelő értékével.

A fázispontok mozgása formálisan egy „gáz” stacionárius áramlásának tekinthető a $2s$ dimenziós fázistérben, és alkalmazható rá a jól ismert kontinuitási egyenlet, amely kifejezi a gáz „részecskéi” (ebben az esetben a fázispontok) teljes számának megmaradását. A kontinuitási egyenlet szokásos alakja

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div}(\varrho \mathbf{v}) = 0$$

ahol ϱ a gáz sűrűsége, \mathbf{v} pedig a sebessége), így stacionárius áramlás esetén

$$\operatorname{div}(\varrho \mathbf{v}) = 0.$$

Ennek általánosítása sokdimenziós térre nyilvánvalóan

$$\sum_{i=1}^{2s} \frac{\partial}{\partial x_i} (\varrho v_i) = 0.$$

Esetünkben az x_i „koordináták” a q koordináták és p impulzusok, a $v_i = \dot{x}_i$ „sebességek” pedig a \dot{q} és \dot{p} időderiváltak, melyeket a mozgásegyenletek határoznak meg. Ennek megfelelően

$$\sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial}{\partial q_i} (\varrho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\varrho \dot{p}_i) \right] = 0.$$

A szorzat deriválását elvégezve,

$$\sum_{i=1}^s \left[\dot{q}_i \frac{\partial \varrho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \varrho}{\partial p_i} \right] + \varrho \sum_{i=1}^s \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] = 0. \quad (3,1)$$

A mechanika Hamilton-egyenleteit felírva.

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i},$$

ahol $H = H(p, q)$ a vizsgált alrendszer Hamilton-függvénye. Ezek alapján

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = -\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}.$$

Ennek megfelelően (3,1) második tagja azonosan nulla. Az első tag egyszerűen az eloszlásfüggvény idő szerinti teljes deriváltja. Így

$$\frac{d\varrho}{dt} = \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial \varrho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \varrho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0. \quad (3,2)$$

Arra a fontos eredményre jutottunk, hogy az eloszlásfüggvény egy alrendszer fázis-görbéje mentén állandó (*Liouville-tétel*). Emlékeztetünk arra, hogy amennyiben kvázizárt alrendszerekkel foglalkozunk, ez az eredmény csak nem túl nagy időtartamokra érvényes, amely alatt az alrendszer kielégítő pontossággal zárt rendszerként viselkedik.

4. §. Az energia szerepe

A Liouville-tételből közvetlenül következik, hogy az eloszlásfüggvény csak a változó olyan kombinációitól függhet, amelyek állandóak maradnak, míg az alrendszer zártan tekinthető. Ezek az úgynevezett *mechanikai invariánsok* vagy *mozgásállandók*, amelyek, mint tudjuk, a mozgásegyenletek első integráljai. Ezért mondhatjuk, hogy az eloszlásfüggvény, amely a mozgásállandók függvénye, maga is mozgásállandó.

Azon mozgásállandók köre, amelyekről az eloszlásfüggvény függhet, nagymértékben szűkíthető. Ennek érdekében fel kell használnunk azt a tényt, hogy két alrendszerből álló összetett alrendszer ϱ_{12} eloszlásfüggvénye egyenlő a két különálló alrendszer eloszlásfüggvényeinek szorzatával: $\varrho_{12} = \varrho_1 \varrho_2$. Ezért

$$\ln \varrho_{12} = \ln \varrho_1 + \ln \varrho_2, \quad (4,1)$$

vagyis az eloszlásfüggvény logaritmusának additív mennyiség. Így arra a következtetésre jutottunk, hogy az eloszlásfüggvény logaritmusának nemcsak mozgásállandó, hanem additív mozgásállandó.

A mechanikából tudjuk, hogy csak hét független additív mozgásállandó létezik. az energia, az impulzusvektor három komponense és az impulzusmomentum-vektor három komponense. Az a alrendszerre ezeket a mennyiségeket (mint az alrendszer részecskéi koordinátáinak és impulzusainak függvényeit) $E_a(p, q)$, $\mathbf{P}_a(p, q)$, illetve $\mathbf{M}_a(p, q)$ jelöli. E mennyiségek egyetlen additív függvénye az $\alpha_a, \beta, \gamma, \delta$ állandókkal képzett

$$\ln \varrho_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q) + \gamma \mathbf{P}_a(p, q) + \delta \mathbf{M}_a(p, q) \quad (4,2)$$

lineáris kombináció, ahol β, γ, δ az adott zárt rendszer mindegyik alrendszerére ugyanaz.

A (4,2) kifejezés részletes tanulmányozására később (a III. fejezetben) térünk vissza. Most csak a következő tényt emeljük ki. Az α_a együttható egyszerűen normálási állandó, melyet az $\int \varrho_a dp^{(a)} dq^{(a)} = 1$ feltétel határoz meg. A β, γ, δ együtthatók (hét független mennyiség) kifejezhetők a teljes zárt rendszer additív mozgásállandóinak hét állandó értékével.

Így eljutottunk a statisztikus fizika számára legfontosabb következtetéshez. Az additív mozgásállandók értékei (energia, impulzus, impulzusmomentum) teljesen meghatározzák a zárt rendszer statisztikus tulajdonságait, azaz bármely alrendszerének statisztikus eloszlását és ezzel együtt az alrendszerekhez tartozó bármely fizikai mennyiség átlagértékét is. Ez a hét additív mozgásállandó helyettesíti azt az elképzelhetetlenül nagy számú adatot (kezdeti feltételek), amit a mechanikai megközelítési mód igényelne.

A fenti megfontolások lehetővé teszik, hogy zárt rendszerre felírjunk egy egyszerű eloszlásfüggvényt, amely meghatározza a rendszer statisztikus tulajdonságait. Mivel – mint tudjuk – a nemadditív mozgásállandók értékei nem befolyásolják a statisztikus tulajdonságokat, ezek leírására bármely olyan ϱ függvény használható, amely csak a rendszer additív mozgásállandóitól függ, és kielégíti a Liouville-tételt. A legegyszerűbb ilyen függvény a következő: $\varrho = \text{const}$ a fázistér minden olyan pontjában, amelyben a rendszer energiája (E_0), impulzusa (\mathbf{P}_0) és impulzusmomentuma (\mathbf{M}_0) adott, állandó érték (függetlenül a nemadditív mozgásállandók értékeitől), és $\varrho = 0$ minden más pontban. Nyilvánvaló, hogy az így definiált függvény automatikusan állandó bármely fázisgörbe mentén, azaz kielégíti a Liouville-tételt.

Ez a megfogalmazás egyébként nem teljesen pontos. Az

$$E(p, q) = E_0, \quad \mathbf{P}(p, q) = \mathbf{P}_0, \quad \mathbf{M}(p, q) = \mathbf{M}_0 \quad (4,3)$$

egyenletekkel definiált pontok valójában csak egy $2s-7$ dimenziós alteret alkotnak (míg a fázistér $2s$ dimenziós). Ezért az $\int \varrho dp dq$ integrál csak akkor nem nulla, ha a $\varrho(p, q)$ függvény végtelen a (4,3)-mal definiált pontokban. Egy zárt rendszer eloszlásfüggvényének pontos kifejezése tehát

$$\varrho = \text{const} \cdot \delta(E - E_0) \delta(\mathbf{P} - \mathbf{P}_0) \delta(\mathbf{M} - \mathbf{M}_0). \quad (4,4)$$

A δ -függvény⁷ jelenléte biztosítja, hogy ϱ eltűnik a fázistér minden olyan pontjában, amelyben az E, \mathbf{P} vagy \mathbf{M} mennyiségek bármelyike különbözik a megadott E_0, \mathbf{P}_0 vagy \mathbf{M}_0 értéktől. ϱ integrálja véges a fázistér bármely olyan térfogatelemére, amely a

⁷ A δ -függvény definícióját és tulajdonságait lásd például a III. 5. §-ban.

fent említett alternek legalább egy részét tartalmazza. A (4,4) eloszlást *mikrokanonikus* eloszlásnak⁸ nevezzük.

Zárt rendszer impulzusa és impulzusmomentuma a rendszer egészének mozgásával, homogén translációkkal és rotációkkal kapcsolatos. Ezért mondhatjuk, hogy egy megadott mozgást végző test statisztikus állapota csak az energiájától függ. Ezért az energiának a statisztikus fizikában alapvető jelentősége van.

A következő „fogás” segítségével lehetővé válik, hogy a továbbiakban eltekintsünk az impulzus és impulzusmomentum figyelembevételétől: képzeljünk el egy merev „dobozba” zárt rendszert, és használjuk azt a koordináta-rendszert, amelyben ez a „doboz” nyugalomban van. Ilyen körülmények között az impulzus és az impulzusmomentum általában már nem mozgásállandó, és az egyetlen additív mozgásállandó az energia; ugyanakkor a „doboz” jelenléte nem befolyásolja a rendszer kis részeinek (alrendszereknek) statisztikus tulajdonságait. Így az eloszlásfüggvény logaritmusára (4,2) helyett az egyszerűbb

$$\ln \varrho_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q) \quad (4,5)$$

kifejezés adódik, és a mikrokanonikus eloszlást a következő alakba írhatjuk:

$$\varrho = \text{const} \cdot \delta(E - E_0). \quad (4,6)$$

Eddig feltételeztük, hogy az egész zárt rendszer statisztikus egyensúlyban van, vagyis úgy tekintettük, hogy a megfigyelés ideje nagy a rendszer relaxációs idejéhez képest. A gyakorlatban azonban sokszor előfordul, hogy a rendszert a relaxációs idővel összemérhető vagy még rövidebb ideig vizsgáljuk. Nagy rendszerek esetében ez lehetséges, mivel a teljes egyensúly mellett léteznek az úgynevezett nemteljes (vagy részleges) egyensúly állapotai.

A probléma lényege abban áll, hogy a rendszer méretének növekedésével a relaxációs idő nő. Ennek következtében a rendszer különálló kis részeiben az egyensúly jóval gyorsabban kialakul, mint a különböző kis részek között. Ez azt jelenti, hogy a rendszer minden kis részét a hozzá tartozó (4,2) alakú eloszlásfüggvény írja le, de a β, γ, δ paraméterek értékei részről részre különbözőek. Ekkor azt mondjuk, hogy a rendszer *részleges egyensúlyban* van. Az idő múlásával a részleges egyensúly fokozatosan teljessé válik, mialatt mindegyik kis rész β, γ, δ paramétere – időben lassan változva – végül a zárt rendszer egészére ugyanaz lesz.

⁸ Még egyszer hangsúlyozzuk, hogy ez az eloszlás egy zárt rendszernek egyáltalán nem a valódi statisztikus eloszlása. Ha ezt valódinak fogadnánk el, az egyenértékű volna azzal az állítással, hogy egy zárt rendszer fázisgörbéje elegendően hosszú idő alatt a (4,3) egyenletekkel meghatározott alter bármelyik pontjához tetszőlegesen közel kerül. Ez az (*ergodhipotézis* néven ismert) állítás azonban általános esetben kétségtelenül nem áll fenn.

Gyakran találkozunk a nemteljes egyensúlynak a fentitől eltérő fajtáival is. Ezek nem azzal kapcsolatosak, hogy az egész rendszer és a rendszer kis részeinek relaxációs ideje között nagy a különbség, hanem azzal, hogy az egész rendszerben lezajló, különböző fajtájú folyamatok sebessége különböző. Jó példa erre néhány anyag keverékének részleges egyensúlya, ahol az összetevők kémiai kölcsönhatásban állnak egymással. A kémiai folyamatok viszonylag lassúak, ezért a molekulák mozgásával kapcsolatos egyensúly általában lényegesen hamarabb létrejön, mint a molekulák kölcsönös átalakulásával, azaz a keverék összetételével kapcsolatos egyensúly. Ez a tény lehetővé teszi, hogy egy keverék részleges egyensúlyát adott (valójában nem-egyensúlyi) kémiai összetétel mellett egyensúlynak tekinthessük.

A részleges egyensúlyok létezése lehetővé teszi, hogy bevezessük a rendszer *makroszkopikus állapotainak* fogalmát. Nevezetesen a mechanikai, mikroszkopikus leírásról (azaz a rendszerben levő összes részecske koordinátáinak és impulzusainak megadásától) eltérően a makroszkopikus leírás során a rendszer állapotát a fizikai mennyiségek átlagértékeivel adjuk meg; ezek valamilyen részleges egyensúlyt határoznak meg. Megadhatjuk például a rendszer elegendően kicsi, de még makroszkopikus részeit jellemző mennyiségek átlagértékeit, feltéve, hogy a kis részek saját egyensúlyi állapotaik valamelyikében vannak.

5. §. A statisztikus mátrix

Most áttérünk a kvantumstatisztika sajátosságainak tárgyalására. Mindenekelőtt megjegyezzük, hogy a makroszkopikus testek viselkedésének leírása tisztán mechanikai módszerekkel, a kvantummechanika alapján éppoly reménytelen feladat, mint a klasszikus esetben. Ilyen megközelítés esetén meg kellene oldanunk a Schrödinger-egyenletet a test összes részecskéjéből álló rendszerre. Ez a feladat talán „még reménytelenebb”, mint a klasszikus mozgásegyenletek megoldása. Még ha sikerülne is megtalálnunk a Schrödinger-egyenlet általános megoldását valamilyen esetben, teljesen lehetetlen lenne kiválasztani és felírni a feladat minden konkrét feltételének elegendő partikuláris megoldást, melyet a különböző kvantumszámok meghatározott értékeinek hatalmas száma jellemez. Ezenkívül, mint a későbbiekben látni fogjuk, a stacionárius állapotok fogalma makroszkopikus testre bizonyos értelemben irreálissá válik. Ez a tény alapvető jelentőségű a statisztikus fizikában.

Előzetesen elemezzünk néhány olyan sajátosságot, amely kvantummechanikai szempontból megkülönbözteti a makroszkopikus és a viszonylag kis számú részecskét tartalmazó testeket.

E sajátosságok visszavezethetők arra, hogy az energianívók sűrűsége a makroszkopikus test energiaspektrumában rendkívül nagy. Ez könnyen megérthető, ha észrevesszük, hogy a testben levő részecskék hatalmas száma következtében bármely adott energia számtalan módon „elosztható” a különböző részecskék között. E ténynek az energianívók nagy sűrűségével való kapcsolata különösen szembeötlő egy meghatározott térfogatba zárt, N nemkölcsönható részecskét tartalmazó „gázból” álló makroszkopikus test esetén. Ilyen rendszer energianívóit egyszerűen az egyes részecskék energiáinak összege adja, amelyek mindegyike diszkrét értékek végtelen sorozatán futhat végig.⁹ Nyilvánvaló, hogy ha ezen összeg N tagjának értékét az összes lehetséges módon választjuk meg, az energiaspektrum bármely számottevő méretű tartományába a rendszernek rengeteg energiaszintje esik, melyek így nagyon közel vannak egymáshoz.

Általánosan megmutatható [lásd (7,18)], hogy egy makroszkopikus test energiaspektrumának adott, véges intervallumában levő nívók száma a test részecskéinek számával exponenciálisan nő, a nívók közötti távolság pedig 10^{-N} alakba írható (ahol N a test részecskéi számával azonos nagyságrendű szám) akármilyen egységben, mert a különböző energiaegységek közötti különbség teljesen lényegtelen ilyen fantasztikusan kis szám esetében.¹⁰

A nívók rendkívüli sűrűségének következtében egy makroszkopikus test szigorúan véve, valójában sohasem lehet stacionárius állapotban. Először is nyilvánvaló, hogy a rendszer energiája minden esetben olyan mértékben „elkent”, mint amekkora a rendszer kölcsönhatási energiája a környezetével. Ez a kölcsönhatás azonban rendkívül nagy a nívók közötti távolsághoz viszonyítva, nemcsak kvázizárt alrendszerre, hanem olyan rendszerre is, amely minden más szempontból szigorúan zártnak tekinthető. A természetben nem létezik szigorúan zárt rendszer, amelynek kölcsönhatása bármely más testtel pontosan nulla; valójában minden megmaradó kölcsönhatás, még azok is, melyek olyan kicsik, hogy nem befolyásolják a rendszer más tulajdonságait, nagyon nagyok az energianívók közötti infinitezimálisan kis távolsághoz képest.

Ettől eltekintve is létezik azonban egy másik jelentős ok, aminek következtében a makroszkopikus test gyakorlatilag nem lehet stacionárius állapotban. Mint a kvan-

⁹ A különálló részecskék szomszédos energianívóinak a távolsága fordítottan arányos a részecske által elfoglalt térfogat L lineáris méretének négyzetével ($\sim \hbar^2/mL^2$, ahol m a részecske tömege, \hbar a kvantumállandó).

¹⁰ Megjegyezzük, hogy az ismertetett megfontolások az energiaspektrum alsó részére nem alkalmazhatók; előfordulhat, hogy egy makroszkopikus test első energianívóinak távolsága még a test méreteitől sem függ. Ez a tény azonban a további következtetéseink szempontjából nem lényeges, mivel egy makroszkopikus test első nívóinak a távolságai (egy részecskére vonatkoztatva) elhanyagolhatóan kicsik, és a szövegben említett nívósűrűség már az egy részecskére jutó energia egészen kis értékére megvalósul.

tummechanikából tudjuk, a kvantummechanikai rendszer állapota, melyet valamilyen hullámfüggvény ír le, a rendszer és egy olyan másik rendszer közötti kölcsönhatás valamilyen folyamatának eredményeként alakul ki, amelyet kielégítő pontossággal leírhatunk a klasszikus mechanika segítségével. Különleges tulajdonságokat figyelhetünk meg stacionárius állapot esetén. Itt különbséget kell tennünk a rendszer kölcsönhatás előtti E energiája és a kölcsönhatás eredményeként előálló állapot E' energiája között. Mint ismeretes (I. III. 44. §), az E és E' mennyiségek ΔE és $\Delta E'$ bizonytalanságai a kölcsönhatási folyamat Δt időtartamával vannak kapcsolatban:

$$|\Delta E' - \Delta E| \sim \frac{\hbar}{\Delta t}.$$

A ΔE és $\Delta E'$ bizonytalanságok általában azonos nagyságrendűek, és a további analízis azt mutatja, hogy a $\Delta E' \ll \Delta E$ eset nem érhető el. Ezért megállapíthatjuk, hogy $\Delta E' \sim \hbar/\Delta t$. De ahhoz, hogy az állapotot stacionáriusnak tekinthessük, a $\Delta E'$ bizonytalanságnak mindenesetre kicsinek kell lennie a szomszédos nfvók távolságához képest. Ez utóbbi azonban rendkívül kicsi, s így látható, hogy egy makroszkopikus test mérhetetlenül hosszú $\Delta t \sim \hbar/\Delta E'$ idő alatt kerülhet meghatározott állapotba. Más szavakkal, újból arra a következtetésre jutottunk, hogy makroszkopikus test szigorúan vett stacionárius állapotát lehetetlen megvalósítani.

Makroszkopikus test leírása hullámfüggvény segítségével általában nem lehetséges, mivel az ilyen test állapotáról összegyűjthető adatok tényleges mennyisége sokkal kisebb, mint amit a hullámfüggvény felépítése igényelne. Hasonló helyzettel találkozunk a klasszikus statisztikában: az a tény, hogy a test összes részecskéjére vonatkozó kezdeti feltételek figyelembevétele nem lehetséges, arra vezet, hogy lehetetlen a test viselkedésének mechanikai leírása. Az analógia valójában nem teljes, mivel a teljes kvantummechanikai leírás lehetetlenségének és a makroszkopikus testet leíró hullámfüggvény hiányának, ahogy azt láttuk, sokkal mélyebb okai lehetnek.

A rendszernek az adatok nem teljes rendszerén alapuló kvantummechanikai leírása, mint ismeretes, az úgynevezett *sűrűségmátrix* segítségével végezhető el (I. III. 14. §). A sűrűségmátrix ismeretében kiszámíthatjuk a rendszert jellemző bármely változó átlagértékét, valamint e mennyiségek különböző értékeinek valószínűségét. A leírás nem teljes volta itt abban nyilvánul meg, hogy a különböző mérések eredményei, melyek a sűrűségmátrix ismeretében valamilyen pontossággal meghatározhatók, nagyobb vagy tökéletes pontossággal megjósolhatók lennének a rendszerre vonatkozó adatok egy olyan teljes készletének ismeretében, amely elegendő a hullámfüggvény felépítéséhez.

Itt nem idézzük a koordináta-representációban felírt sűrűségmátrixra vonatkozó összes, jól ismert kvantummechanikai összefüggést, mivel ezt a representációt a statisztikus fizikában gyakorlatilag nem használjuk. Megmutatjuk azonban, hogy a

sűrűségmátrix hogyan vezethető be közvetlenül energiarepresentációban, amit a statisztikus alkalmazások igényelnek.

Tekintsünk valamilyen alrendszert; az alrendszer „stacionárius állapotainak” azokat az állapotokat nevezzük, melyeket úgy kapunk, hogy az alrendszernek a zárt rendszer szomszédos részeivel való valamennyi kölcsönhatását elhanyagoljuk. Jelöljük ezen állapotok normált hullámfüggvényeit $\psi_n(q)$ -val (az időtől függő tényező nélkül), ahol q az alrendszer koordinátáit, az n index pedig a stacionárius állapotokat meghatározó kvantumszámok összességét jelöli; az állapotok energiája legyen E_n .

Tételezzük fel, hogy egy adott időpillanatban az alrendszer valamilyen meghatározott ψ hullámfüggvényű állapotban van. Ezt a hullámfüggvényt kifejtethetjük a $\psi_n(q)$ függvények teljes rendszere szerint. A sort a következő alakba írjuk.

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n. \quad (5,1)$$

Ebben az állapotban egy tetszőleges f mennyiség átlagértéke, mint ismeretes, kiszámítható a c_n együtthatók segítségével az

$$\bar{f} = \sum_{nm} c_n^* c_m f_{nm} \quad (5,2)$$

képlet alapján, ahol

$$f_{nm} = \int \psi_n^* f \psi_m dq \quad (5,3)$$

az f mennyiség mátrixelemei (f az f mennyiségnek megfelelő operátor).

A teljes leírásról az alrendszer nemteljes kvantummechanikai leírásra való átmenet bizonyos értelemben az alrendszer különböző ψ -állapotaira vonatkozó átlagolásnak tekinthető. Ilyen átlagolás eredményeként a $c_n^* c_m$ szorzatok valamilyen w_{nm} mennyiségek kettős sorozatába mennek át (két index változik), amelyek már nem állíthatók elő két, „egyindexes” sorozatot alkotó mennyiség szorzataként. Egy f mennyiség átlagértékét most az

$$\bar{f} = \sum_{nm} w_{nm} f_{nm} \quad (5,4)$$

kifejezés adja. A w_{nm} (általában időtől függő) mennyiségek összessége alkotja a sűrűségmátrixot energiarepresentációban; ezt a statisztikus fizikában *statisztikus mátrixnak* nevezzük.¹¹

¹¹ Itt energiarepresentációról beszélünk, mivel a statisztikus fizikában általában éppen ebben dolgozunk. Eddig azonban még sehol sem használtuk ki azt, hogy a ψ_n -ek stacionárius állapotok hullámfüggvényei. Ezért nyilvánvaló, hogy a sűrűségmátrixot ugyanígy definiálhatjuk hullámfüggvények bármely teljes rendszerének a segítségével.

Megjegyezzük továbbá, hogy a sűrűség szokásos $\rho(q, q')$ koordinátamátrixát (I. III. 14. §) a w_{nm} mátrixszal a következő képlet alapján fejezhetjük ki:

$$\rho(q, q') = \sum_{nm} w_{nm} \psi_n^*(q') \psi_m(q).$$

Ha a w_{mn} mennyiségeket valamilyen \hat{w} statisztikus operátor mátrixelemeinek tekintjük, akkor a $\sum_n w_{mn} f_{nm}$ összeg a $\hat{w}f$ operátorszorzat mátrixának egy diagonális eleme, az f átlagértéket pedig ennek az operátornak a nyoma (spurja, a diagonális elemek összege) adja.

$$\bar{f} = \sum_n (\hat{w}f)_{nn} = \text{Sp} (\hat{w}f). \quad (5,5)$$

Az ilyen leírás előnye, hogy a számításokat a hullámfüggvények tetszőleges teljes, ortonormált rendszerének felhasználásával elvégezhetjük: mint ismeretes, egy operátor nyoma független a mátrixelemeket definiáló függvényrendszer választásától (I. III. 12. §).

A c_n együtthatókat tartalmazó más kvantummechanikai kifejezések hasonló módon átalakíthatók úgy, hogy a $c_n^* c_m$ szorzatokat a w_{mn} „átlagértékekkel” helyettesítjük:

$$c_n^* c_m \rightarrow w_{mn}.$$

Így annak a valószínűségét, hogy az alrendszer az n -edik állapotban van, $c_n^* c_n$ négyzete helyett a sűrűségmátrix megfelelő w_{nn} diagonális eleme adja. Nyilvánvaló, hogy ezek az elemek, amelyeket w_n -nel jelölünk, mindig pozitívak:

$$w_n = w_{nn} > 0, \quad (5,6)$$

és kielégítik a

$$\text{Sp} \hat{w} = \sum_n w_n = 1 \quad (5,7)$$

normálási feltételt (ami a $\sum_n |c_n|^2 = 1$ feltételnek felel meg).

Hangsúlyozzuk, hogy a különböző ψ -állapotokon végzett átlagolásról, melyet a teljes és nemteljes kvantummechanikai leírás közti átmenet megvilágítása céljából vezettünk be, csak nagyon korlátozott értelemben beszélhetünk. Különösen helytelen volna például feltételezni, hogy a sűrűségmátrix segítségével való leírás annak felel meg, hogy az alrendszer a különböző ψ -állapotok mindegyikében meghatározott valószínűséggel található, és hogy az átlagolás ezen valószínűségek szerint történik. Ez a feltételezés ellentmondana a kvantummechanika alapelveinek.

Egy kvantummechanikai rendszer hullámfüggvényekkel leírt állapotait *tiszta állapotoknak* is szokták nevezni, megkülönböztetve azokat a *kevert állapotoktól*, amelyeket a sűrűségmátrix ír le. Óvakodni kell azonban a kevert állapotok fenti értelemben vett helytelen értelmezésétől.

Az (5,4)-ben a statisztikus mátrix segítségével definiált átlagolás kettős természetű. Ez az eljárás egyrészt egy olyan átlagolást foglal magába, amely a kvantummechanikai leírásnak – még a legteljesebb leírásnak is – a valószínűségi természetével

kapcsolatos, másrészt a statisztikus átlagolást, amit a megfigyelt objektum nemteljes ismerete tesz szükségessé. A tiszta állapotoknál csak az első típusú átlagolás lép fel, a statisztikus fizikában viszont mindig jelen van mindkét fajtájú átlagolás. Figyelembe kell azonban venni, hogy ezek az átlagolások nem választhatók el egymástól; az átlagolást egyidejűleg végezzük, és az eljárás nem fogható fel egy tisztán kvantummechanikai és egy tisztán statisztikus átlagolás egymást követő alkalmazásának eredményeként.

A kvantumstatisztikában a statisztikus mátrix játssza azt a szerepet, amit az eloszlásfüggvény a klasszikus statisztikában. Minden, amit az előző szakaszokban mondtunk a klasszikus statisztika jóslásainak kvázideterminisztikus jellegéről, teljes mértékben átvihető a kvantumstatisztikára is. A 2. §-ban megmutattuk, hogy az additív fizikai mennyiségek relatív ingadozása (a részecskék számának növelésével) nullához tart; a bizonyítás során nem használtunk fel semmi olyat, ami csak a klasszikus mechanika sajátja, és ezért alkalmazható a kvantumos esetben is. Így továbbra is igaz, hogy a makroszkopikus mennyiségek közelítőleg egyenlőek maradnak az átlagértékükkel.

A klasszikus statisztikában a $\varrho(p, q)$ eloszlásfüggvény közvetlenül megadja a testet alkotó részecskék koordinátái és impulzusai különböző értékeinek valószínűségeloszlását. A kvantumstatisztikában ez nincs így: a w_n mennyiségek közvetlenül csak annak a valószínűségét adják meg, hogy a testet egyik vagy másik kvantumállapotban találjuk anélkül, hogy a részecskék koordinátáira és impulzusaira utalnának.

A kvantummechanika sajátos természetének következtében a rá épülő statisztikában csak külön-külön határozhatjuk meg a koordináták és az impulzusok valószínűségeloszlását, mivel egy részecske koordinátái és impulzusai egyszerre nem vehetnek fel meghatározott értékeket. A keresett valószínűségeloszlásoknak figyelembe kell venni mind a statisztikus, mind a kvantummechanikai leírásból eredő bizonytalanságokat. Ezen eloszlások meghatározása érdekében megint a fentiekben alkalmazott módszert használjuk. Mindenekelőtt feltételezzük, hogy a test tiszta kvantummechanikai állapotban van, melynek hullámfüggvénye (5,1) alakú. A koordináták valószínűségeloszlását a hullámfüggvény abszolút értékének négyzete határozza meg.

$$|\psi|^2 = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \psi_n^* \psi_m,$$

így annak valószínűsége, hogy a koordináták értékei a $dq = dq_1 dq_2 \dots dq_s$ intervallumba esnek: $dw_q = |\psi|^2 dq$. Kevert állapotba való átmenetet úgy érünk el, hogy a $c_n^* c_m$ szorzatokat a statisztikus mátrix w_{mn} elemeivel helyettesítjük. Ennek eredményeként $|\psi|^2$ a következő összegbe megy át:

$$\sum_n \sum_m w_{mn} \psi_n^* \psi_m.$$

A mátrixelemek definíciójából azonban az következik, hogy

$$\sum_m w_{mn} \psi_m = \hat{w} \psi_n,$$

ezért

$$\sum_n \sum_m w_{mn} \psi_n^* \psi_m = \sum_n \psi_n^* \hat{w} \psi_n.$$

Így a koordináták valószínűségeinek eloszlására a következő képletet kaptuk:

$$dw_q = \sum_n \psi_n^* \hat{w} \psi_n \cdot dq. \quad (5,8)$$

A kifejezés fenti alakjában ψ_n -ek helyére normált hullámfüggvények bármely teljes rendszerét beírhatjuk.

Meghatározhatjuk továbbá az impulzusok valószínűségeloszlását is. Azok a kvantumállapotok, amelyekben minden impulzus értéke meghatározott, az összes részecske szabad mozgásának felelnek meg. Jelöljük ezeknek az állapotoknak a hullámfüggvényeit $\psi_p(q)$ -val, ahol a p index a lehetséges impulzusértékek összességét jelöli. Mint tudjuk, a sűrűségmátrix diagonális elemei adják annak a valószínűségét, hogy a rendszert a megfelelő állapotban találjuk. Ezért ha a sűrűségmátrixot a ψ_p függvények rendszere segítségével határozzuk meg, az impulzusok keresett valószínűségeloszlását a következő kifejezés adja:¹²

$$dw_p = w_{pp} dp = dp \cdot \int \psi_p^* \hat{w} \psi_p dq, \quad (5,9)$$

ahol $dp = dp_1 dp_2 \dots dp_s$.

Érdekes megjegyezni, hogy mind a koordináták, mind az impulzusok eloszlását ugyanazon

$$I(q, p) = \psi_p^*(q) \hat{w} \psi_p(q) \quad (5,10)$$

függvény integrálja segítségével kaphatjuk meg, q szerint integrálva, visszakapjuk az (5,9) impulzuseloszlást. A p szerinti integrálást elvégezve,

$$dw_q = dq \cdot \int \psi_p^*(q) \hat{w} \psi_p(q) dp \quad (5,11)$$

adódik, az (5,8) általános alaknak megfelelően. Megjegyezzük továbbá, hogy az (5,10) függvény kifejezhető a $\varrho(q, q')$ koordinátareprezentációban felírt sűrűségmátrix (I. 11. l. ábj.) segítségével:

$$I(q, p) = \psi_p^*(q) \int \varrho(q, q') \psi_p(q') dq'. \quad (5,12)$$

¹² A $\psi_p(q)$ függvények síkhullámok a rendszer konfigurációs terében; ezekről feltételezzük, hogy az impulzusoktól függő δ -függvényekre normáltak.

Hangsúlyozzuk azonban, hogy ez semmiképpen sem jelenti azt, hogy az $I(q, p)$ függvény a koordináták és az impulzusok egyidejű valószínűségeloszlásának tekinthető; nem beszélve arról, hogy egy ilyen nézőpont általában ellentmondana a kvantummechanika alapelveinek, mivel az (5,10) kifejezés komplex.¹³

6. §. Statisztikus eloszlás a kvantumstatisztikában

A kvantummechanikában is bebizonyítható a 3.§-ban a klasszikus mechanika alapján levezetett Liouville-tétel megfelelője.

Ennek érdekében először levezetjük a tetszőleges (zárt) rendszer statisztikus mátrixának időderiváltját meghatározó kvantummechanikai egyenletet.¹⁴ Az előző szakaszban alkalmazott eljárást követve, először feltételezzük, hogy a rendszer tiszta állapotban van, amelynek hullámfüggvénye az (5,1) sor alakjában állítható elő. Mivel a rendszer zárt, hullámfüggvénye ugyanolyan alakú marad bármely későbbi időpillanatban, csak a c_n együtthatók függenek az időtől $\exp(-iE_n t/\hbar)$ alakban. Ezért

$$\frac{\partial}{\partial t} c_n^* c_m = \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) c_n^* c_m.$$

¹³ Mivel $I(q, p)$ -nek nincs közvetlen fizikai jelentése, természetes, hogy a fenti tulajdonságú függvény meghatározása nem egyértelmű. Így a q és p szerinti eloszlások ugyanúgy megkaphatók az

$$I_w(q, p) = \int_{-\infty}^{\infty} \varrho\left(q + \frac{\xi}{2}, q - \frac{\xi}{2}\right) \psi_p^*\left(q + \frac{\xi}{2}\right) \psi_p\left(q - \frac{\xi}{2}\right) d\xi \quad (5,10a)$$

függvényből is, ahol ξ -vel a ξ_1, \dots, ξ_s segédváltozókat jelöltük, és $d\xi = d\xi_1, \dots, d\xi_s$ (*E. Wigner* 1932). Valóban,

$$\int \psi_p^*\left(q + \frac{\xi}{2}\right) \psi_p\left(q - \frac{\xi}{2}\right) dp = \delta\left(q + \frac{\xi}{2} - q + \frac{\xi}{2}\right) = \delta(\xi),$$

ezért $\int I_w dp = \varrho(q, q)$. Az $\int I_w dq$ integrál pedig a $q + \xi/2 \rightarrow q, q - \xi/2 \rightarrow q'$ helyettesítések után átmeny az $\int I dq$ integrálba. Az $I(q, p)$ függvénnyel ellentétben $I_w(q, p)$ valós [amiről könnyen meggyőződhetünk, ha figyelembe vesszük, hogy a $\varrho(q, q')$ mátrix hermitikus], de általában nem mindenütt pozitív.

¹⁴ Az előző szakaszban alrendszer sűrűségmátrixáról beszéltünk, tekintettel annak alapvető statisztikus fizikai alkalmazásaira. A sűrűségmátrix természetesen kevert állapotban levő zárt rendszer leírására is alkalmas.

A kevert állapotok általános esetében úgy térhetünk át a statisztikus mátrixra, hogy a $c_n^* c_m$ szorzatokat w_{mn} -nel helyettesítjük. Ezzel megkapjuk a keresett egyenletet:

$$\dot{w}_{mn} = \frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) w_{mn}. \quad (6,1)$$

Ezt az egyenletet általános operátoralakba írhatjuk, észrevéve, hogy

$$(E_n - E_m) w_{mn} = \sum_l (w_{ml} H_{ln} - H_{ml} w_{ln}),$$

ahol H_{mn} a rendszer \hat{H} Hamilton-operátorának mátrixeleme. Az általunk használt energiareprezentációban \hat{H} diagonális, így

$$\dot{\hat{w}} = \frac{i}{\hbar} (\hat{w} \hat{H} - \hat{H} \hat{w}). \quad (6,2)$$

(Megjegyezzük, hogy ez a kifejezés előjelben különbözik attól a szokásos kvantummechanikai kifejezéstől, amit egy mennyiség időderiváltját leíró operátorra kaphatunk.)

Látjuk, hogy a derivált akkor tűnik el, ha a \hat{w} operátor felcserélhető a rendszer Hamilton-operátorával. Ez az eredmény a Liouville-tétel kvantummechanikai megfelelője: a klasszikus fizikában az eloszlásfüggvény stacionaritásának megkövetelése arra vezet, hogy w mozgásállandó: a kvantummechanikában az a tény, hogy valamely mennyiség operátora felcserélhető a Hamilton-operátorral, éppen a vizsgált mennyiség megmaradását fejezi ki.

Az általunk használt energiareprezentációban a stacionaritás feltétele nagyon egyszerűen megfogalmazható: mint (6,1)-ből látjuk, a w_{mn} mátrixnak diagonálisnak kell lennie, ami ismét egy mennyiség kvantummechanikai megmaradását fejezi ki a szokásos mátrixalakban (egy megmaradó mennyiség mátrixa a Hamilton-operátorral egyidejűleg diagonalizálható).

Ahogy azt a 3.§-ban tettük, most is alkalmazhatjuk eredményeinket kvázizárt alrendszerekre, olyan időintervallumokra szorítkozva, amelyekben azok zárt rendszerként viselkednek. Mínt hogy az alrendszerek statisztikus eloszlásainak (esetünkben a statisztikus mátrixoknak) — a statisztikus egyensúly definíciója szerint — stacionáriusnak kell lenniük, levonhatjuk azt a következtetést, hogy minden alrendszer w_{mn} mátrixa diagonális.¹⁵ Így a statisztikus eloszlás meghatározásának problémája

¹⁵ Mivel ez az állítás az alrendszerek egymás közötti kölcsönhatásának elhanyagolásával kapcsolatos, pontosabban azt mondhatjuk, hogy a w_{mn} nemdiagonális mátrixelemek nullához tartanak, ha ezeknek a kölcsönhatásoknak a viszonylagos szerepe csökken, azaz ha az alrendszerekben levő részecskék száma nő.

a $w_n = w_{nn}$ valószínűségek kiszámítására redukálódott, amelyek a kvantumstatistikában az „eloszlásfüggvénynek” felelnek meg. Egy tetszőleges mennyiség átlagértékére kapott (5,4) kifejezés így egyszerűen

$$\bar{f} = \sum w_n f_n. \quad (6,3)$$

alakú, amely most csak az f_{nn} diagonális mátrixelemeket tartalmazza.

Továbbá, tekintetbe véve, hogy w szükségképpen kvantummechanikai mozgásállandó, és felhasználva, hogy az alrendszerek kvázizártak, (4,5) levezetéséhez hasonlóan kapjuk, hogy az alrendszerek eloszlásfüggvényeinek logaritmus

$$\ln w_n^{(a)} = \alpha^{(a)} + \beta E_n^{(a)} \quad (6,4)$$

alakú (az a index az alrendszereket különbözteti meg). Így a w_n valószínűség kifejezhető csupán az energianívó értékének segítségével: $w_n = w(E_n)$.

Végül, az additív mozgásállandóknak (különösen az energiának) egy zárt rendszer statisztikus tulajdonságai meghatározásában játszott szerepére vonatkozó, a 4.§-ban levont következtetések most is érvényesek. Ez ismét lehetővé teszi, hogy zárt rendszerre egyszerű eloszlásfüggvényt adjunk meg, amely alkalmas a rendszer statisztikus tulajdonságainak a leírására, bár (éppúgy, mint a klasszikus esetben), egyáltalán nem egyezik meg a valódi eloszlásfüggvénnyel.

Ennek a „kvantum-mikrokanonikus eloszlásnak” a matematikai megfogalmazására a következő „fogást” alkalmazzuk. A makroszkopikus testek energiaspektrumának „majdnem folytonos” jellegét figyelembe véve, bevezetjük a zárt rendszer egy meghatározott infinitezimális energiaintervallumba eső kvantumállapotai számának fogalmát.¹⁶ Ez a szám ($d\Gamma$ -val jelöljük) hasonló szerepet játszik itt, mint a fázistér $dp dq$ térfogateleme a klasszikus esetben.

Ha a zárt rendszert olyan alrendszerekből felépítettnek tekintjük, amelyek kölcsönhatása elhanyagolható, látjuk, hogy a rendszer egészének mindegyik állapota meghatározható az alrendszerek állapotának megadásával, a $d\Gamma$ szám pedig az alrendszerek kvantumállapotai $d\Gamma_a$ számának szorzata.

$$d\Gamma = \prod_a d\Gamma_a \quad (6,5)$$

(az alrendszerek energiáinak összege az egész rendszer energiájának megadott intervallumába esik).

¹⁶ Emlékeztetünk arra, hogy megállapodásunk értelmében (4.§) az egész rendszer impulzusának és impulzusmomentumának vizsgálatától teljes mértékben eltekintünk; ez megengedett, ha a rendszert merev „dobozba” zárjuk, és olyan koordináta-rendszerben vizsgáljuk, amelyben a doboz nyugalomban van.

Most már kifejezhetjük a mikrokanonikus eloszlást a (4,6) klasszikus kifejezéshez hasonló alakban: annak dw valószínűsége, hogy a rendszer a $d\Gamma$ állapotok valamelyikében van,

$$dw = \text{const} \cdot \delta(E - E_0) \prod_a d\Gamma_a. \quad (6,6)$$

7. §. Az entrópia

Tegyük fel, hogy egy zárt rendszert relaxációs idejéhez viszonyítva hosszú időn keresztül figyelünk meg; ez azt jelenti, hogy a rendszer teljes statisztikus egyensúlyban van.

Az alábbi megfontolásokat először a kvantumstatisztika esetében végezzük el. A rendszert nagyszámú makroszkopikus részre (alrendszerre) osztjuk fel, és ezek közül egyet vizsgálunk. Legyen w_n ennek az alrendszernek az eloszlásfüggvénye. Az egyszerűség kedvéért w_n -ből (és más mennyiségekből) elhagyjuk az alrendszert megkülönböztető indexet. A w_n függvény segítségével többek között kiszámíthatjuk az alrendszer E energiája különböző értékeinek valószínűségeloszlását. Láttuk, hogy w_n kifejezhető egyedül az energia függvényeként: $w_n = w(E_n)$ [lásd (6,4)]. Annak a $W(E) dE$ valószínűségét, hogy az alrendszer energiája E és $E + dE$ között fekszik, úgy kaphatjuk meg, hogy a $w(E)$ mennyiséget megszorozzuk azoknak a kvantumállapotoknak a számával, amelyek energiája ebben az intervallumban fekszik; itt felhasználtuk az energiaspektrum „elkentségének” az előző szakasz végén bevezetett fogalmát. Jelöljük $\Gamma(E)$ -vel azon kvantumállapotok számát, amelyek energiája kisebb vagy egyenlő E -vel; ekkor az E és $E + dE$ közötti energiaállapotok száma a következő alakba írható:

$$\frac{d\Gamma(E)}{dE} dE,$$

és az energia szerinti valószínűségeloszlás:

$$W(E) = \frac{d\Gamma(E)}{dE} w(E). \quad (7,1)$$

Az

$$\int W(E) dE = 1$$

normálási feltétel geometriailag azt jelenti, hogy a $W = W(E)$ görbe alatti terület egységnyi.

Az 1. § általános következtetései szerint a $W(E)$ függvénynek $E = \bar{E}$ -nél rendkívül éles maximuma van, és csak e pont közvetlen szomszédságában különbözik lényegesen nullától. Bevezethetjük a $W = W(E)$ görbe ΔE „szélességét”, amit annak a téglalapnak a szélességével definiálhatunk, amelynek magassága megegyezik a $W(E)$ függvény maximumnál felvett értékével, területe pedig egységnyi:

$$W(\bar{E}) \Delta E = 1. \quad (7,2)$$

A (7,1) összefüggés felhasználásával ezt a feltételt a

$$w(\bar{E}) \Delta \Gamma = 1 \quad (7,3)$$

alakba írhatjuk át, ahol

$$\Delta \Gamma = \frac{d\Gamma(E)}{dE} \Delta E \quad (7,4)$$

azoknak a kvantumállapotoknak a száma, amelyek energiája a ΔE tartományba esik. Az így definiált $\Delta \Gamma$ mennyiség az alrendszer makroszkopikus állapota mikroszkopikus állapotai szerinti „elkentségének” mértékére jellemző. A ΔE intervallum ugyanolyan nagyságrendű, mint az alrendszer energiájának átlagos fluktuációja.

A fent bevezetett definíciók közvetlen átvihetők a klasszikus statisztikára, csak a $w(E)$ függvény helyett a ϱ eloszlásfüggvényről kell beszélnünk, $\Delta \Gamma$ helyett pedig a fázistérnek a

$$\varrho(E) \Delta p \Delta q = 1 \quad (7,5)$$

kifejezéssel definiált térfogatáról. A $\Delta p \Delta q$ fázistérfogat $\Delta \Gamma$ -hoz hasonlóan a fázistér azon tartományának a méreteit jellemzi, amelyben az adott alrendszer az idő túlnyomó részében található.

Nem nehéz kapcsolatot találni $\Delta \Gamma$ és $\Delta p \Delta q$ között, ha a klasszikus elméletet a kvantumelmélet határesetének tekintjük. Mint ismeretes (I. III. 48. §), a kváziklasszikus esetben meghatározott összefüggés állítható fel a fázistér valamely térfogata és a „hozzá tartozó” kvantumállapotok száma között; nevezetesen, azt mondhatjuk, hogy minden kvantumállapothoz a fázistérben egy $(2\pi\hbar)^s$ térfogatú cella tartozik (s a rendszer szabadsági fokainak száma). Ezért nyilvánvaló, hogy a kváziklasszikus esetben az állapotok $\Delta \Gamma$ számát a

$$\Delta \Gamma = \frac{\Delta p \Delta q}{(2\pi\hbar)^s} \quad (7,6)$$

alakba írhatjuk, ahol s az adott alrendszer szabadsági fokainak száma. Ez a kereset összefüggés $\Delta \Gamma$ és $\Delta p \Delta q$ között.

A ΔI mennyiséget az alrendszer makroállapota *statisztikus súlyának* nevezzük, a logaritmusát pedig

$$S = \ln \Delta I \quad (7,7)$$

az alrendszer *entrópiájának*. A klasszikus esetben az entrópiát hasonlóan definiáljuk az

$$S = \ln \frac{\Delta p \Delta q}{(2\pi\hbar)^s} \quad (7,8)$$

kifejezés segítségével. Az így definiált entrópia, mint maga a statisztikus súly, dimenziótlan mennyiség. Mivel az állapotok száma sohasem lehet egynél kisebb, az entrópia nem lehet negatív. Az entrópia a statisztikus fizika egyik legfontosabb fogalma.

Meg kell jegyezni, hogy tisztán a klasszikus statisztika alapján nem lehet bevezetni egy olyan fogalmat, mint a „mikroszkopikus állapotok száma”, és kénytelenek lennénk a statisztikus súlyt egyszerűen a $\Delta p \Delta q$ mennyiséggel definiálni. De ez a mennyiség, mint bármely fázisérfoogat, s darab impulzus és ugyanennyi koordináta szorzata, azaz hatás az s -edik hatványon dimenziójú: $(\text{erg } s)^2$. Így az $\ln \Delta p \Delta q$ -val definiált entrópia szokatlan, hatás logaritmusá dimenziójú lenne. Ez azt jelenti, hogy a hatás egységeinek változtatásával az entrópia additív állandóval változna: ha a hatás egységét a -szorosára változtatjuk, $\Delta p \Delta q$ -ból $a^s \Delta p \Delta q$, $\ln \Delta p \Delta q$ -ból pedig $\ln \Delta p \Delta q + s \ln a$ lesz. Ezért a tisztán klasszikus statisztikában az entrópia csak az egységek választásától függő additív állandó erejéig meghatározott. Csak az entrópiák különbségei, azaz valamilyen folyamatban bekövetkező entrópiaváltozások egyértelműen meghatározott mennyiségek, melyek nem függenek az egységek választásától.

Ezzel kapcsolatos a \hbar kvantumállandó megjelenése a klasszikus statisztikában definiált entrópia (7,8) kifejezésében. Csak a diszkrét kvantumállapotok számának fogalma kapcsolódik szükségszerűen ahhoz, hogy a kvantumállandó nullától különbözik, ami lehetővé teszi számunkra egy dimenziótlan statisztikus súly bevezetését, és így az entrópiának mint egy értelműen meghatározott mennyiségnek a definiálását.

Írjuk az entrópia definícióját másik alakba úgy, hogy közvetlenül az eloszlásfüggvénnyel fejezzük ki. (6,4)-nek megfelelően a rendszer eloszlásfüggvényének logaritmusá a következő alakú:

$$\ln w(E_n) = \alpha + \beta E_n.$$

Mivel ez a kifejezés E_n -ben lineáris, az

$$\ln w(E) = \alpha + \beta E$$

mennyiség kifejezhető az $\langle \ln w(E_n) \rangle$ átlagértékkel; ezért az $S = \ln \Delta I = -\ln w(E)$ entrópiát [(7,3) szerint] az

$$S = -\langle \ln w(E_n) \rangle \quad (7,9)$$

alakba írhatjuk, tehát az entrópiát úgy definiálhatjuk, mint az alrendszer eloszlásfüggvénye logaritmusának átlagértékét (negatív előjellel). Az átlagérték értelmezése szerint

$$S = -\sum_n w_n \ln w_n; \quad (7,10)$$

ezt a kifejezést általános operátoralakba írhatjuk, ami független a hullámfüggvények azon rendszerének választásától, amelynek segítségével a statisztikus mátrix elemeit kiszámítottuk:¹⁷

$$S = -\text{Sp}(\hat{w} \ln \hat{w}). \quad (7,11)$$

Hasonlóan, a klasszikus statisztikában az entrópia definíciójára azt kapjuk, hogy

$$S = -\langle \ln [(2\pi\hbar)^s \varrho] \rangle = -\int \varrho \ln [(2\pi\hbar)^s \varrho] dp dq. \quad (7,12)$$

Visszatérve most a zárt rendszerre mint egészre, legyen $\Delta I_1, \Delta I_2, \dots$ e rendszer különböző alrendszereinek statisztikus súlya. Ha az alrendszerek mindegyike a ΔI_a kvantumállapotok egyikében lehet, akkor ennek nyilvánvalóan az egész rendszer

$$\Delta I = \prod_a \Delta I_a \quad (7,13)$$

számú különböző állapota felel meg. Ezt a mennyiséget nevezzük a zárt rendszer statisztikus súlyának, a logaritmusát pedig az entrópiájának. Világos, hogy

$$S = \sum_a S_a, \quad (7,14)$$

vagyis az így definiált entrópia additív mennyiség: az összetett rendszer entrópiája egyenlő részei entrópiáinak összegével.

Azért, hogy világosan megértsük az entrópia definiálásának ezt a módszerét, szem előtt kell tartani a következő tény. Teljes statisztikus egyensúlyban levő zárt rendszer (melynek teljes energiáját E_0 -val jelöljük) entrópiáját közvetlenül is definiálhatnánk anélkül, hogy a rendszert alrendszerekre bontanánk. E célból képzeljük el, hogy a vizsgált rendszer a valóságban kis része valamilyen nagyon nagy elképzelt rendszernek (amit ebben a vonatkozásban *termosztátnak* vagy *hőtartálynak* nevezünk). A hőtartályról feltételezzük, hogy teljes statisztikus egyensúlyban van, méghozzá úgy, hogy a rendszerünk (amely rendszer most a hőtartály nem zárt alrendszere) átlagenergiája éppen megegyezik az energia valódi E_0 értékével. Ekkor rendszerünkre formálisan ugyanolyan alakú eloszlásfüggvényt írhatunk fel, mint bármelyik alrendszerére, és

¹⁷ Az $\ln \hat{w}$ operátort az általános szabályoknak megfelelően olyan operátornak kell tekintenünk, amelynek sajátértékei egyenlők a \hat{w} operátor sajátértékeinek logaritmusával, sajátfüggvényei pedig megegyeznek ez utóbbi operátor megfelelő sajátfüggvényeivel.

ezen eloszlás segítségével definiálhatjuk a $\Delta I'$ statisztikus súlyt, ezzel pedig az entrópiát, közvetlenül az alrendszerre használt (7,3)–(7,12) képletekből. Nyilvánvaló, hogy a hőtartály jelenléte általában nem befolyásolja rendszerünk különálló kis részeinek (alrendszereinek) statisztikus tulajdonságait; ezek ui. különben sem zártak, és statisztikus egyensúlyban vannak a rendszer többi részével. Ezért a hőtartály jelenléte nem változtatja meg e részek ΔI_a statisztikus súlyait, és az előbb említett módon meghatározott statisztikus súly egybeesik a (7,13) szorzattal definiálttal.

Mind ez ideig feltételeztük, hogy a zárt rendszer a teljes statisztikus egyensúlyban van. Most a korábban bevezetett definícióinkat általánosítjuk olyan rendszerekre, amelyek tetszőleges makroszkopikus állapotokban (részleges egyensúlyokban) vannak.

Tételezzük fel, hogy a rendszer valamilyen részleges egyensúlyban van, és olyan Δt időtartamokon keresztül vizsgáljuk, melyek kicsik a teljes egyensúly relaxációs idejéhez képest. Ekkor az entrópiát a következő módon definiáljuk. Képzeltben osszuk fel a rendszert olyan kis részekre, amelyeknek saját relaxációs ideje Δt -hez képest kicsi (emlékezzünk arra, hogy a relaxációs idők általában kisebbek lesznek, ha a rendszer méretei csökkennek). Ezek az alrendszerek Δt ideig valamilyen részleges egyensúlyi állapotban vannak, amelyet meghatározott eloszlásfüggvény ír le. Ezekre alkalmazhatjuk a ΔI_a statisztikus súlyok előző definícióját, és kiszámíthatjuk entrópiájukat. A teljes rendszer ΔI statisztikus súlyát a (7,13) szorzat határozza meg, az S entrópiát pedig az S_a entrópiák összege adja.

Hangsúlyoznunk kell azonban, hogy nemegyensúlyi állapotban levő rendszer entrópiáját, amelyet (a fenti feltételeknek eleget tevő) részei entrópiáinak összegeként definiálunk, most nem számíthatjuk ki a hőtartály fogalmának segítségével anélkül, hogy a rendszert részekre bontanánk. Ez a definíció ugyanakkor teljesen egyértelmű: az alrendszerek további, még kisebb részekre való felosztása nem változtatja meg az entrópia értékét, mivel minden alrendszer már saját „teljes” egyensúlyi állapotában van.

Különös figyelmet kell fordítani az idő szerepére az entrópia meghatározásában. Az entrópia olyan mennyiség, amely a test átlagos tulajdonságait határozza meg valamilyen nullától különböző Δt időintervallumban. Ha Δt adott, S meghatározása céljából a testet gondolatban olyan kis részekre kell felosztani, melyeknek saját relaxációs ideje kicsi Δt -hez viszonyítva. Mivel ugyanakkor e részeknek makroszkopikusnak kell lenniük, nyilvánvaló, hogy az entrópia fogalma túl rövid Δt időtartamokra elveszti értelmét; így például nem beszélhetünk az entrópia pillanatnyi értékéről.

Miután megadtuk az entrópia teljes definícióját, vizsgáljuk most meg e mennyiség legfontosabb tulajdonságait és alapvető fizikai jelentését. Ennek érdekében a mikrokanonikus eloszlást használjuk, aminek megfelelően a zárt rendszer statisztikus tulajdonságainak leírására alkalmas eloszlásfüggvény (6,6) alakú:

$$dw = \text{const} \cdot \delta(E - E_0) \cdot \prod_a d\Gamma_a.$$

A $d\Gamma_a$ mennyiség a $\Gamma_a(E_a)$ függvény differenciáljaként értelmezhető. $\Gamma_a(E_a)$ megadja az alrendszer azon kvantumállapotainak a számát, amelyeknek energiája kisebb vagy egyenlő E_a -val; így dw -t átírhatjuk a

$$dw = \text{const} \cdot \delta(E - E_0) \prod_a \frac{d\Gamma_a}{dE_a} dE_a \quad (7,15)$$

alakba. A ΔI_a statisztikus súly definíció szerint az alrendszer E_a átlagenergiájának a függvénye, és ugyanez igaz az entrópiára is: $S_a = S_a(\bar{E}_a)$. A ΔI_a és az S_a mennyiséget formálisan az E_a energia tényleges értékei függvényének tekinthetjük (ugyanolyan alakú függvényeknek, mint ahogy azok a valóságban E_a -tól függenek). Ekkor (7,15)-ben a $d\Gamma_a(E_a)/dE_a$ deriváltat a $\Delta I_a/\Delta E_a$ hányadossal helyettesíthetjük, ahol ΔI_a a fenti értelemben E_a függvénye, és ΔE_a a ΔI_a -nak megfelelő energiaintervallum (szintén E_a függvénye). Végül ΔI_a -t $\exp[S_a(E_a)]$ -val helyettesítve azt kapjuk, hogy

$$dw = \text{const} \cdot \delta(E - E_0) e^S \prod_a \frac{dE_a}{\Delta E_a}, \quad (7,16)$$

ahol $S = \sum S_a(E_a)$ a teljes zárt rendszer entrópiája, amit az alrendszerek egzakt energiaértékei függvényének tekintünk. A e^S szorzó, amelynek exponensében additív mennyiség áll, az E_a energiáknak nagyon gyorsan változó függvénye. Ehhez viszonyítva a $\prod_a \Delta E_a$ mennyiség energiafüggése teljesen elhanyagolható, és így (7,16)-ot nagyon nagy pontossággal helyettesíthetjük a

$$dw = \text{const} \cdot \delta(E - E_0) e^S \prod_a dE_a \quad (7,17)$$

kifejezéssel.

De dw , amely a fenti kifejezésben az összes dE_a differenciál szorzatával arányos, valójában annak a valószínűsége, hogy az egyes alrendszerek energiája megadott E_a és $E_a + dE_a$ közötti intervallumba esik. Látjuk tehát, hogy ezt a valószínűséget a rendszer entrópiája az alrendszerek energiáinak függvényében határozza meg; a $\delta(E - E_0)$ szorzó biztosítja, hogy az $E = \sum E_a$ összeg egyenlő legyen a rendszer energiájának megadott E_0 értékével. Ahogy azt a továbbiakban látni fogjuk, az entrópiának ez a tulajdonsága az alapja statisztikus fizikai alkalmazásainak.

Tudjuk, hogy az E_a energiák legvalószínűbb értékei az \bar{E}_a átlagértékek. Ez azt jelenti, hogy az $S(E_1, E_2, \dots)$ függvény $E_a = \bar{E}_a$ -nál veszi fel maximális lehetséges értékét (a $\sum E_a = E_0$ feltétel mellett). De az \bar{E}_a mennyiségek az alrendszerek energiáinak éppen a rendszer teljes statisztikus egyensúlyában fellépő értékei. Így eljutottunk a következő nagyon fontos következtetéshez: egy zárt rendszer entrópiája maximális értékét (a rendszer energiájának megadott értéke mellett) a teljes egyensúlyban veszi fel.

Végül még megmutatjuk valamely alrendszer vagy egy zárt rendszer entrópiájának, az $S = S(E)$ függvénynek egy másik érdekes értelmezését (zárt rendszer esetében feltételezzük, hogy a rendszer a teljes egyensúlyban van, így entrópiája csak a teljes energia függvénye). A $\Delta F = \exp S(E)$ statisztikus súly definíció szerint a ΔE intervallumhoz tartozó energianívók száma; ΔE meghatározott módon jellemzi az energia szerinti valószínűségeloszlás szélességét. Elosztva ΔE -t ΔF -val, nyilvánvalóan megkapjuk a szomszédos nívók átlagos távolságát a vizsgált rendszer energiaspektrumának megadott (az E érték körüli) intervallumában. Ezt a távolságot $D(E)$ -vel jelölve,

$$D(E) = \Delta E \cdot e^{-S(E)}. \quad (7,18)$$

Így az $S(E)$ függvény meghatározza az energianívók sűrűségét a makroszkopikus rendszer spektrumában. Mivel az entrópia additív, azt mondhatjuk, hogy egy makroszkopikus test energiaszintjei közötti átlagos távolság a test méreteinek (azaz a benne levő részecskék számának) növelésével exponenciálisan csökken.

8. §. Az entrópia növekedésének törvénye

Ha egy zárt rendszer nincs statisztikus egyensúlyban, akkor makroszkopikus állapota az idők folyamán változik, amíg a rendszer végül is eléri a teljes egyensúlyt. A rendszer minden makroszkopikus állapotát meghatározhatjuk energiájának a különböző alrendszerek közötti eloszlása segítségével; ekkor mondhatjuk, hogy a rendszer egymást követő állapotai egyre nagyobb valószínűségű energiaeioszlásoknak felelnek meg. A valószínűségek növekedése általában nagyon nagy, az előző szakaszban megvilágított exponenciális természetük miatt. Nevezetesen, láttuk, hogy a valószínűséget az e^S kifejezés adja, amelynek exponense additív mennyiség – a rendszer entrópiája. Ezért azt mondhatjuk, hogy egy nemegyensúlyi zárt rendszerben a folyamatok úgy mennek végbe, hogy a rendszer mindig a kisebb entrópiájú állapotból nagyobb entrópiájúba megy át, amíg végül az entrópia eléri a lehető legnagyobb értékét, ami a teljes statisztikus egyensúlynak felel meg.

Így, ha egy zárt rendszer valamely időpillanatban egy nemegyensúlyi makroszkopikus állapotban van, akkor ennek legvalószínűbb következménye az, hogy a rendszer entrópiája az ezt követő időpillanatokban monoton növekszik. Ez az *entrópia növekedésének törvénye* vagy a „*termodinamika második főtétele*”. A törvény felfedezése R. Clausius (1865) nevéhez fűződik, statisztikus megalapozását pedig L. Boltzmann (1870) adta.

Amikor a „legvalószínűbb következményről” beszélünk, tudnunk kell, hogy a valóságban egy nagyobb entrópiájú állapotba való átmenet valószínűsége olyan óriá-

si mértékben nagyobb bármely észrevehető csökkenés valószínűségénél, hogy ez utóbbi a természetben gyakorlatilag soha nem figyelhető meg. Eltekintve az entrópiának az elhanyagolható fluktuációk miatt bekövetkező csökkenésétől, az entrópia növekedésének törvényét a következő alakban fogalmazhatjuk meg. Ha egy zárt rendszer entrópiája bármely időpillanatban különbözik maximális értékétől, akkor az ezután következő pillanatokban az entrópia nem csökken; növekszik, vagy határ esetben állandó marad.

Nem lehet kétségünk afelől, hogy a megadott egyszerű megfogalmazások a valóságnak felelnek meg; mindennapi tapasztalataink megerősítik azokat. E törvények eredetének és fizikai természetének mélyebb vizsgálata azonban komoly nehézségekhez vezet, amelyek bizonyos mértékben még ma sem megoldottak.

Mindenekelőtt, ha a statisztikus fizikát megpróbáljuk a zárt rendszernek tekintett világegyetemre alkalmazni, az elmélet és kísérlet között feltűnő ellentmondásra jutunk. A statisztikus fizika szerint a világnak teljes statisztikus egyensúlyban kellene lennie. Pontosabban, bármely tetszőlegesen nagy, de véges részének, melynek relaxációs ideje véges, egyensúlyban kellene lennie. Már a mindennapi tapasztalat meggyőző bennünket arról, hogy a természet tulajdonságai egyáltalán nem hasonlítanak egy egyensúlyi rendszer tulajdonságaihoz, a csillagászati adatok pedig azt mutatják, hogy ugyanez áll fenn a világnak arra a hatalmas részére is, amit meg tudunk figyelni.

A fenti ellentmondások feloldását az általános relativitáselmélet keretein belül lehet megkísérelni. A probléma lényege abban áll, hogy amikor a világegyetem nagy tartományait vizsgáljuk, a megfelelő gravitációs tereknek egyre nagyobb jelentősége van. Mint ismeretes, ezek a terek a téridő metrika megváltozásai. A testek statisztikus tulajdonságainak vizsgálatakor a téridő metrikus tulajdonságait bizonyos értelemben „külső feltételeknek” tekinthetjük, amelyek között ezek a testek találhatóak. Az az állítás azonban, hogy egy zárt rendszer elegendően hosszú idő után egyensúlyi állapotba jut, nyilvánvalóan csak állandó külső feltételek között levő rendszerekre vonatkozik. A világ általános kozmikus tágulása azonban azt jelenti, hogy metrikája lényegesen függ az időtől, így az adott esetben a „külső feltételek” semmi esetre sem maradnak állandóak. Ezzel kapcsolatban fontos megjegyezni, hogy magát a gravitációs teret nem tekinthetjük zárt rendszer részének, mivel ebben az esetben a megmaradási törvények, melyek, mint láttuk, a statisztikus fizika alapját képezik, egyszerűen azonosságokká válnának. Ennek következtében az általános relativitáselméletben a világ egészét nem tekinthetjük zárt rendszernek, hanem olyan rendszernek, amely változó gravitációs térben van; ebben az esetben az entrópiánövekedés törvényének alkalmazása nem foglalja magában a statisztikus egyensúly szükségességét.

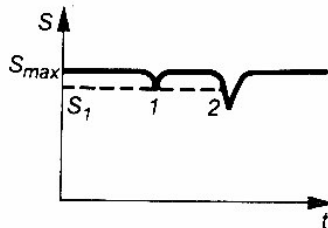
A világegyetemről mondottak alapján tehát világosak a látszólagos ellentmondások fizikai gyökerei. Az entrópiánövekedés törvénye fizikai alapjának megértésében azonban más nehézségek is felmerülnek.

A klasszikus mechanika, mint ismeretes, a két időirányt tekintve teljesen szimmetri-

kus. A mechanika egyenletei változatlanok maradnak, ha a t időt ($-t$ -vel) helyettesítjük; ezért, ha ezek az egyenletek megengednek valamilyen mozgást, akkor megengedik a fordított mozgást is, amikor a mechanikai rendszer ugyanazon konfigurációkon halad keresztül, fordított sorrendben. Természetesen, ez a szimmetria megmarad a klasszikus mechanikán alapuló statisztikus fizikában is. Ezért, ha egy meghatározott folyamat lehetséges, amely zárt makroszkopikus rendszer entrópiájának növekedésével jár, akkor a fordított folyamatnak is lehetségesnek kell lennie, amelyben a rendszer entrópiája csökken. Az entrópiánövekedés törvényének fenti megfogalmazása önmagában nem mond ellent ennek a szimmetriának, mivel csak egy makroszkopikusan leírt állapot legvalószínűbb következményéről beszél. Más szavakkal, ha adott valamilyen nemegyensúlyi makroszkopikus állapot, az entrópiánövekedés törvénye csak azt mondja ki, hogy az adott makroszkopikus állapotot megvalósító mikroszkopikus állapotok túlnyomó többsége a következő időpillanatokban az entrópia növekedéséhez vezet.

Ellentmondásra jutunk azonban, ha a kérdést másik oldaláról vizsgáljuk meg. Amikor megfogalmaztuk az entrópiánövekedés törvényét, egy meghatározott időpontban megadott makroszkopikus állapot legvalószínűbb következményéről beszéltünk. Ez az állapot azonban maga is egy másik állapotból keletkezett valamely, a természetben végbemenő folyamat eredményeként. Az idő két irányára vonatkozó szimmetria azt jelenti, hogy bármely $t = t_0$ időpontban tetszőlegesen választott makroszkopikus állapotra nemcsak azt állíthatjuk, hogy következménye $t > t_0$ -nál igen nagy valószínűséggel az entrópia növekedése lesz, hanem azt is, hogy maga is igen nagy valószínűséggel egy nagyobb entrópiájú állapotból keletkezett. Más szavakkal, igen nagy a valószínűsége annak, hogy a $t = t_0$ időpontban, amikor a makroszkopikus állapotot tetszőlegesen választottuk meg, az entrópiának minimuma van az idő függvényében.¹⁸

¹⁸ E szimmetria jobb megértése érdekében vázlatosan ábrázoltuk egy olyan rendszer entrópia-változásának görbéjét, amely rendkívül hosszú ideig zárt (1. ábra). Figyeljünk meg egy ilyen rendszerben egy $S = S_1 < S_{max}$ entrópiájú makroszkopikus állapotot, amely valamilyen (nagyon kis valószínűségű) nagy fluktuáció eredményeként keletkezett. Ekkor azt állíthatjuk, hogy ez nagyon nagy valószínűséggel egy I típusú pont (amelyben az entrópia már elérte a minimumot), nem pedig 2 típusú, amelynél az entrópia még tovább csökken.



1. ábra

Teljesen világos, hogy ez az állítás nem ekvivalens az entrópiánövekedés törvényével, miszerint a természetben ténylegesen létező zárt rendszerekben sohasem csökken az entrópia (a teljesen elhanyagolható fluktuációktól eltekintve). Egyébként az entrópiánövekedés törvényének ez a megfogalmazása az, amelyet a természetben minden ténylegesen végbemenő folyamat alátámaszt. Hangsúlyozzuk, hogy ez egyáltalán nem ekvivalens a szakasz elején adott megfogalmazással, ahogy azt az első pillanatban gondolhatnánk. Ahhoz, hogy az egyik megfogalmazásból a másikat megkapjuk, be kellene vezetnünk a „megfigyelő” fogalmát, aki valamely időpontban mesterségesen „előállít” egy zárt rendszert, így ennek korábbi viselkedése érdektelenné válik; ilyen kapcsolat a fizikai törvények és a megfigyelő tulajdonságai között nyilvánvalóan nem engedhető meg.

Az entrópiánövekedés törvényének fenti megfogalmazása aligha vezethető le általánosan a klasszikus mechanika alapján. Tekintettel arra, hogy a klasszikus mechanika törvényei időtükrözéssel szemben invariánsak, csak az entrópia monoton változására következtethetnénk. Ahhoz, hogy az entrópia monoton növekedésének törvényét megkapjuk, definiálni kellene az idő irányát az entrópia növekedése irányának megfelelően. Ekkor újabb probléma merül fel: bizonyítani kellene, hogy a termodinamikai és a megfelelő kvantummechanikai definíciók azonosak.

A kvantummechanikában a helyzet lényegesen megváltozik. Mint ismeretes, a kvantummechanika alapegyenlete – a Schrödinger-egyenlet – önmagában szimmetrikus az időtükrözéssel szemben (ha egyidejűleg ψ helyett ψ^* -ot írunk). Ez azt jelenti, hogy ha egy bizonyos $t = t_1$ időpillanatban a hullámfüggvény $\Psi = \Psi(t_1)$ adott, és egy másik, $t = t_2$ időpontban a Schrödinger-egyenlet szerint $\Psi = \Psi(t_2)$, akkor a $\Psi(t_1) \rightarrow \Psi(t_2)$ átmenet megfordítható; más szóval, ha egy kezdeti $t = t_1$ időpontban a hullámfüggvény $\Psi = \Psi^*(t_2)$ lenne, akkor a $t = t_2$ időpontban $\Psi = \Psi^*(t_1)$. E szimmetria ellenére a kvantummechanika valójában magában foglalja, hogy az idő két iránya nem egyenértékű. Ez a nem-egyenértékűség a kvantummechanikában alapvető jelentőségű folyamattal kapcsolatban jelenik meg: ez a kvantummechanikai objektum kölcsönhatása olyan rendszerrel, amely kielégítő pontossággal engedelmeskedik a klasszikus mechanika törvényeinek. Nevezetesen, ha az adott kvantummechanikai objektum egymás után vesz részt két kölcsönhatási folyamatban (nevezzük ezeket A -nak és B -nek), akkor az az állítás, hogy a B folyamat eredményének valószínűségét az A folyamat eredménye határozza meg, csak akkor igaz, ha az A folyamat a B folyamat előtt ment végbe (I. még: III. 7. §).

Így a kvantummechanikában az idő két iránya fizikailag nem egyenértékű, és elvileg az entrópiánövekedés törvénye ennek a makroszkopikus kifejezése. Ebben az esetben léteznie kellene a \hbar kvantumállandót tartalmazó egyenlőtlenségnek, amely biztosítja ennek a valódi világban is érvényes törvénynek a helyességét. Mind ez ideig azonban senkinek sem sikerült valamennyire meggyőző módon feltárni egy ilyen kapcsolatot és megmutatni, hogy az valóban teljesül.

Így nyitott marad az entrópia monoton növekedése törvényének fizikai alapjaira vonatkozó kérdés. A törvény eredete kozmológikus természetű-e, és nem kapcsolatos-e a kozmológiai kezdeti feltételek általános problémájával? Van-e valamilyen szerepe ebben a kérdésben az időtükrözési szimmetria megsértésének az elemi részecskék közötti gyenge kölcsönhatások néhány folyamatában? Lehetséges, hogy hasonló kérdésekre feleletet csak a fizikai elméletek további szintézisének folyamatában fogunk kapni.

Összegezve, még egyszer megismételjük az entrópiánövekedés törvényének általános megfogalmazását: a természetben létező zárt rendszerekben az entrópia sohasem csökken; növekszik, vagy határesetben állandó marad. Ennek a két lehetőségnek megfelelően a makroszkopikus testekben előforduló folyamatokat szokásos felosztani *reverzibilis és irreverzibilis (megfordítható és nem megfordítható)* folyamatokra. Irreverzibilisnek nevezzük a teljes zárt rendszer entrópiájának növekedésével járó folyamatokat; ezeket fordított irányban megisméltő folyamat nem mehet végbe, mivel ez az entrópia csökkenésével járna. Azokat a folyamatokat, amelyekben a teljes zárt rendszer entrópiája állandó marad,¹⁰ és amelyek ezért ellentétes irányban is végbemehetnek, reverzibilis folyamatoknak nevezzük. A szigorú értelemben vett reverzibilis folyamat természetesen ideális határesetet jelent; a természetben ténylegesen előforduló folyamatok csak kisebb vagy nagyobb pontossággal lehetnek reverzibilisek.

TERMODINAMIKAI MENNYISÉGEK

9. §. A hőmérséklet

A makroszkopikus állapotot leíró fizikai mennyiségeket *termodinamikai mennyiségeknek* nevezzük. Ezek között vannak olyanok, amelyeknek termodinamikai jelentésük mellett tisztán mechanikai jelentésük is van; ilyen például az energia és a térfogat. Vannak azonban másfajta mennyiségek, melyek tisztán statisztikus törvényszerűségek eredményei és ezek értelmüket veszítik nemmakroszkopikus rendszerek esetén; az entrópia például ilyen mennyiség.

A továbbiakban a termodinamikai mennyiségek között számos összefüggést vezetünk le, melyek függetlenek azon testek sajátos természetétől, amelyekre vonatkoznak. Az ilyen összefüggéseket termodinamikai összefüggéseknek nevezzük.

A gyakorlati alkalmazásokban a termodinamikai mennyiségek elhanyagolható fluktuációi rendszerint érdektelenek. Ennek megfelelően ezeket a fluktuációkat teljesen elhanyagoljuk, és feltesszük, hogy a termodinamikai mennyiségek csak a test makroszkopikus állapotában bekövetkező változások esetén változnak.¹

Vizsgáljunk két, egymással termikus egyensúlyban levő testet, melyek együtt zárt rendszert alkotnak. Ekkor a rendszer S entrópiája (a rendszer E energiája adott!) a lehető legnagyobb. Az E energia egyes részek E_1 és E_2 energiáinak összege: $E = E_1 + E_2$. Ugyanez áll fenn a rendszer S entrópiájára is, és emellett a részek mind-egyikének az entrópiája ugyanezen rész energiájának a függvénye: $S = S_1(E_1) + S_2(E_2)$. Mivel $E_2 = E - E_1$, ahol E állandó, S ténylegesen csak egy független változó függvénye, és a maximum szükséges feltételét a

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0$$

¹⁰ Hangsúlyozzuk, hogy a rendszer különálló részeinek az entrópiája ekkor egyáltalán nem marad állandó.

¹ A termodinamikai mennyiségek fluktuációit a kizárólag ezzel a témával foglalkozó XII. fejezetben vizsgáljuk.

alakba írhatjuk, amiből

$$\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2}.$$

Ezt az eredményt könnyen általánosíthatjuk egymással egyensúlyban levő, tetszőleges számú test esetére.

Így, ha a rendszer termodinamikai egyensúlyban van, akkor az entrópia energia szerinti deriváltja minden részére ugyanaz, vagyis állandó az egész rendszerre. A test entrópiája energia szerinti deriváltjának inverzét *abszolút hőmérsékletnek* vagy egyszerűen *hőmérsékletnek* nevezzük, és T -vel jelöljük:

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}. \quad (9,1)$$

Egymással egyensúlyban levő két test hőmérséklete egyenlő: $T_1 = T_2$.

Az entrópiához hasonlóan a hőmérséklet is nyilvánvalóan tisztán statisztikus jellegű mennyiség, amely csak makroszkopikus testekre értelmezhető.

Tekintsünk most két testet, amelyek zárt rendszert alkotnak, de nincsenek egyensúlyban egymással; T_1 és T_2 hőmérsékletük különböző. Idővel a testek között egyensúly jön létre, és hőmérsékleteik fokozatosan egyenlővé válnak. A közös entrópiának ezalatt növekednie kell, azaz $S = S_1 + S_2$ időderiváltja szükségképpen pozitív:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = \frac{dS_1}{dE_1} \frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2}{dE_2} \frac{dE_2}{dt} > 0.$$

Mivel a teljes energia megmarad, $\frac{dE_1}{dt} + \frac{dE_2}{dt} = 0$, így

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} \right) \frac{dE_1}{dt} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{dE_1}{dt} > 0.$$

Legyen a második test az elsőnél magasabb hőmérsékletű ($T_2 > T_1$). Ekkor $dE_1/dt > 0$ (és ennek megfelelően $dE_2/dt < 0$). Más szóval, a második test energiája csökken, az első növekszik. A hőmérsékletnek ezt a tulajdonságát így fogalmazhatjuk meg: a magasabb hőmérsékletű test energiát ad át az alacsonyabb hőmérsékletűnek.

Az entrópia dimenziótlan mennyiség. Ezért a (9,1) definícióból következik, hogy a T hőmérséklet energia dimenziójú, például erg. Az erg azonban a szokásos feltételek mellett túlságosan nagy egységnek bizonyul, és így a gyakorlatban a hőmérsékletet külön egységekben, *Kelvin-fokokban*, vagy egyszerűen fokokban mérjük. Az erg és a

fok közötti átszámítási együtthatót *Boltzmann-állandónak* nevezzük, és rendszerint k -val jelöljük:²

$$k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/fok.}$$

A továbbiakban a hőmérsékletet energiaegységekben mérjük. Ha a numerikus számításokban át akarunk térni a hőmérséklet fokokban mért értékére, elegendő egyszerűen T -t kT -vel helyettesíteni. A k szorzó állandó használata — melynek egyedüli feladata abban áll, hogy a hőmérséklet mérésének feltételezett egységeire emlékeztet bennünket — csak bonyolítaná a képleteket.

Ha a hőmérsékletet fokokban mérjük, akkor az általános termodinamikai összefüggésekben a k állandó elkerülése érdekében bevezetjük ezt a szorzót az entrópia definíciójában is, így (7,7) helyett

$$S = k \ln \Delta F. \quad (9,2)$$

Ekkor az entrópia (9,1) definíciója és vele együtt a jelen szakaszban levezetett általános termodinamikai összefüggések sem változnak, ha fokokra térünk át.

A fokokra való áttérés tehát úgy valósul meg, hogy a képletekben elvégezzük a

$$T \rightarrow kT, \quad S \rightarrow \frac{S}{k} \quad (9,3)$$

helyettesítéseket.

10. §. A makroszkopikus mozgás

A molekulák mikroszkopikus mozgásától való megkülönböztetés céljából azokat a mozgásokat, amelyekben a test egy különálló makroszkopikus része mint egész vesz részt, makroszkopikusoknak nevezzük. Vizsgáljuk meg a makroszkopikus mozgás lehetőségét termodinamikai egyensúlyban.

Osszuk fel a testet nagyszámú kicsi (de makroszkopikus) részre, és jelölje az α -adik rész tömegét, energiáját és impulzusát rendre M_α , E_α és P_α . Mindegyik rész S_α entrópiája a rész belső energiájának, azaz E_α teljes energiájának és a makroszkopikus moz-

² Tájékoztatásul közöljük még az elektronvoltok és fokok közötti átszámítási tényezőt:

$$1 \text{ eV} = 11\,606 \text{ fok.}$$

gásából származó $P_a^2/2M_a$ kinetikus energia különbségének a függvénye.³ Ezért a test teljes entrópiáját a következő alakba írhatjuk:

$$S = \sum_a S_a \left(E_a - \frac{P_a^2}{2M_a} \right). \quad (10,1)$$

Tételezzük fel, hogy a test zárt. Ekkor az energia mellett a teljes impulzus és az impulzusmomentum is megmarad:

$$\sum_a \mathbf{P}_a = \text{const}, \quad \sum_a (\mathbf{r}_a \times \mathbf{P}_a) = \text{const} \quad (10,2)$$

(\mathbf{r}_a a test részeinek helyvektora). Egyensúlyban a test entrópiája a \mathbf{P}_a impulzusok függvényében maximális a (10,2) mellékfeltételek mellett. A Lagrange-féle multiplikatortok jól ismert módszerét alkalmazva, a maximum feltételét úgy kapjuk meg, hogy a

$$\sum_a \{S_a + \mathbf{a} \cdot \mathbf{P}_a + \mathbf{b}(\mathbf{r}_a \times \mathbf{P}_a)\} \quad (10,3)$$

összeg \mathbf{P}_a szerinti deriváltját nullával tesszük egyenlővé; itt \mathbf{a} és \mathbf{b} állandó vektorok. A hőmérséklet definícióját felhasználva, az S_a függvény \mathbf{P}_a szerinti differenciálhányadosára⁴

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_a} S_a \left(E_a - \frac{P_a^2}{2M_a} \right) = -\frac{\mathbf{P}_a}{M_a T} = -\frac{\mathbf{v}_a}{T}$$

($\mathbf{v}_a = \mathbf{P}_a/M_a$ a test a -edik részének sebessége). Így (10,3)-at differenciálva:

$$-\mathbf{v}_a/T + \mathbf{a} + \mathbf{b} \times \mathbf{r}_a = 0,$$

vagy

$$\mathbf{v}_a = \mathbf{u} + \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r}_a, \quad (10,4)$$

ahol $\mathbf{u} = T\mathbf{a}$, $\boldsymbol{\Omega} = T\mathbf{b}$ állandó vektorok.

Ennek az eredménynek egyszerű fizikai jelentése van. Ha a test összes részének a sebessége (10,4) alakban adott, ahol \mathbf{u} és $\boldsymbol{\Omega}$ minden részre ugyanaz, akkor a test állandó \mathbf{u} sebességű haladó mozgást végez, és állandó $\boldsymbol{\Omega}$ szögsebességgel forog. Így a követ-

³ Az a tény, hogy a test entrópiája csak belső energiájának a függvénye, közvetlenül következik a Galilei-féle relativitáselvől; az állapotok száma, és így a statisztikus súly is (amelynek logaritmus az entrópia), minden inerciarendszerben szükségképpen azonos, többek között abban a rendszerben is, amelyben a test nyugalomban van.

⁴ Egy vektor szerinti deriválton olyan vektort értünk, amelynek komponensei azon vektor komponensei szerinti deriváltakkal egyenlők, amely szerint a deriválást végezzük.

kező fontos eredményre jutottunk: termodinamikai egyensúlyban csak a zárt rendszer egésze végezhet homogén translációt és rotációt; egyensúlyi állapotban belső makroszkópikus mozgás nem lehetséges.⁵

A továbbiakban rendszerint nyugalomban levő testeket vizsgálunk, ebben az esetben E a test belső energiáját jelenti.

Mindaddig csak az impulzusok függvényének tekintett entrópia maximumának szükséges feltételét használtuk ki; az entrópia második deriváltjaira vonatkozó elégséges feltételeket még nem vettük figyelembe. Könnyű belátni, hogy ez utóbbi arra a nagyon fontos következtetésre vezet, hogy a hőmérséklet csak pozitív lehet: $T > 0$.⁶ Ehhez a második deriváltak tényleges kiszámítása nem is szükséges, elegendő a következő megfontolás.

Tekintsünk egy egészében nyugvó, zárt testet. Ha a hőmérséklet negatív lenne, akkor az entrópia argumentumának csökkenő függvénye lenne. Mivel az entrópia növekedni igyekszik, a test különálló részei szétrepülének (oly módon, hogy $\sum \mathbf{P}_a = 0$ maradjon) úgy, hogy a (10,1) összegben minden S_a argumentuma a lehető legkisebb legyen. Más szóval, $T < 0$ mellett nem létezhet egyensúlyi állapot.

Már most megjegyezzük azonban a következő tény. Bár egy testnek vagy különálló részei bármelyikének a hőmérséklete sohasem negatív, lehetségesek olyan részleges egyensúlyi állapotok, amelyekben a test szabadsági fokai meghatározott részének megfelelő hőmérséklet negatív (lásd részletesebben: 73. §).

11. §. Adiabaticus folyamatok

A testet érő különböző hatások között külön csoportot alkotnak azok, amelyek a külső feltételek megváltozásához vezetnek. Külső feltételeken tágabb értelemben különböző külső tereket értünk. A külső feltételeknek leggyakrabban az a szerepük, hogy megszabják a test térfogatát. Bizonyos értelemben ez a feltétel is egy sajátos külső térnek tekinthető, mivel a térfogat rögzítése ugyanúgy hat, mint egy végtelen magas potenciálját, amely nem engedi, hogy a molekulák elhagyják a testet.

Ha a testet a külső feltételek változásán kívül más hatások nem érik, akkor azt mondjuk, hogy a test *termikusan izolált*. Hangsúlyozzuk, hogy bár egy termikusan

⁵ A félreértések elkerülése végett megemlítjük, hogy a fenti szabály alól van kivétel; a szuperfolyékony hélium egészben nem foroghat. Ezt a jelenséget ennek a könyvsorozatnak egy másik kötetében vizsgáljuk; itt csak annyit jegyzünk meg, hogy a mutatott bizonyítás ebben az esetben nem alkalmazható, mivel a sebességeloszlás egy további feltételnek (a szuperfolyékony mozgás feltételének) tesz eleget, amelyet figyelembe kell venni az entrópia maximumának megkeresésekor.

⁶ A $T = 0$ hőmérséklet (abszolút nulla) a Celsius-skálán $-273,15^\circ$.

izolált test nincs közvetlen kölcsönhatásban más testekkel, általában nem zárt, és energiája időben változhat.

Tisztán mechanikai szempontból a termikusan izolált test csak abban különbözik a zárttól, hogy Hamilton-függvénye (energiája) változó külső tér jelenléte miatt expliciten függ az időtől: $E = E(p, q, t)$. Ha a test közvetlen kölcsönhatásban állna más testekkel, akkor magának a testnek nem is lenne Hamilton-függvénye, mivel a kölcsönhatás nemcsak az adott test, hanem más testek molekuláinak koordinátáitól is függene.

Ez a körülmény arra vezet, hogy az entrópiánövekedés törvénye nemcsak zárt rendszerekre, hanem termikusan izolált testekre is fennáll. Valóban, itt a külső teret a hely és idő egyértelműen meghatározott függvényének tekintjük, és elhanyagoljuk többek között a test visszahatását a térre. Más szóval, a tér itt nem statisztikus, hanem tisztán mechanikai objektum, és ebben az értelemben entrópiája nulla. Ebből következik a fenti állítás.

Tételezzük fel, hogy a test termikusan izolált és a külső feltételek elegendően lassan változnak. Egy ilyen folyamatot *adiabatikusnak* nevezünk. Megmutatjuk, hogy adiabikus folyamatban a test entrópiája állandó marad, azaz a folyamat reverzibilis.

A külső feltételeket valamilyen paraméterek segítségével jellemezzük, melyek az időnek megadott függvényei. Legyen például csak egyetlen ilyen paraméter, ezt λ -val jelöljük. Az entrópia idő szerinti deriváltja, dS/dt valamilyen módon függ a λ paraméter változásának $d\lambda/dt$ sebességétől. Minthogy $d\lambda/dt$ kicsi, dS/dt -t sorba fejthetjük $d\lambda/dt$ szerint. A sor nulladrendű, $d\lambda/dt$ mennyiséget nem tartalmazó tagjának el kell tűnnie, hiszen ha $d\lambda/dt = 0$, akkor dS/dt is zérus, mivel termodinamikai egyensúlyban levő zárt rendszer entrópiája állandó külső feltételek mellett nem változik. A $d\lambda/dt$ -vel arányos elsőrendű tagnak is el kell tűnnie. Ez a tag ugyanis $d\lambda/dt$ -vel együtt jelet vált, míg az entrópia növekedésének törvénye szerint dS/dt mindig pozitív. Ebből következik, hogy a sor a másodrendű taggal kezdődik, azaz kis $d\lambda/dt$ esetén

$$\frac{dS}{dt} = A \left(\frac{d\lambda}{dt} \right)^2,$$

ahonnan

$$\frac{dS}{d\lambda} = A \frac{d\lambda}{dt}.$$

Ennélfogva, ha $d\lambda/dt$ nullához tart, $dS/d\lambda$ is eltűnik, ami bizonyítja, hogy az adiabikus folyamat megfordítható.

Hangsúlyozzuk, hogy bár minden adiabikus folyamat reverzibilis, egyáltalán nem minden reverzibilis folyamat adiabikus. Egy folyamat megfordíthatóságának elégséges feltétele, hogy az egész zárt rendszer teljes entrópiája állandó maradjon, míg különálló részeinek entrópiája növekedhet vagy csökkenhet. Adiabikus folya-

mat esetén szűkebb feltétel teljesül: olyan test entrópiája marad állandó, amely maga csak része egy zárt rendszernek.

Az adiabikus folyamatot mint elegendően lassú folyamatot definiáltuk. Pontosabban, a külső feltételek változásának olyan lassúnak kell lennie, hogy a testet minden időpillanatban az éppen akkor fennálló külső feltételeknek megfelelő egyensúlyi állapotban levőnek tekinthessük. Más szóval, a folyamatnak lassúnak kell lennie az adott testben egyensúlyt létrehozó folyamatokhoz képest.⁷

A következőkben levezetünk egy összefüggést, amelynek segítségével tisztán termodinamikai úton kiszámíthatunk különböző átlagértékeket. Tételezzük fel, hogy a test adiabikus folyamatban vesz részt, és számítsuk ki energiájának idő szerinti dE/dt deriváltját. A termodinamikai energia definíció szerint $E = \overline{E(p, q; \lambda)}$, ahol $E(p, q; \lambda)$ a test Hamilton-függvénye, amely függ a λ paramétertől. A mechanikából tudjuk (I. I. 40. §), hogy a Hamilton-függvény idő szerinti teljes deriváltja az idő szerinti parciális deriváltjával egyenlő:

$$\frac{dE(p, q; \lambda)}{dt} = \frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial t}.$$

Most az $E(p, q; \lambda)$ függvény $\lambda(t)$ -n keresztül függ expliciten az időtől, tehát

$$\frac{dE(p, q; \lambda)}{dt} = \frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt}.$$

Mivel a statisztikus eloszlás szerinti átlagolás és az idő szerinti differenciálás elvégzésének sorrendje nyilvánvalóan tetszőleges,

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d\overline{E(p, q; \lambda)}}{dt} = \frac{\partial \overline{E(p, q; \lambda)}}{\partial \lambda} \frac{d\lambda}{dt} \quad (11,1)$$

(ahol $d\lambda/dt$ az idő adott függvénye, és az átlagolás jele alól kivihető).

⁷ Előfordulhat, hogy ez a feltétel nagyon gyenge, és így egy „lassú” adiabikus folyamat a gyakorlatban elég „gyors” lehet. Így például egy gáz kiterjedésekor (mondjuk, egy dugattyúval lezárt hengerben) a dugattyú sebességének csak a gázban terjedő hang sebességéhez képest kell kicsinek lennie, azaz gyakorlatilag nagyon nagy lehet.

Általános fizika tanulmányainkban az adiabikus kiterjedést (vagy összenyomást) gyakran mint „elegendően gyors” folyamatot határoztuk meg. Ekkor a kérdés másik oldala kerül előtérbe; a folyamatnak olyan gyorsan kell végbemennie, hogy a test ne tudjon hőt cserélni a környező közeggel. Így tehát azzal a feltétellel van dolgunk, amely gyakorlatilag a test termikus izoláltságát biztosítja, és hallgatólagosan feltételezzük, hogy a folyamat az egyensúly kialakulásában szerepet játszó folyamatokhoz képest lassú.

Nagyon fontos tény következik abból, hogy a folyamat adiabatikus: (11,1)-ben a $\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}$ derivált átlagértékét úgy foghatjuk fel, mint a λ paraméter adott értékéhez, vagyis az adott pillanatban fennálló külső feltételekhez tartozó egyensúlyi állapotnak megfelelő statisztikus eloszlás szerinti átlagot.

A dE/dt deriváltat más alakban is kifejezhetjük, ha az E termodinamikai mennyiséget a test S entrópiájának és a külső λ paraméter függvényének tekintjük. Mivel az entrópia adiabatikus folyamatban állandó marad, a

$$\frac{dE}{dt} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S \frac{d\lambda}{dt} \quad (11,2)$$

kifejezéshez jutunk, ahol a zárójel melletti index jelzi, hogy a differenciálást állandó S mellett kell elvégezni.

(11,1)-et (11,2)-vel összehasonlítva,

$$\overline{\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S \quad (11,3)$$

adódik. Ez a keresett összefüggés. Segítségével termodinamikai módszerekkel kiszámíthatjuk a $\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}$ alakú mennyiségek átlagértékeit (egy egyensúlyi statisztikus eloszlás szerint). Makroszkopikus testek tulajdonságainak tanulmányozásakor gyakran fellépnek ilyen mennyiségek, és így a (11,3) összefüggés nagyon fontos a statisztikus fizikában. Ezt használjuk például a testre ható különböző erők számításakor (amikor a λ paraméterek a test egyik vagy másik részének a koordinátái; lásd a következő, nyomásról szóló fejezetet), a test elektromos vagy mágneses momentumának meghatározásakor (ahol a λ paraméterek az elektromos vagy mágneses térerősségek) és számos más esetben.

Az itt elmondott, klasszikus mechanikán alapuló megfontolások teljes mértékben átvihetők a kvantumelméletre is, csak az $E(p, q; \lambda)$ energia helyett mindenhol a H Hamilton-operátort kell használni. Így (11,3) átmegegy

$$\overline{\frac{\partial H}{\partial \lambda}} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_S \quad (11,4)$$

alakba, ahol a felülvonás teljes statisztikus átlagolást jelent (ami automatikusan magában foglalja a kvantummechanikai átlagolást).

12. §. A nyomás

A test E energiája mint termodinamikai mennyiség, additív: a test energiája az egyes (makroszkopikus) részek energiáinak összegével egyenlő.⁸ Ugyanez áll fenn a másik alapvető termodinamikai mennyiségre, az entrópiára is.

Az energia és az entrópia additivitása a következő nagyon fontos következtetésekre vezet. A termikus egyensúlyban levő test entrópiája — energiájának adott értéke mellett (vagy energiája entrópiájának adott értékénél) — csak a *térfogatától* függ, de független a test alakjától.⁹ A test alakjának megváltozása a test különböző részei átrendeződésének tekinthető, és így az energia és az entrópia — mivel additív mennyiségek — nem változnak. Természetesen feltételezzük, hogy a test nincs külső erőterben, és így a test részeinek átrendezése nem jár energiájuk megváltozásával.

Ezek alapján az egyensúlyban levő, mozdulatlan test makroszkopikus állapotát két mennyiség, például az energia és a térfogat, teljes mértékben meghatározza. Minden más termodinamikai mennyiség kifejezhető ennek a kettőnek a függvényeként. A különböző termodinamikai mennyiségek e kölcsönös függősége következtében bármely másik párt is választhatunk független változónak.

Most meghatározzuk azt az erőt, amellyel egy test a térfogatát határoló felületre hat. A mechanika jól ismert összefüggését felhasználva, egy adott ds felületelemre ható erő

$$\mathbf{F} = - \frac{\partial E(p, q; \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}},$$

ahol $E(p, q; \mathbf{r})$ a test energiája mint a benne levő részecskék koordinátáinak és impulzusainak, valamint az adott felületelem helyvektorának a függvénye; ebben az esetben a helyvektor külső paraméterként lép fel. Az egyenletet átlagolva, majd (11,3)-at felhasználva kapjuk, hogy

$$\overline{\mathbf{F}} = - \overline{\frac{\partial E(p, q; \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}} = - \left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}} \right)_S = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}},$$

⁸ Ez csak akkor igaz, ha ezeknek a részeknek a kölcsönhatási energiáját elhanyagoljuk; ezt nem tehetjük meg, ha éppen a különböző testek közötti határfelület megjelenésével kapcsolatos jelenségek érdekelnek bennünket (ezeknek a jelenségeknek a vizsgálatával foglalkozunk a XV. fejezetben).

⁹ Ezek a megfontolások valójában csak folyadékokra és gázokra alkalmazhatók, szilárd testekre nem. Egy szilárd test alakváltozása (deformációja) valamilyen munkavégzést igényel, azaz eközben a test energiája változik. Ez a tény azzal kapcsolatos, hogy a szilárd test deformált állapota — szigorúan véve — részleges termodinamikai egyensúly (de a teljes egyensúly kialakulásához szükséges relaxációs idő olyan nagy, hogy a deformált test sok tekintetben úgy viselkedik, mintha egyensúlyban volna).

ahol V a térfogat. Mivel a térfogatváltozás ds dt -rel egyenlő, ahol ds a felületelem, $\frac{\partial V}{\partial t} = ds$, és így

$$\bar{F} = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_s ds.$$

Ebből láthatjuk, hogy a felületelemre ható átlagos erő merőleges a felületelemre, és a területével arányos (*Pascal-törvény*). A felület egységnyi elemére ható erő abszolút értéke:

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_s. \quad (12,1)$$

Ezt a mennyiséget *nyomásnak* nevezzük.

Amikor a hőmérsékletet definiáltuk a (9,1) képlet segítségével, valójában olyan testről beszéltünk, amely nincs közvetlen kapcsolatban más testekkel, és amelyet nem vesz körül valamilyen külső közeg. Ilyen körülmények között beszélhettünk a test energiájának és entrópiájának a változásáról a folyamat természetének pontos meghatározása nélkül. Egy külső közeg (vagy edény falai) által határolt test általános esetében a (9,1) képletet pontosítani kell. Valóban, ha valamely folyamat során az adott test térfogata változik, ez hatással van a vele kapcsolatban levő testek állapotára is; így a hőmérséklet definíciójakor az összes egymással kapcsolatban álló testet egyidejűleg kellene vizsgálnunk (például a testet és az őt tartalmazó edényt). Ha csak az adott test termodinamikai mennyiségeivel kívánjuk definiálni a hőmérsékletet, akkor nyilvánvalóan fel kell tételeznünk, hogy ennek a testnek a térfogata állandó marad. Más szavakkal, a hőmérsékletet úgy definiáljuk, mint a test energiájának entrópia szerinti deriváltját állandó térfogat mellett:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V. \quad (12,2)$$

A (12,1) és (12,2) egyenleteket együttesen felírhatjuk a differenciálok közötti összefüggés alakjában:

$$dE = T dS - P dV. \quad (12,3)$$

Ez az egyik legfontosabb termodinamikai összefüggés.

Egymással egyensúlyban levő testek nyomása egyenlő. Ez közvetlenül következik már abból, hogy a termikus egyensúlynak előfeltétele a mechanikai egyensúly fennállása; más szóval, azoknak az erőknek, amelyekkel a testek közül bármelyik kettő egymásra hat (közös határfelületükön keresztül) egyensúlyban kell lenniük, vagyis az erők abszolút értéke egyenlő, és irányuk ellentétes.

Egyensúlyban levő testek nyomásának egyenlőségét az entrópia maximumának feltevéseiből is származtathatjuk, ahogyan a 9. §-ban a hőmérsékletek egyenlőségét levezettük. E célból tekintsük egy egyensúlyban levő zárt rendszer két, egymással érintkező részét. Az entrópiamaximum szükséges feltételeinek egyike, hogy az entrópia maximális legyen e két rész V_1 és V_2 térfogatának változása függvényében, míg az összes többi rész állapota változatlan marad. Ez utóbbi többek között azt jelenti, hogy a $V_1 + V_2$ összeg is állandó. Ha a két rész entrópiáját S_1 és S_2 jelöli, akkor

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \frac{\partial V_2}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = 0.$$

(12,3)-at átírva a

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV$$

alakba, láthatjuk, hogy $\partial S / \partial V = P/T$, és így a $P_1/T_1 = P_2/T_2$ összefüggéshez jutunk. Mivel egyensúlyban a hőmérsékletek egyenlőek, ebből a nyomások keresett egyenlőségét kapjuk: $P_1 = P_2$.

Ne felejtsük el, hogy a termikus egyensúly kialakulása során a nyomás kiegyenlítő-dése (azaz a mechanikai egyensúly) sokkal hamarabb létrejön, mint a hőmérsékleté, és így gyakran előfordul, hogy a nyomás a testben állandó, de a hőmérséklet nem. A nyomáskülönbségek kompenzálatlan erők jelenlétével kapcsolatosak, amelyek makroszkopikus mozgást hoznak létre, és ez a nyomást sokkal gyorsabban kiegyenlítő, mint a hőmérsékletet, mert T kiegyenlítő-dése nem kapcsolódik makroszkopikus mozgáshoz.

Könnyű belátni, hogy a test nyomása bármely egyensúlyi állapotban szükségképpen pozitív. Valóban, amikor $P > 0$, akkor $(\partial S / \partial V)_E > 0$, és a test entrópiája csak úgy növekedhet, ha a test kiterjed, amit viszont a környező testek megakadályoznak. Másrészt viszont $P < 0$ -ra $(\partial S / \partial V)_E < 0$ lenne, és a test spontán összezsugorodna, mivel ez vezetne az entrópia növekedéséhez.

Lényeges különbség van azonban a $T > 0$ és a $P > 0$ feltételek között. Negatív hőmérsékletű testek teljesen instabilak lennének, és nem létezhetnek a természetben. Negatív nyomású nemegyensúlyi állapotok viszont korlátozott stabilitással létezhetnek a természetben. A dolog lényege abban áll, hogy a test spontán összehúzódása együtt jár az edény falaitól való „elszakadással” vagy üregek keletkezésével a test belsejében. Más szóval, új felület jön létre és ezért lehetségesek negatív nyomások az ún. metastabil állapotokban.¹⁰

¹⁰ A metastabil állapot definícióját lásd a 21. §-ban; a negatív nyomásokat lásd még a VIII. fejezet 3. lábjegyzetében.

13. §. A munka és a hőmennyiség

A testre ható külső erő által végzett munkát a mechanika általános törvényeinek megfelelően az erő és az általa létrehozott elmozdulás szorzataként definiáljuk. A munkavégzés következtében a test makroszkopikus mozgásba jöhet (általában kinetikus energiájának megváltoztatásával) vagy külső térben elmozdulhat (például gravitációs térben emelkedik). Itt elsősorban azzal az esettel foglalkozunk, amikor a test térfogata változik a rajta végzett munka eredményeként (azaz a külső erők összenyomják a testet, de a test egésze nyugalomban marad).

A továbbiakban a testen a külső erők által végzett R munkát vesszük pozitívnak. Negatív munka, $R < 0$, ekkor azt jelenti, hogy a test végez $|R|$ nagyságú munkát valamilyen külső objektumokon (például kiterjedése által).

Mivel a test egységnyi felületére ható erő a nyomás, a felületelemnek és elmozdulásának a szorzata pedig a felületelem által leírt térfogat, a testen térfogatváltozásokor végzett munka (egységnyi idő alatt):

$$\frac{dR}{dt} = -P \frac{dV}{dt} \quad (13,1)$$

(a test összehúzódásakor $dV/dt < 0$, és így $dR/dt > 0$). Ez az összefüggés mind reverzibilis, mind irreverzibilis folyamatokra alkalmazható, ha a test a teljes folyamat alatt mechanikai egyensúlyban van, azaz a nyomás a testben minden időpillanatban állandó.

Ha a test termikusan izolált, akkor energiájának megváltozása csak a rajta végzett munkától függ. Általában a termikusan nem izolált test a vele kapcsolatban levő testektől közvetlenül is kaphat (vagy azoknak leadhat) energiát. Az energia megváltozásának ezt a részét a test által kapott (vagy leadott) Q hőmennyiségnek nevezzük. Így a test energiájának időegység alatti megváltozását

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dR}{dt} + \frac{dQ}{dt} \quad (13,2)$$

alakba írhatjuk. Éppúgy, mint a munka esetében, a test által külső forrásokból felvett hőmennyiséget pozitívnak vesszük.

A (13,2)-ben szereplő E energián általános esetben a test teljes energiáját értjük, ami magában foglalja a makroszkopikus mozgás kinetikus energiáját. Rendszerint azonban a munkát a nyugalomban levő test térfogatváltozásával kapcsolatos mennyiségnek tekintjük; ebben az esetben az energia csak a test belső energiája.

Ha a munkát a (13,1) összefüggés határozza meg, a hőmennyiségre a

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dE}{dt} + P \frac{dV}{dt} \quad (13,3)$$

kifejezést kapjuk. Feltételezzük, hogy a test az egész folyamat alatt az adott időpontbeli energiával és térfogattal jellemzett termikus egyensúlyban van (ez nem jelenti azt, hogy a folyamat szükségszerűen reverzibilis, mert a test nincs okvetlenül egyensúlyban a környezetével). Ekkor a (12,3) összefüggés alapján, amely meghatározza az $E(S, V)$ függvény differenciálját, a test energiájára egyensúlyi állapotban a következőt írhatjuk:

$$\frac{dE}{dt} = T \frac{dS}{dt} - P \frac{dV}{dt}.$$

Ezt (13,3)-vel összehasonlítva, a hőmennyiségre a

$$\frac{dQ}{dt} = T \frac{dS}{dt} \quad (13,4)$$

kifejezést kapjuk.

A test állapotának infinitezimális megváltozásakor a rajta végzett dR munka és a test által felvett dQ hőmennyiség nem teljes differenciál.¹¹ Csak a $dQ + dR$ összeg, azaz a dE energiaváltozás teljes differenciál. Ezért beszélhetünk az adott állapot E energiájáról, de nem beszélhetünk például arról, hogy adott állapotban a test mekkora hőmennyiséggel rendelkezik. Más szóval, a test energiáját nem bonthatjuk fel hőenergiára és mechanikai energiára. Ez a felbontás csak akkor lehetséges, ha az energia megváltozásáról van szó. A test egyik állapotából egy másikba történő átmenet során bekövetkező energiaváltozás felbontható a test által nyert (vagy veszített) hőmennyiségre és a rajta (vagy általa más testeken) végzett munkára. Ez a felbontás azonban függ a folyamat tényleges természetétől; a test kezdeti és végállapota nem határozza meg egyértelműen. Más szóval, a munka és a hőmennyiség nemcsak a test kezdeti és végállapotának, hanem annak a folyamatnak is függvénye, amelyben a test részt vett. Ez különösen abban az esetben látható világosan, amikor a test körfolyamatban vesz részt, azaz amikor kezdeti és végállapota ugyanaz. Valóban, ekkor az energiaváltozás nulla, viszont a test nyerhet (vagy veszíthet) meghatározott mennyiségű hőt (vagy munkát). Matematikailag ezt úgy fejezzük ki, hogy a dE teljes differenciálnak egy zárt görbén vett integrálja nulla, míg dQ és dR (melyek nem teljes differenciálok) integráljai különböznek nullától.

¹¹ Ebben az értelemben a dR és dQ jelölések nem teljesen pontosak, és ezért a használatukat kerülni fogjuk.

Azt a hőmennyiséget, amelynek hatására a test hőmérséklete egységnyit (például egy fokot) növekszik, *fajhőnek* nevezzük. Nyilvánvaló, hogy egy test fajhője függ a felmelegítés körülményeitől. Általában megkülönböztetjük az állandó térfogaton (C_v) és állandó nyomáson (C_p) mért fajhőt. Nyilvánvaló, hogy

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v, \quad (13,5)$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (13,6)$$

Tekintsük át azokat az eseteket, amikor a hőmennyiségre kapott (13,4) összefüggés nem alkalmazható, de lehetséges bizonyos egyenlőtlenségek felállítását. Vannak folyamatok, amelyekben a test nincs termikus egyensúlyban, bár a hőmérséklet (és a nyomás) állandó a testben. Ilyenek például a kémiai reakciók, egymással kölcsönható anyagok homogén keverékében. Magában a testben jelenlevő irreverzibilis folyamat (kémiai reakciók) következtében a test entrópiája a felvett hőtől függetlenül növekszik, ezért fennáll a következő egyenlőtlenség:

$$\frac{dQ}{dt} < T \frac{dS}{dt}. \quad (13,7)$$

Hasonló egyenlőtlenség vezethető le olyan irreverzibilis folyamat esetében is, amikor a test egyik egyensúlyi állapotából egy hozzá közel levő másikba jut, viszont a folyamat alatt a test nincs egyensúlyban.¹² Ekkor a test által felvett δQ hőmennyiség és entrópiájának δS megváltozása között a

$$\delta Q < T \delta S \quad (13,8)$$

egyenlőtlenség áll fenn.

14. §. Az entalpia

Ha egy test térfogata a folyamat során állandó marad, akkor $dQ = dE$, azaz a test által felvett hőmennyiség energiájának megváltozásával egyenlő. Ha a folyamat állandó nyomáson zajlik le, akkor a hőmennyiséget teljes differenciálként írhatjuk fel:

$$dQ = d(E + PV) = dW, \quad (14,1)$$

¹² Példa erre az úgynevezett Joule–Thomson-folyamat (I. 18. §) kis nyomásváltozás esetén.

és a

$$W = E + PV \quad (14,2)$$

mennyiséget a test *entalpiájának* nevezzük.¹³ Állandó nyomáson végbemenő folyamatban az entalpia megváltozása egyenlő a test által felvett hőmennyiséggel.

Könnyen megkaphatjuk az entalpia teljes differenciáljának kifejezését, ha a $dW = dE + P dV + V dP$ összefüggésben elvégezzük a $dE = T dS - P dV$ helyettesítést:

$$dW = T dS + V dP. \quad (14,3)$$

Ebből következik, hogy

$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial W}{\partial P} \right)_S. \quad (14,4)$$

Ha a test termikusan izolált (ne felejtjük el: ez nem jelenti azt, hogy zárt), akkor $dQ = 0$, és (14,1)-ből azt kapjuk, hogy egy termikusan izolált testben állandó nyomáson lezajló folyamatokra

$$W = \text{const}, \quad (14,5)$$

azaz a test entalpiája megmarad.

A $dE = T dS - P dV$ azonosság alapján a C_v fajhőt a

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (14,6)$$

alakba írhatjuk. Hasonló módon C_p -re a

$$C_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_P \quad (14,7)$$

kifejezést kapjuk. Így láthatjuk, hogy állandó nyomáson az entalpia olyan szerepet játszik, mint az energia állandó térfogaton.

15. §. A szabad energia és a termodinamikai potenciál

A testen végzett munka, állapotának infinitezimális, izotermikus, reverzibilis megváltozása esetén, felírható egy meghatározott mennyiség differenciáljaként:

$$dR = dE - dQ = dE - T dS = d(E - TS)$$

¹³ Ezt a mennyiséget *hőtartalomnak* is szokás nevezni.

vagy

$$dR = dF, \quad (15,1)$$

ahol

$$F = E - TS \quad (15,2)$$

a test állapotának egy új függvénye, amit *szabad energiának* nevezünk. Így a testen végzett munka egy izotermikus, reverzibilis folyamatban a test szabad energiájának megváltozásával egyenlő.

Határozzuk most meg a szabad energia differenciálját. A $dF = dE - T dS - S dT$ kifejezésben elvégezve a $dE = T dS - P dV$ helyettesítést, a

$$dF = -S dT - P dV \quad (15,3)$$

összefüggést kapjuk, Ebből könnyen látható, hogy

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \quad (15,4)$$

Az $E = F + TS$ összefüggésből a szabad energia segítségével kifejezhetjük az energiát:

$$E = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T}\right)_V. \quad (15,5)$$

A (12,1) (12,2), (14,4), (15,4) képletekből láthatjuk, hogy ha megadjuk az E , W vagy F mennyiségek bármelyikét (mint a megfelelő két változó függvényét), akkor ezek parciális deriváltjai segítségével az összes többi termodinamikai mennyiséget megkaphatjuk. Ezért az E , W és F mennyiségeket szokás *termodinamikai potenciáloknak* (a mechanikai potenciállal való analógiának megfelelően) vagy karakterisztikus függvényeknek nevezni: az E energia S , V , a W entalpia S , P , az F szabad energia pedig a V , T változók karakterisztikus függvénye.

A P , T változókkal kapcsolatos termodinamikai potenciált még nem vezettük be. Ezt úgy kaphatjuk meg, ha (15,3)-ban elvégezzük a $P dV = d(PV) - V dP$ helyettesítést, és $d(PV)$ -t átvisszük az egyenlet bal oldalára, így a

$$d\Phi = -S dT + V dP \quad (15,6)$$

összefüggést kapjuk, amivel bevezettük a (szó szűkebb értelmében vett) *termodinamikai potenciált*:¹⁴

$$\Phi = E - TS + PV = F + PV = W - TS. \quad (15,7)$$

¹⁴ Az F mennyiséget gyakran Helmholtz-féle szabad energiának, Φ -t pedig Gibbs-féle szabad energiának (vagy szabad entalpiának) is nevezik.

A (15,6) összefüggésből:

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T. \quad (15,8)$$

Az entalpia úgy fejezhető ki Φ -vel, mint az E energia F segítségével [l. (15,5)]:

$$W = \Phi - T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Phi}{T}\right)_P. \quad (15,9)$$

Ha a térfogaton kívül más λ_i paraméterek is vannak, amelyek meghatározzák a test állapotát, akkor az energia differenciáljának kifejezéséhez hozzá kell adnunk a $d\lambda_i$ differenciálokkal arányos tagokat.

$$dE = T dS - P dV + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i, \quad (15,10)$$

ahol a Λ_i mennyiségek a test állapotának valamilyen függvényei. Mivel a más potenciálokra való áttérés a λ_i változókat nem érinti, világos, hogy F , Φ és W differenciáljaihoz is ugyanezeket a tagokat kell hozzáadnunk:

$$dF = -S dT - P dV + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i$$

stb. A Λ_i mennyiségeket tehát megkaphatjuk a potenciálok bármelyikének λ_i szerinti differenciálásával (de a differenciálás során különböző változókat tekintünk állandónak). Felidézve (11,3)-at, a fentiek alapján felírhatjuk a

$$\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T, V} \quad (15,11)$$

összefüggést, amely kifejezi a test Hamilton-függvénye valamely paraméter szerinti deriváltjának átlagértékét a szabad energia ugyanezen paraméter szerinti deriváltjával. (Hasonló összefüggéseket írhatunk fel Φ és W deriváltjaira is.)

Megemlítjük, hogy ha a λ_i paraméterek értékei keveset változnak, akkor E , F , W és Φ is csak kismértékben változik. Nyilvánvaló, hogy a függvények változásai mindig egyenlőek, ha mindegyiket a megfelelő két változó állandó értéke mellett számítjuk ki:

$$(\delta E)_{S, V} = (\delta F)_{T, V} = (\delta W)_{S, P} = (\delta \Phi)_{T, P}. \quad (15,12)$$

Ezt az állítást, melyet a *kis változások tételének* nevezünk, a továbbiakban gyakran fogjuk használni.

A szabad energiának és a termodinamikai potenciálnak van egy lényeges tulajdonsága, amely meghatározza változásuk előjelét a különböző irreverzibilis folyamatokban. Induljunk ki a (13,7) egyenlőtlenségből, és helyettesítsük be dQ/dt értékét (13,3)-ból:

$$\frac{dE}{dt} + P \frac{dV}{dt} < T \frac{dS}{dt}. \quad (15,13)$$

Tételezzük fel, hogy a folyamat izotermikusan és állandó térfogaton zajlik le ($T = \text{const}$, $V = \text{const}$). Ekkor a fenti egyenlőtlenséget a

$$\frac{d(E-TS)}{dt} = \frac{dF}{dt} < 0 \quad (15,14)$$

alakba írhatjuk. Így egy állandó hőmérsékleten és térfogaton lezajló irreverzibilis folyamat eredményeképpen a test szabad energiája csökken.

Hasonlóan a $P = \text{const}$, $T = \text{const}$ esetben a (15,13) egyenlőtlenség

$$\frac{d\Phi}{dt} < 0 \quad (15,15)$$

alakú lesz, azaz állandó hőmérsékleten és nyomáson lezajló irreverzibilis folyamat a termodinamikai potenciál csökkenését eredményezi.¹⁵

Ezért termikus egyensúlyban a test szabad energiája és termodinamikai potenciálja minimális: az első az állapot állandó T és V melletti változásaira, a második az állapot állandó T és P melletti változásaira.

Feladat

Hogyan számíthatjuk ki egy test részecskéinek átlagos kinetikus energiáját, ha ismerjük szabad energiájának kifejezését?

Megoldás. A Hamilton-függvényt (a kvantum esetben a Hamilton-operátort) az $E(p, q) = U(q) + K(p)$ alakba írhatjuk, ahol $U(q)$ a test részecskéi kölcsönhatásának potenciális energiája, és $K(p)$ a részecskék kinetikus energiája. Az utóbbi az impulzusok kvadratikus függvénye, és fordítva arányos

¹⁵ Emlékeztetünk arra, hogy mindkét esetben olyan folyamatokról (például kémiai reakciókról) beszélünk, amelyek során a test nincs egyensúlyban, és így állapotát a hőmérséklet és a térfogat (vagy a nyomás) nem határozza meg egyértelműen.

a részecskék m tömegével (egyforma részecskékből álló testre). m -et paraméternek tekintve:

$$\frac{\partial E(p, q; m)}{\partial m} = -\frac{1}{m} K(p).$$

Így (15,11)-et alkalmazva, az átlagos kinetikus energiára kapjuk, hogy

$$K = \overline{K(p)} = -m \left(\frac{\partial F}{\partial m} \right)_{T, V}.$$

16. §. Termodinamikai mennyiségek deriváltjai közötti összefüggések

A leggyakrabban használt és gyakorlati szempontból a legalkalmasabb termodinamikai változó párok T , V és T , P . Ezzel kapcsolatban meg kell határozni, hogyan transzformálódnak a termodinamikai mennyiségek egymás szerinti különböző deriváltjai, ha ezeket – mind a függő, mind a független változókat – más változókra alakítjuk át.

Ha a V és T mennyiségeket használjuk független változónak, akkor a transzformáció eredményeit célszerű a P nyomás és a C_v fajhő (mint V és T függvénye) segítségével kifejezni. A térfogat, a nyomás és a hőmérséklet közötti kapcsolatot a *test állapot-egyenletének* nevezzük. Így a keresett összefüggéseknek lehetővé kell tenniük a termodinamikai mennyiségek különböző deriváltjainak kiszámítását az állapotegyenlet és a C_v fajhő segítségével.

Hasonlóan, ha P -t és T -t választjuk alapváltozóknak, akkor az átalakítás eredményeit V és C_p (mint P és T függvénye) segítségével kell kifejezni.

Itt figyelembe kell venni, hogy a C_v fajhő V -függését és a C_p fajhő P -függését (de nem a hőmérsékletfüggését) megkaphatjuk közvetlenül az állapotegyenletből. Valóban, könnyen beláthatjuk, hogy a $(\partial C_v / \partial V)_T$ derivált olyan alakra hozható, amelyben azt a $P(V, T)$ függvény határozza meg. Az $S = -(\partial F / \partial T)_V$ összefüggést felhasználva,

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_S = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = -T \frac{\partial^3 F}{\partial V \partial T^2} = -T \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T,$$

és mivel $(\partial F / \partial V)_T = -P$, a keresett kifejezésre jutunk:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V. \quad (16,1)$$

Hasonlóan megmutathatjuk, hogy

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad (16,2)$$

[az átalakításkor a (15,8) összefüggést kell felhasználni].

Most megmutatjuk, hogyan alakíthatók át a leggyakrabban használt termodinamikai deriváltak.

Az entrópia térfogat vagy nyomás szerinti deriváltját kiszámíthatjuk az állapotegyenletből a termodinamikai mennyiségek differenciáljainak kifejezéséből kapott összefüggés segítségével. Nevezetesen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T,$$

vagy

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (16,3)$$

Hasonlóan,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T,$$

vagy

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (16,4)$$

A $(\partial E/\partial V)_T$ deriváltat kiszámíthatjuk a $dE = T dS - P dV$ azonosságból:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P,$$

vagy (16,3)-at behelyettesítve,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (16,5)$$

Hasonló módon kaphatjuk a következő összefüggéseket:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad (16,6)$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad (16,7)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = C_p - P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_V = C_v + V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (16,8)$$

Végül megmutatjuk, hogyan számíthatjuk ki a C_v fajhőt a C_p fajhőből és az állapotegyenletből, T -t és P -t használva alapváltozóknak. Mivel $C_v = T(\partial S/\partial T)_V$, a $(\partial S/\partial T)_V$ deriváltat kell transzformálni más független változókra. Ilyen átalakítást legegyszerűbben a Jacobi-determinánsok segítségével hajthatunk végre.¹⁶

Írhatjuk, hogy

$$\begin{aligned} C_v &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} = T \frac{\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)}}{\frac{\partial(T, V)}{\partial(T, P)}} = T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \\ &= C_p - T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}. \end{aligned}$$

(16,4)-et behelyettesítve, a keresett összefüggést kapjuk:

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}. \quad (16,9)$$

¹⁶ A $\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}$ Jacobi-determinánsnak a

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix} \quad (I)$$

determináns nevezük. Ennek a következő nyilvánvaló tulajdonságai vannak:

$$\frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = -\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}, \quad (II)$$

$$\frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y. \quad (III)$$

Fennállnak továbbá a következő összefüggések:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(t, s)} \frac{\partial(t, s)}{\partial(x, y)}, \quad (IV)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial\left(\frac{du}{dt}, v\right)}{\partial(x, y)} + \frac{\partial\left(u, \frac{dv}{dt}\right)}{\partial(x, y)}. \quad (V)$$

Hasonlóan, a $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$ fajhőt átírva a V, T változókra a következő összefüggést kapjuk:

$$C_p - C_v = -T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}. \quad (16,10)$$

A $(\partial P/\partial V)_T$ derivált mindig negatív, azaz a test izotermikus tágulásakor nyomása mindig csökken (a 21. §-ban ezt az állítást szigorúan bizonyítani fogjuk). (16,10)-ből következik, hogy minden testre

$$C_p > C_v. \quad (16,11)$$

Egy test adiabatikus kiterjedésekor (vagy összehúzódásakor) entrópiája állandó marad. Ezért adiabatikus folyamatban a test hőmérséklete, nyomása és térfogata közötti összefüggést a különböző deriváltak állandó entrópiánál vett értékei határozzák meg. Most olyan összefüggéseket fogunk levezetni, melyek segítségével kiszámíthatjuk ezeket a deriváltakat a test állapotegyenletéből és fajhőjéből.

A hőmérséklet térfogat szerinti deriváltjára, a V, T független változókra áttérve azt kapjuk, hogy

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = -\frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T,$$

vagy (16,3)-at behelyettesítve.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (16,12)$$

Hasonló módon kaphatjuk a

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (16,13)$$

összefüggést.

Ezekből a kifejezésekből láthatjuk, hogy ha a $(\partial V/\partial T)_p$ hőtágulási együttható pozitív (negatív), akkor adiabatikus tágulásakor a test hőmérséklete csökken (emelkedik).¹⁷

¹⁷ A 21. §-ban szigorúan bizonyítjuk, hogy minden esetben $C_v > 0$, és ezért $C_p > 0$ is teljesül.

Kiszámíthatjuk továbbá a test adiabatikus kompresszibilitását:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(V, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, S)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T,$$

vagy

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{C_v}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \quad (16,14)$$

A $C_p > C_v$ egyenlőtlenség miatt ebből az következik, hogy az adiabatikus kompresszibilitás abszolút értéke mindig kisebb, mint az izotermikus kompresszibilitásé.

Felhasználva a (16,9) és (16,10) képleteket, (16,14)-ből a következő összefüggéseket kaphatjuk:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2, \quad (16,15)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2. \quad (16,16)$$

17. §. A termodinamikai hőmérsékletskála

Most megmutatjuk, hogyan határozható meg, legalábbis elvileg, egy termodinamikai hőmérsékletskála olyan tetszőleges test felhasználásával, amelynek állapotegyenletét kezdetben nem ismerjük. Más szóval, e test segítségével $T = T(\tau)$ összefüggést akarunk létesíteni a T abszolút hőmérsékleti skála és valamely tisztán empirikus τ skála között, melyet egy tetszőleges beosztású „hőmérő” definiál.

Ennek érdekében induljunk ki a következő összefüggésből (amelyben minden mennyiség az adott testre vonatkozik):

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

[itt felhasználtuk (16,4)-et]. Mivel τ és T egyértelmű kapcsolatban van, az állandó τ -nál és az állandó T -nél vett deriváltak megegyeznek. A $(\partial V/\partial T)_p$ deriváltat átírhatjuk a

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \frac{d\tau}{dT}$$

alakba. Így

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_\tau = -T \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \frac{d\tau}{dT},$$

vagy

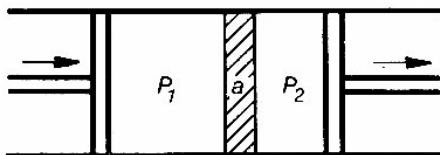
$$\frac{d \ln T}{d\tau} = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P}{\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_\tau}. \quad (17,1)$$

Az egyenlet jobb oldalán álló mindkét mennyiség közvetlenül mérhető mint a τ empirikus hőmérséklet függvénye: a $(\partial Q/\partial P)_\tau$ deriváltat az a hőmennyiség határozza meg, amely ahhoz szükséges, hogy a test kiterjedésekor hőmérsékletét állandó értéken tartsuk, a $(\partial V/\partial \tau)_P$ mennyiséget pedig a test térfogatának felmelegítésre bekövetkező megváltozása adja. Így a (17,1) kifejezés megoldja a kérdéses problémát, segítségével meghatározhatjuk a keresett $T = T(\tau)$ összefüggést.

Ugyanakkor vegyük figyelembe, hogy a (17,1) összefüggés integrálása $\ln T$ -t csak egy additív állandó erejéig határozza meg, ezért a hőmérséklet meghatározásakor tetszőleges, állandó tényező lép fel. Nyilvánvaló, hogy ennek így kell lennie: az abszolút hőmérséklet egységének választása tetszőleges, ami megfelel egy tetszőleges állandó tényező létezésének a $T = T(\tau)$ összefüggésben.

18. §. A Joule–Thomson-folyamat

Tekintsük a következő folyamatot. P_1 nyomású gázt (vagy folyadékot) stacionáriusan átvezetünk egy edénybe, melyben a nyomás P_2 ($P_2 < P_1$). A folyamat stacionaritása azt jelenti, hogy P_1 és P_2 az egész folyamat alatt állandó. Ilyen folyamatot sematikusan úgy képzelhetünk el, mint gáz átáramlását porózus válaszfalon (a 2. ábrán); a nyomást a válaszfal mindkét oldalán megfelelően mozgó dugattyúkkal tartjuk állandó értéken. Ha a válaszfal nyílásai elég kicsik, akkor a gáz makroszkopikus sebességét nullának tekinthetjük. Azt is feltételezzük, hogy a gáz a külső közegtől termikusan izolált.



2. ábra

A fent leírt folyamatot *Joule–Thomson-folyamatnak* nevezzük. Hangsúlyozzuk, hogy ez a folyamat irreverzibilis, ami nyilvánvaló a kis lyukakkal teli válaszfal jelenléte miatt, amelyen fellépő nagy sűrűlási erők felemésztik a gáz sebességét.

Áramoljon át meghatározott mennyiségű, V_1 térfogatú és P_1 nyomású gáz (termikusan izoláltan) a P_2 nyomású tartományba, ahol térfogata V_2 lesz. A gáz $E_2 - E_1$ energiaváltozása a gázon és a gáz által végzett munka különbségével egyenlő; vagyis az a munka, amit rajta végeztünk, mikor kiszorítottuk a V_1 térfogatból (ez $P_1 V_1$ -gyel egyenlő), mínusz a gáz által végzett munka a V_2 térfogat elfoglalásakor P_2 nyomás mellett (ami $P_2 V_2$ -vel egyenlő). Így $E_2 - E_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$, azaz $E_1 + P_1 V_1 = E_2 + P_2 V_2$ vagy

$$W_1 = W_2. \quad (18,1)$$

Egy Joule–Thomson-folyamatban tehát a gáz entalpiája megmarad.

A hőmérséklet megváltozását a nyomásnak a Joule–Thomson-folyamat eredményeként bekövetkező kis változásakor az állandó entalpiánál vett $\partial T/\partial P$ derivált adja meg. A P , T független változókra áttérve ezt a deriváltat átalakíthatjuk a

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{\partial(T, W)}{\partial(P, W)} = \frac{\partial(T, W)}{\partial(P, T)} = - \frac{\left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P}$$

alakba, amiből (14,7) és (16,7) felhasználásával

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] \quad (18,2)$$

adódik.

Az entrópia változását a $(\partial S/\partial P)_W$ derivált adja meg. A $dW = T dS + V dP$ azonosságot átírhatjuk a $dS = dW/T - V dP/T$ alakba, és ebből következik, hogy

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_W = - \frac{V}{T}. \quad (18,3)$$

Ez a mennyiség mindig negatív, ahogy annak lennie kell: a gáz átáramlása egy alacsonyabb nyomású helyre az irreverzibilis Joule–Thomson-folyamat útján, entrópianövekedéssel jár együtt.

Beszéeljünk röviden arról a folyamatról, amelyben a gáz kezdetben a két összekapcsolt edény egyikében van, és a folyamat alatt átterjed a másikba; világos, hogy ez nem stacionárius folyamat, és a nyomások mindkét edényben addig változnak, amíg egyenlőek nem lesznek. Ha egy gáz ilyen kiterjedésekor vákuumba hatol, a gáz E

energiája megmarad. Ha a kiterjedés után a teljes térfogat csak keveset változott, akkor a hőmérséklet megváltozását a $(\partial T/\partial V)_E$ derivált adja meg. Ezt a deriváltat a V, T független változókkal kifejezve, a következő egyenlőséget kapjuk:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = \frac{1}{C_v} \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right]. \quad (18,4)$$

Az entrópiaváltozás pedig

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T}. \quad (18,5)$$

Ahogy azt elvárjuk, az entrópia a gáz kiterjedésekor növekszik.

19. §. A maximális munka

Tekintsünk egy termikusan izolált rendszert, amely olyan testekből áll, melyek nincsenek egyensúlyban egymással. Az egyensúly kialakulása során a rendszer munkát végezhet (valamilyen külső objektumokon). Az egyensúlyba való átmenet azonban különböző módokon történhet, és ilyenkor a rendszer végső egyensúlyi állapota – többek között energiája és entrópiája – különböző lesz.

Ennek megfelelően a nemegyensúlyi rendszerből nyerhető munka teljes mennyisége függ az egyensúly kialakulásának módjától, és felmerül a kérdés, hogy az egyensúly elérésének melyik az a módja, amelynek során a lehetséges maximális munka nyerhető. Itt csak az a munka érdekel bennünket, ami a nemegyensúlyi rendszernek tulajdonítható; ez azt jelenti, hogy el kell tekintenünk attól a munkától, amit a rendszer általános kiterjedésekor végezhetne – ilyen munkát ugyanis egyensúlyban levő rendszer is végezhetne. Ennek megfelelően feltételezzük, hogy a folyamat eredményeként a rendszer térfogata állandó marad (bár a folyamat során változhat is).

Legyen a rendszer kezdeti energiája E_0 , egyensúlyi állapotban pedig az energia mint a rendszer entrópiájának függvénye legyen $E(S)$. Mivel a rendszer termikusan izolált, az általa végzett munka egyszerűen az energia megváltozásával egyenlő:

$$|R| = E_0 - E(S)$$

(itt $|R|$ -et írtunk annak a konvenciónak megfelelően, hogy $R < 0$, ha a rendszer végez munkát).

$|R|$ -et a végállapot S entrópiája szerint differenciálva, a

$$\frac{\partial |R|}{\partial S} = - \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = -T$$

összefüggést kapjuk, ahol T a végállapot hőmérséklete. Látjuk, hogy ez a derivált negatív, azaz S növekedésével $|R|$ csökken. Mivel egy termikusan izolált rendszer entrópiája nem csökkenhet, ezért a lehetséges maximális $|R|$ -et akkor kapjuk, ha S az egész folyamat alatt állandó marad.

Így arra jutottunk, hogy egy rendszer által végzett munka akkor maximális, ha entrópiája állandó marad, azaz amikor az egyensúlyi állapotba való átmenet reverzibilis.

Keressük most meg két különböző T_1 és T_2 hőmérsékletű test közötti kis mennyiségű energia kicserélődésekor végezhető maximális munkát; legyen $T_2 > T_1$. Mindekelőtt megjegyezzük, hogy ha az energia átadása a testek közötti közvetlen kapcsolat útján valósulna meg, akkor egyáltalán nem lenne munkavégzés. Ez a folyamat irreverzibilis lenne [a testek entrópiája $\delta E(1/T_1 - 1/T_2)$ -vel növekedne, ahol δE az átadott energia mennyisége].

Ezért annak érdekében, hogy reverzibilis energiaátadást hozunk létre, és így maximális mennyiségű munkát nyerjünk, szükségünk van valamilyen segédtestre (*munkaközegre*), amely meghatározott reverzibilis körfolyamatot valósít meg. Ennek a folyamatnak úgy kell lezajlania, hogy azok a testek, amelyek között közvetlen energiaátadás van, azonos hőmérsékletűek legyenek. Nevezetesen a T_2 hőmérsékletű munkaközeg kapcsolatba hozzuk a T_2 hőmérsékletű testtel, amelytől izotermikusan meghatározott mennyiségű energiát kap. Ezután adiabatikusan T_1 hőmérsékletre hűtjük, és a kapott energiát ezen a hőmérsékleten adja át a T_1 hőmérsékletű testnek; végül adiabatikusan visszatér kezdeti állapotába. A folyamatban létrejövő kiterjedések során a munkaközeg munkát végez külső objektumokon. A leírt folyamatot *Carnot-körfolyamatnak* nevezzük.

Áttérve most a maximálisan nyerhető munka kiszámítására, megjegyezzük, hogy a munkaközeg nem kell tekintetbe vennünk, mivel az visszatér kezdeti állapotába. Tételizzük fel, hogy a melegebb második test $-\delta E_2 = -T_2 \delta S_2$ energiát veszít, az első test pedig $\delta E_1 = T_1 \delta S_1$ energiát nyer. A folyamat reverzibilitása következtében a két test entrópiáinak összege állandó marad, azaz $\delta S_1 = -\delta S_2$. A végzett munka a két test teljes energiájának csökkenésével egyenlő, azaz

$$|\delta R|_{\max} = -\delta E_1 - \delta E_2 = -T_1 \delta S_1 - T_2 \delta S_2 = -(T_2 - T_1) \delta S_2,$$

vagy

$$|\delta R|_{\max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} |\delta E_2|. \quad (19,1)$$

A végzett munka és a felhasznált energia mennyiségének arányát *hatásfoknak* (η) szokás nevezni. Egy melegebb testről hidegebbre történő energiaátadás maximális hatásfoka (19,1)-ből:

$$\eta_{\max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \quad (19,2)$$

Célszerűbben használható mennyiség az úgynevezett *hasznossági tényező* (n), melyet az elvégzett munka és az adott feltételek mellett kapható maximális munka hányadosaként definiálunk. Nyilvánvaló, hogy $n = \eta/t_{\max}$.

20. §. Külső közegben levő test által végzett maximális munka

Vizsgáljuk most meg a maximális munka problémáját más körülmények között. Tételezzük fel, hogy a test külső közegben van, amelynek T_0 hőmérséklete és P_0 nyomása különbözik a testétől (T és P). A test munkát végezhet valamely objektumon, amelyet mind a közegtől, mind az adott testtől termikusan izoláltak tételezünk fel. A közeg, a benne levő test és az objektum, amelyen a munkavégzés történik, együttesen zárt rendszert alkotnak. A közeg térfogata és energiája olyan nagy, hogy ezek megváltozása a testben lezajló folyamatok eredményeként nem változtatja meg lényegesen a közeg hőmérsékletét és nyomását; ezért ezeket állandónak tekinthetjük.

Ha a közeg nem lenne jelen, akkor a test által egy termikusan izolált objektumon végzett munka a test állapotának adott megváltozása esetén (azaz adott kezdeti és végállapot mellett) egyértelműen meghatározott mennyiség lenne, amely a test energiájának megváltozásával egyenlő. Ha a folyamatban közeg is jelen van, az eredmény már nem lesz egyértelmű, és felmerül az a kérdés, hogy mi az a maximális munka, amit a test végezhet, állapotának adott megváltozása mellett.

Ha egy állapotból egy másikba való átmenetkor a test végez munkát egy külső objektumon, akkor a második állapotból az elsőbe történő fordított irányú átmenet esetében valamilyen külső forrásnak kell munkát végeznie a testen. Az egyes átmenetnek, amelyben a test végez $|R|_{\max}$ maximális munkát, megfelel egy fordított átmenet, amely egy külső forrástól R_{\min} minimális munkát igényel. Nyilvánvaló, hogy az $|R|_{\max}$ és R_{\min} munkák egymással egyenlőek, és így meghatározásuk problémája teljesen ekvivalens; ezért azt a munkát vizsgáljuk, amelyet a külső, termikusan izolált energiaforrás végez a testen.

A folyamat alatt a test hőt és munkát cserélhet a közeggel. A közeg által a testen végzett munkát ki kell zárunk a testen végzett teljes munkából, mivel bennünket

csak az adott külső objektum által végzett munka érdekel. Így a test energiájának teljes ΔE megváltozása, állapotának valamely (nem szükségszerűen kis) változásakor, három részből tevődik össze: a külső forrás által a testen végzett R munka, a közeg által végzett munka és a közegtől felvett hő. Ahogy korábban rámutattunk, a közeg nagy mérete következtében hőmérséklete és nyomása állandónak tekinthető; ezért a közegnek a testen végzett munkája $P_0 \Delta V_0$, az általa kibocsátott hő pedig $-T_0 \Delta S_0$ (az indexes mennyiségek a közegre, az index nélküliek a testre vonatkoznak). Így

$$\Delta E = R + P_0 \Delta V_0 - T_0 \Delta S_0.$$

Mivel a közeg és a test együttes térfogata állandó marad, $\Delta V_0 = -\Delta V$. Továbbá, az entrópiánövekedés törvénye értelmében $\Delta S + \Delta S_0 \cong 0$ (a munkát végző termikusan izolált forrás entrópiája egyáltalán nem változik), így $\Delta S_0 \cong -\Delta S$. Ezért a $R = \Delta E - P_0 \Delta V_0 + T_0 \Delta S_0$ összefüggésből

$$R \cong \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V. \quad (20,1)$$

Egyenlőség reverzibilis folyamat esetén áll fenn. Így ismét arra jutottunk, hogy az átmenet akkor valósul meg minimális munka felhasználásával (és a fordított folyamat maximális munkavégzéssel), ha a folyamat reverzibilis. A minimális munka értékét az

$$R_{\min} = \Delta(E - T_0 S + P_0 V) \quad (20,2)$$

összefüggés adja meg (mivel T_0 és P_0 állandó, bevihetjük őket a Δ -jel alá), vagyis ez a munka az $E - T_0 S + P_0 V$ mennyiség megváltozásával egyenlő. Maximális munkára az összefüggést nyilvánvalóan ellentétes előjellel kell felírni:

$$|R|_{\max} = -\Delta(E - T_0 S + P_0 V), \quad (20,3)$$

mivel a kezdeti és végállapotok felcserélődnek.

Ha a folyamat során a test minden időpillanatban egyensúlyi állapotban van (de természetesen nincs egyensúlyban a közeggel), akkor egy infinitezimális állapotváltozásra (20,2)-t más alakba írhatjuk; helyettesítsük a $dE = T dS - P dV$ egyenlőséget a $dR_{\min} = dE - T_0 dS + P_0 dV$ kifejezésbe. Ekkor

$$dR_{\min} = (T - T_0) dS - (P - P_0) dV. \quad (20,4)$$

Itt két sajátos esetet említünk meg. Ha a test térfogata és hőmérséklete állandó marad, és az utóbbi a közeg hőmérsékletével egyenlő, akkor (20,2)-ből látható, hogy $R_{\min} = \Delta(E - TS)$, vagy

$$R_{\min} = \Delta F, \quad (20,5)$$

azaz a minimális munka a test szabad energiájának megváltozásával egyenlő. Ha a hőmérséklet és a nyomás állandó, és $T = T_0, P = P_0$, akkor

$$R_{\min} = \Delta\Phi, \quad (20,6)$$

tehát a külső forrás által végzett munka a test termodinamikai potenciáljának a megváltozásával egyenlő.

Hangsúlyozzuk, hogy mindkét speciális esetben olyan testet kell tekintetnünk, amely nincs egyensúlyban, és ezért T és V (vagy P) egyedül nem határozza meg az állapotát; ellenkező esetben ezeknek a mennyiségeknek az állandósága azt jelentené, hogy semmilyen folyamat nem mehet végbe. Beszélhetünk például kémiai reakcióról kölcsönható anyagok keverékében, az oldódás folyamatáról stb.

Most tételezzük fel, hogy a testet a külső közegben magára hagyjuk, és nem végzünk munkát rajta. A testben spontán, irreverzibilis folyamatok mennek végbe, melyek a testet egyensúlyi állapotba hozzák. A (20,1) összefüggésbe $R = 0$ -t kell tennünk, és így azt kapjuk, hogy

$$\Delta(E - T_0S + P_0V) \leq 0. \quad (20,7)$$

Ez azt jelenti, hogy a folyamatok eredményeként az $E - T_0S + P_0V$ mennyiség csökken, és egyensúlyban minimális lesz.

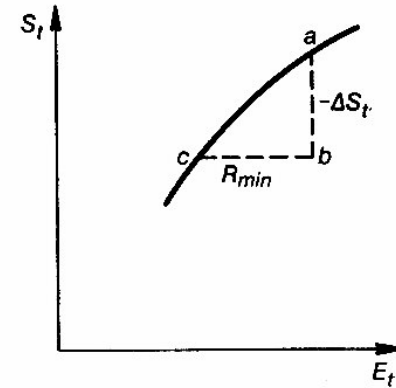
Állandó $T = T_0$ hőmérsékleten és állandó $P = P_0$ nyomáson végbemenő spontán folyamatokban a test Φ termodinamikai potenciálja, állandó $T = T_0$ hőmérsékleten és térfogaton lezajló folyamatokban pedig a test F szabad energiája csökken. Ezeket az eredményeket más módon már megkaptuk a 15.§-ban. Megjegyezzük, hogy az itt adott levezetésben nem tételeztük fel, hogy a test hőmérséklete és térfogata (vagy nyomása) az egész folyamat alatt állandó marad; azt állíthatjuk, hogy a test termodinamikai potenciálja (vagy szabad energiája) csökken minden olyan folyamatban, amelynek kezdetén és végén a hőmérséklet és a nyomás (vagy térfogat) ugyanaz (és a közegével egyenlő), még akkor is, ha ezek a mennyiségek a folyamat valamely részében változtak.

A minimális munkának még más termodinamikai jelentést is adhatunk. Legyen S_t a test és a közeg együttes teljes entrópiája. Ha a test egyensúlyban van a közeggel, akkor S_t az E_t teljes energia függvénye:

$$S_t = S_t(E_t).$$

Ha a test nincs egyensúlyban a közeggel, akkor teljes entrópiájuk (a teljes energia ugyanazon E_t értékénél) valamilyen $\Delta S_t < 0$ mennyiséggel különbözik az $S_t(E_t)$ értéktől. A 3. ábrán az $S_t(E_t)$ függvényt vastag vonallal jelöltük, a függőleges ab

szakasz pedig a $-\Delta S_t$ mennyiséget jelenti. A vízszintes bc szakasz a teljes energia megváltozása, amikor a test a közeggel való egyensúlyi állapotból reverzibilisen átmegy a b pontnak megfelelő állapotba. Más szóval, ez a szakasz azt a minimális munkát jelöli, amelyet egy külső forrásnak kell végeznie ahhoz, hogy a közeggel egyensúlyban levő testet adott állapotba vigye. Az említett egyensúlyi állapot (c pont a 3. ábrán) nyilvánvalóan nem esik egybe az E_t adott értékének megfelelő egyensúlyi állapottal (a pont).



3. ábra

Mivel a test az egész rendszerhez képest nagyon kicsi, a benne lezajló folyamatok a teljes energia és entrópia viszonylag jelentéktelen megváltozásához vezetnek. Ezért a 3. ábrából következik, hogy

$$\Delta S_t = -\frac{dS_t(E_t)}{dE_t} R_{\min}.$$

De a dE_t/dS_t derivált a rendszer egyensúlyi hőmérséklete, azaz a közeg T_0 hőmérséklete. Így

$$\Delta S_t = -\frac{R_{\min}}{T_0} = -\frac{1}{T_0} (\Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V). \quad (20,8)$$

Ez az összefüggés azt fejezi ki, hogy a zárt rendszer (a test és a közeg) entrópiája mennyire tér el lehetséges maximális értékétől, ha a test nincs egyensúlyban a közeggel; itt ΔE , ΔS és ΔV a test energiájának, entrópiájának és térfogatának eltérése a teljes egyensúly állapotában felvett értékektől.

21. §. Termodinamikai egyenlőtlenségek

Amikor az entrópia maximumának feltételéből a termikus egyensúly feltételeit megkaptuk, mindeddig csak az entrópia első deriváltjait vizsgáltuk. Megkövetelve az entrópia energia és térfogat szerinti deriváltjainak eltűnését, az egyensúlyra azt a feltételt kaptuk (9. §, 12. §), hogy a hőmérséklet és a nyomás a test minden részében ugyanaz. Az első deriváltak eltűnése azonban a szélsőérték létezésének csak szükséges feltétele, és nem biztosítja azt, hogy az entrópiának valóban maximuma van. Ahhoz, hogy egy maximum létezésére elégséges feltételeket kapjunk, mint ismeretes, a függvény második deriváltjait kell megvizsgálnunk.

Ezt a vizsgálatot azonban célszerűbb a zárt rendszer entrópiájára vonatkozó maximumfeltétel helyett más, ezzel ekvivalens feltételből kiindulva elemezni.¹⁸ Gondolatban különítsünk el a vizsgált testből egy kicsi (de makroszkopikus) részt. Ehhez viszonyítva a test fennmaradó része külső közegnek tekinthető. Ekkor az előző szakasz eredményeiből tudjuk, hogy egyensúlyban az

$$E - T_0 S + P_0 V$$

mennyiség minimális, ahol E , S , V a test adott részének energiája, entrópiája és térfogata, T_0 és P_0 pedig a külső közegnek, azaz a test fennmaradó részének hőmérséklete és nyomása. Nyilvánvaló, hogy a vizsgált rész hőmérséklete és nyomása egyensúlyi állapotban ugyancsak T_0 és P_0 .

Így az egyensúlyi állapotból való minden kis eltérés során az $E - T_0 S + P_0 V$ mennyiség változásának pozitívnak kell lennie, azaz

$$\delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V > 0. \quad (21,1)$$

Más szóval, a minimális munka, amely ahhoz szükséges, hogy egy testet egyensúlyi állapotból egy szomszédos állapotba vigyünk, szükségképpen pozitív.

A továbbiakban a termodinamikai mennyiségek és egyensúlyi értékeik közötti eltérésekben szereplő együtthatók mindegyikén azok egyensúlyi értékét értjük, és ennek megfelelően a nulla indexet elhagyjuk.

A δE megváltozást Taylor-sorba fejtvé (E -t S és V függvényének tekintve) másodrendben azt kapjuk, hogy

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial S} \delta S + \frac{\partial E}{\partial V} \delta V + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta V^2 \right).$$

¹⁸ Az entrópiának a makroszkopikus mozgás impulzusától való függésével kapcsolatban már megvizsgáltuk mind az első, mind a második deriváltakra vonatkozó feltételeket (10. §). Ezek eredményeként kaptuk azokat a megszorításokat, hogy a testben nem lehet belső makroszkopikus mozgás, valamint azt, hogy a hőmérséklet csak pozitív lehet.

De $\partial E / \partial S = T$, $\partial E / \partial V = -P$, úgyhogy az elsőrendű tagok a $T \delta S - P \delta V$ különbséggel egyenlőek, és így kiesnek, mikor δE -t (21,1)-be helyettesítjük. Következésképpen a

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta V^2 > 0 \quad (21,2)$$

feltételt kapjuk. Ismeretes, hogy ez az egyenlőtlenség akkor áll fenn tetszőleges δS és δV mellett, ha az alábbi két feltétel teljesül:¹⁹

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0, \quad (21,3)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)^2 > 0. \quad (21,4)$$

Mivel

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{C_v},$$

a (21,3) feltétel $T/C_v > 0$ alakú lesz, vagyis

$$C_v > 0, \quad (21,5)$$

tehát az állandó térfogaton vett fajhő mindig pozitív.

A (21,4) feltételt felírhatjuk Jacobi-determináns segítségével a

$$\frac{\partial \left[\left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \right]}{\partial(S, V)} = - \frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} > 0$$

alakba. A T és V változókra áttérve:

$$\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} = \frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)} = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0.$$

Mivel $C_v > 0$, ez ekvivalens a

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T < 0 \quad (21,6)$$

¹⁹ Azt a speciális esetet, amikor (21,4)-ben egyenlőségjel áll, később, a 152. §-ban vizsgáljuk meg.

feltétellel, azaz állandó hőmérsékleten a térfogat növekedése mindig nyomáscsökkenéssel jár.

A (21,5) és (21,6) feltételeket *termodinamikai egyenlőtlenségeknek* nevezzük. Azok az állapotok, amelyekben ezek a feltételek nem teljesülnek, instabilak, és nem létezhetnek a természetben.

A 16. §-ban már említettük, hogy a (21,6) egyenlőtlenség és (16,10) alapján $C_p > C_v$ mindig teljesül. Ezért (21,5)-ből azt kapjuk, hogy mindig teljesül a következő egyenlőtlenség is:

$$C_p > 0. \quad (21,7)$$

C_p és C_v pozitívítása azt jelenti, hogy az energia a hőmérsékletnek monoton növekvő függvénye állandó térfogaton, az entalpia pedig ugyanilyen függvénye a hőmérsékletnek, de állandó nyomáson. Az entrópia mind állandó térfogaton, mind állandó nyomáson monoton növekszik a hőmérséklettel.

A test bármely kis részére levezetett (21,5) és (21,6) feltételek természetesen a test egészére is érvényesek, mivel egyensúlyban minden kis rész hőmérséklete és nyomása egyenlő. Ekkor feltételezzük, hogy a test homogén (egyelőre csak ilyen testekkel foglalkozunk). Hangsúlyozzuk, hogy a fenti feltételek csak homogén testekre teljesülnek. Tekintsünk például egy testet, amelynek részecskéit gravitációs erő tartja össze; az ilyen test nyilvánvalóan inhomogén, a középpontja körül sűrűbb. Az ilyen test egészének fajhője lehet nullánál kisebb, azaz a test felmelegedhet, ha energiája csökken. Megjegyezzük, hogy ez nem mond ellent annak a ténynek, hogy a fajhő a test minden kis részére pozitív, mivel az egész test energiája ilyen feltételek mellett nem egyenlő részei energiáinak összegével – a részek közötti gravitációs kölcsönhatásból is kapunk energiájárulékot.

A levezetett egyenlőtlenségek az egyensúly feltételei. Teljesülésük azonban még nem elegendő ahhoz, hogy az egyensúly teljesen stabil legyen.

Létezhetnek ugyanis olyan állapotok, amelyekből való végtelenül kis eltéréseknél az entrópia csökken és a test mindig visszatér kezdeti állapotába; bizonyos véges eltérések esetén azonban az entrópia nagyobb lehet, mint a kezdeti állapotban volt. Ilyen véges eltérés után a test nem tér vissza kezdeti állapotába; ellenkezőleg, egy másik egyensúlyi állapot felé tart, amelynek entrópiája nagyobb, mint a kezdeti állapoté. Ennek a lehetőségnek megfelelően az egyensúlyi állapotok között meg kell különböztetnünk *metastabil* és *stabil* állapotokat. Ha a test metastabil állapotban van, akkor az állapotából való elegendően nagy eltérések után nem tér vissza kezdeti állapotába. Bár egy metastabil állapot bizonyos határok között tartós, előbb vagy utóbb a test mindenhogy átmegy egy másik, stabil állapotba. Ez utóbbi az entrópia lehető legnagyobb maximumának felel meg; ha egy ilyen állapotból kitérítjük a testet, az előbb vagy utóbb visszatér oda.

22. §. A Le Châtelier-elv

Tekintsünk egy testből és az őt körülvevő közegből álló zárt rendszert. Legyen S a rendszer teljes entrópiája, y pedig valamilyen, a testre vonatkozó mennyiség, amelynek függvényében, ha maximális az entrópia, azaz $\partial S/\partial y = 0$, akkor maga a test egyensúlyban van, bár nincs szükségszerűen egyensúlyban a közeggel. Legyen továbbá x egy másik, ugyanazzal a testtel kapcsolatos olyan termodinamikai mennyiség, hogy ha $\partial S/\partial y = 0$ -val együtt $\partial S/\partial x = 0$ is fennáll, akkor nemcsak a test van belső egyensúlyban, hanem a közeggel is egyensúlyban van.

Vezessük be az

$$X = -\frac{\partial S}{\partial x}, \quad Y = -\frac{\partial S}{\partial y} \quad (22,1)$$

jelöléseket. Teljes termodinamikai egyensúlyban az S entrópia maximális. Ennek feltétele az

$$X = 0, \quad Y = 0 \quad (22,2)$$

egyenlőtlenségek teljesülése mellett a

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > 0, \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x > 0, \quad (22,3)$$

valamint a

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2 > 0 \quad (22,4)$$

egyenlőtlenségek fennállása.

Tételezzük fel, hogy valamilyen kis külső hatás a test és a közeg egyensúlyát megzavarja, az x mennyiség kissé megváltozik, az $X = 0$ feltétel már nem áll fenn; feltesszük továbbá, hogy az adott hatás y -t nem befolyásolja közvetlenül. Legyen az x mennyiség megváltozása Δx ; a zavar pillanatában X változása:

$$(\Delta X)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \Delta x.$$

Állandó y mellett változtatva az x mennyiséget, természetesen az $Y = 0$ feltétel sem marad érvényben, azaz felborul a test belső egyensúlya. Miután ez az egyensúly újból helyreáll, az $X = \Delta X$ mennyiség értéke:

$$(\Delta X)_{Y=0} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} \Delta x,$$

ahol a deriváltat állandó és nullával egyenlő Y mellett kell venni.

Hasonlítsuk most össze ΔX két értékét. A Jacobi-determinánsok tulajdonságait felhasználva azt kapjuk, hogy

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, Y)} = \frac{\frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, y)}}{\frac{\partial(x, Y)}{\partial(x, y)}} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y - \frac{\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x}.$$

Ebben a kifejezésben a második tag nevezője (22,3)-nak megfelelően pozitív. A (22,4) feltételt is figyelembe véve,

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} > 0, \quad (22,5)$$

vagy

$$|(\Delta X)_y| > |(\Delta X)_{Y=0}|. \quad (22,6)$$

A (22,5) és (22,6) egyenlőtlenségek a *Le Châtelier-elvet* fejezik ki.

Az x mennyiség Δx megváltozását tekintsük a testre gyakorolt külső hatás mértékének, ΔX -et pedig a fenti hatás eredményeként a test tulajdonságaiban bekövetkező változások mértékének. A (22,6) egyenlőtlenség azt mutatja, hogy amikor a testet az egyensúlyi állapotból kivívó külső hatás után a test egyensúlya megint helyreáll, ΔX csökken. Ezért a *Le Châtelier-elvet* a következő módon fogalmazhatjuk meg.

Egy testet egyensúlyi állapotából kivívó külső hatás a testben olyan folyamatokat indukál, amelyek a hatás eredményeit gyengítik.

A mondottakat példákkal világítjuk meg.

Először is kényelmi okokból némileg megváltoztatjuk az X és az Y mennyiségek definícióját. (20,8)-nak megfelelően a közegből és a testből álló rendszer entrópiájának megváltozása $-R_{\min}/T_0$; itt T_0 a közeg hőmérséklete, R_{\min} pedig a testet a közeggel való egyensúlyból az adott állapotba vivő lehetséges folyamatokban végzett legkisebb munka. Ennek alapján írhatjuk, hogy

$$X = \frac{1}{T_0} \frac{\partial R_{\min}}{\partial x}, \quad Y = \frac{1}{T_0} \frac{\partial R_{\min}}{\partial y}. \quad (22,7)$$

A test állapotának infinitezimális megváltozása esetén azonban [I. (20,4)]

$$dR_{\min} = (T - T_0) dS - (P - P_0) dV;$$

itt minden index nélküli mennyiség a testre vonatkozik, a nulla indexes mennyiségek pedig a közegre.

Ha x a test S entrópiája, akkor $X = (T - T_0)/T_0$. Az $X = 0$ egyensúlyi feltételből $T = T_0$, azaz a test és a közeg hőmérsékletének egyenlősége adódik. A (22,5) és

(22,6) feltételek alapján pedig

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y > \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y=0} > 0, \quad (22,8)$$

$$|(\Delta T)_y| > |(\Delta T)_{Y=0}|. \quad (22,9)$$

Ezeknek az egyenlőtlenségeknek a fizikai tartalma a következő. Az x mennyiségnek – a test entrópiájának – megváltozása azt jelenti, hogy a test meghatározott mennyiségű hőt vesz fel (vagy veszít). Ennek eredményeként magának a testnek az egyensúlya is felborul, és többek között megváltozik a hőmérséklete $[(\Delta T)_y]$ -nal]. A test egyensúlyának helyreállása a hőmérséklet-változás abszolút értékének csökkenéséhez vezet [ez most $(\Delta T)_{Y=0}$ -val egyenlő], azaz úgy hat, hogy a külső hatás eredményeit csökkentse. Más szóval, a test melegítése (hűtése) olyan folyamatok keletkezését segíti elő, amelyek csökkenteni (növelni) igyekeznek a test hőmérsékletét.

Legyen most x a test V térfogata. Ekkor $X = -(P - P_0)/T_0$. Egyensúlyban $X = 0$, azaz $P = P_0$. A (22,5) és (22,6) egyenlőtlenségek szerint

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_y < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{Y=0} < 0, \quad (22,10)$$

$$|(\Delta P)_y| > |(\Delta P)_{Y=0}|. \quad (22,11)$$

Ha a test egyensúlyát úgy zavarjuk meg, hogy megváltoztatjuk a térfogatát (állandó hőmérsékleten), akkor nyomása megváltozik. A testben az egyensúly helyreállása a nyomásváltozás abszolút értékének csökkenésére vezet. Figyelembe véve, hogy a test térfogatának csökkenése megnöveli a nyomását (és fordítva), azt mondhatjuk, hogy a test térfogatának csökkenése (növekedése) olyan folyamatokat ösztönöz, amelyek igyekeznek csökkenteni (növelni) a nyomását.

Később ezeknek az eredményeknek számos alkalmazásával fogunk találkozni (oldatok, kémiai reakciók stb.).

Megjegyezzük még, hogy ha a (22,8) egyenlőtlenségben az y mennyiség a test térfogata, akkor

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y=0} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P},$$

mivel ebben az esetben az $Y = 0$ feltétel alapján $P = P_0$, azaz a nyomás állandó. Így visszakapjuk a jól ismert $C_P > C_V > 0$ egyenlőtlenséget.

Hasonlóan, ha (22,10)-ben y -nak a test entrópiáját vesszük, akkor az $Y = 0$ feltétel állandó hőmérsékletet jelent, és így azt kapjuk, hogy

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0,$$

ami szintén már ismert eredmény.

23. §. A Nernst-tétel

Az a tény, hogy a C_v fajhő pozitív, azt jelenti, hogy az energia a hőmérséklet monoton növekedő függvénye. Megfordítva, ha a hőmérséklet csökken, az energia is monoton csökken, és így a lehető legkisebb hőmérsékleten, azaz abszolút nulla fokon, a testnek a lehető legalacsonyabb energiájú állapotban kell lennie. Ha a testet gondolatban részekre bontjuk, és energiáját e részek energiái összegének tekintjük, akkor azt állíthatjuk, hogy a részek mindegyike olyan állapotban lesz, melyben energiája a lehető legkisebb; nyilvánvalóan ahhoz, hogy az összeg minimális legyen, minden tagjának minimális értéket kell felvennie.

Így abszolút nulla fokon a test bármely részének meghatározott kvantumállapotban, nevezetesen alapállapotban kell lennie. Más szóval, e részek statisztikus súlyai mind 1-gyel egyenlőek, és így a szorzatuk, azaz a test egésze makroszkopikus állapotának statisztikus súlya is 1, és a test entrópiája – statisztikus súlyának a logaritmus – nulla.

Tehát a következő fontos következtetésre jutottunk: abszolút nulla fokon minden test entrópiája eltűnik (ez az úgynevezett *Nernst-tétel*; W. Nernst, 1906).²⁰

Hangsúlyozzuk, hogy ezt a tételt a kvantumstatistikából vezettük le, amelyben a diszkrét kvantumállapotok fogalma alapvető szerepet játszik. Tisztán klasszikus statistikából, melyben az entrópia csak egy tetszőleges additív állandó erejéig van meghatározva (lásd 7. §), ez a tétel nem vezethető le.

A Nernst-tétel alapján más termodinamikai mennyiségek viselkedésére is következtethetünk $T \rightarrow 0$ esetén. Könnyen látható, hogy a $T = 0$ hőmérsékleten a C_p és a C_v fajhő is eltűnik:

$$C_p = C_v = 0, \quad \text{ha } T = 0. \quad (23,1)$$

²⁰ A félreértések elkerülése végett hangsúlyozzuk; itt arról beszélünk, hogy miközben a hőmérséklet nullához tart, a többi feltétel változatlan marad – például állandó térfogat vagy állandó nyomás mellett. Ha viszont a gáz hőmérséklete például úgy tart nullához, hogy ezzel egyidejűleg a sűrűsége is végtelen kicsi lesz, akkor az entrópiának nem kell nullához tartania.

Ez azonnal következik a fajhő definíciójából, amelyet a

$$C = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \ln T}$$

alakba írhatunk. $T \rightarrow 0$ esetén $\ln T \rightarrow -\infty$, és mivel S állandó értékhez tart (nullához), a fenti derivált nyilvánvalóan nullához tart.

A hőtágulási együttható szintén eltűnik:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0, \quad \text{ha } T = 0. \quad (23,2)$$

Ez a derivált (16,4) szerint $-(\partial S/\partial P)_T$, ami a $T = 0$ pontban nulla, mert $S = 0$, a nyomás pedig tetszőleges. Hasonlóan látható, hogy

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0, \quad \text{ha } T = 0. \quad (23,3)$$

Az entrópia abszolút nulla foknál rendszerint valamilyen hatványfüggvény szerint tart nullához, azaz $T \rightarrow 0$ esetén $S = aT^n$, ahol a a nyomásnak vagy a térfogatnak a függvénye. Nyilvánvaló, hogy ebben az esetben a fajhők és a $(\partial V/\partial T)_P$, $(\partial P/\partial T)_V$ mennyiségek ugyanazon törvény szerint tartanak nullához (ugyanazzal az n -nel).

Végül belátható, hogy a $C_p - C_v$ különbség gyorsabban tart nullához, mint maguk a fajhők, azaz

$$\frac{C_p - C_v}{C_p} = 0, \quad \text{ha } T = 0. \quad (23,4)$$

Ha $T = 0$, akkor legyen például $S \sim T^n$. Ekkor (16,9)-ből látjuk, hogy $C_p - C_v \sim T^{2n+1}$, és így $(C_p - C_v)/C_p \sim T^{n+1}$ [vegyük figyelembe, hogy a $(\partial V/\partial P)_T$ kompresszibilitás $T = 0$ hőmérsékleten általában véges marad].

Ha a test fajhője ismert a hőmérséklet változásának teljes tartományában, akkor az entrópiát integrálással kiszámíthatjuk. Az entrópia hőmérsékletfüggését adott nyomás esetén az

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (23,5)$$

összefüggés adja meg. Az entalpiára a megfelelő összefüggés:

$$W = W_0 + \int_0^T C_p dT, \quad (23,6)$$

ahol W_0 az entalpia értéke $T = 0$ -nál. A $\Phi = W - TS$ termodinamikai potenciálra így a következő összefüggést kapjuk:

$$\Phi = W_0 + \int_0^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (23,7)$$

24. §. Termodinamikai mennyiségek függése a részecskeszámától

Az energia és az entrópia mellett más additív termodinamikai mennyiségek is vannak, például F, Φ, W szintén additívak (ez közvetlenül a definíciójukból következik, ha figyelembe vesszük, hogy egy egyensúlyi állapotban a hőmérséklet és a nyomás állandó a testben). Ebből a tulajdonságból meghatározott következtetéseket vonhatunk le arra vonatkozóan, hogyan függenek ezek a mennyiségek a testben levő részecskék számától. Itt olyan testeket vizsgálunk, amelyek azonos részecskékből (molekulákból) épülnek fel; minden eredményünk közvetlenül általánosítható különböző részecskékből álló testekre, azaz keverékekre (85. §).

Egy mennyiség additivitása azt jelenti, hogy ha az anyag tömegét (és ezzel a részecskék N számát) megváltoztatjuk egy bizonyos szorzótényezővel, akkor a mennyiség ugyanezzel a szorzóval változik meg. Más szóval, egy additív termodinamikai mennyiség az additív változók homogén elsőrendű függvénye.

Fejezzük ki a test energiáját az entrópia és a térfogat, valamint a részecskeszám függvényeként. Mivel S és V is additív, ez a függvény

$$E = Nf\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right) \quad (24,1)$$

alakú, ami N, S és V legáltalánosabb homogén elsőrendű függvénye. Az F szabad energia N, T és V függvénye. Mivel a hőmérséklet állandó a testben, a térfogat pedig additív, hasonló megfontolások alapján írhatjuk, hogy

$$F = Nf\left(\frac{V}{N}, T\right). \quad (24,2)$$

A W entalpiára, amelyet N, S és P függvényeként fejezünk ki, hasonló módon kapjuk, hogy

$$W = Nf\left(\frac{S}{N}, P\right). \quad (24,3)$$

Végül a termodinamikai potenciálra mint N, P, T függvényére

$$\Phi = Nf(P, T). \quad (24,4)$$

Mindeddig a részecskeszámot lényegében minden testre megadott, állandó paraméternek tekintettük. Most N -et formálisan egy további független változónak vesszük. Ekkor a termodinamikai potenciálok differenciáljainak kifejezéséhez dN -nel arányos tagokat kell hozzáadni. Például az energia teljes differenciáljára a

$$dE = T dS - P dV + \mu dN \quad (24,5)$$

összefüggést írhatjuk fel, ahol μ a következő parciális deriváltat jelenti:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S, V}. \quad (24,6)$$

A μ mennyiséget a test kémiai potenciáljának nevezzük. Hasonlóan W, F és Φ differenciálja most

$$dW = T dS + V dP + \mu dN, \quad (24,7)$$

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN, \quad (24,8)$$

$$d\Phi = -S dT + V dP + \mu dN \quad (24,9)$$

ugyanazzal a μ -vel. Ezekből a kifejezésekből következik, hogy

$$\mu = \left(\frac{\partial W}{\partial N}\right)_{S, P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{P, T}, \quad (24,10)$$

azaz a kémiai potenciált megkaphatjuk az E, W, F, Φ mennyiségek bármelyikének a részecskeszám szerinti differenciálásával, bár azt minden esetben különböző változók segítségével fejezzük ki.

A Φ mennyiséget differenciálva (24,4)-ben azt kapjuk, hogy $\mu = \partial\Phi/\partial N = f(P, T)$, azaz

$$\Phi = N\mu. \quad (24,11)$$

Így egy (azonos részecskékből álló) test kémiai potenciálja nem más, mint a test egy molekulára jutó termodinamikai potenciálja. Minthogy a kémiai potenciál kifejezhető csak a P és T változókkal, nem függ N -től. A kémiai potenciál differenciáljára

így azonnal felírhatjuk a következő kifejezést:

$$d\mu = -s dT + v dP, \quad (24,12)$$

ahol s és v az egy molekulára jutó entrópia és térfogat.

Ha egy meghatározott mennyiségű anyagot vizsgálunk (ahogy azt eddig általában tettük), akkor a részecskeszám állandó, és az anyag térfogata változik. Különítsünk most el gondolatban egy meghatározott térfogatot a test belsejében, és vizsgáljuk az ebben a térfogatban levő anyag mennyiségét; ez esetben az N részecskeszám változik, a térfogat pedig állandó marad. Ekkor például a (24,8) egyenlőség

$$dF = -S dT + \mu dN$$

alakú lesz; itt T és N a független változó. Most vezessünk be egy új termodinamikai függvényt úgy, hogy a második független változó ne N , hanem μ legyen. Behelyettesítve a

$$\mu dN = d(\mu N) - N d\mu$$

azonosságot,

$$d(F - \mu N) = -S dT - N d\mu$$

adódik. De $\mu N = \Phi$ és $F - \Phi = -PV$, így az új termodinamikai függvény (amelyet Ω -val jelölünk) egyszerűen

$$\Omega = -PV, \quad (24,13)$$

és

$$d\Omega = -S dT - N d\mu. \quad (24,14)$$

A részecskeszámot úgy kapjuk meg, hogy Ω -t a kémiai potenciál szerint differenciáljuk állandó hőmérséklet és térfogat mellett:

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} = V\left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_{T,V}. \quad (24,15)$$

Ugyanúgy, ahogy E , W , F és Φ kis változásainak egyenlőségét levezettük [a megfelelő mennyiségpárok állandó értéke mellett; l. (15,12)], könnyű megmutatni, hogy a $(\delta\Omega)_{T,\mu,V}$ megváltozás állandó T , μ , V mellett ugyanilyen tulajdonságú. Más szóval,

$$(\delta E)_{S,V,N} = (\delta F)_{T,V,N} = (\delta\Phi)_{T,P,N} = (\delta W)_{S,P,N} = (\delta\Omega)_{T,\mu,V}. \quad (24,16)$$

Végül, éppúgy ahogy a 15.§-ban és a 20.§-ban a szabad energiára és a termodinamikai potenciálra beláttuk, meg lehet mutatni, hogy egy állandó T , V és μ mellett

lezajló reverzibilis folyamatban végzett munka az Ω függvény megváltozásával egyenlő. Termikus egyensúlyban az Ω függvénynek minimuma van az állapot minden – állandó T , V , μ mellett – megváltozása esetén.

Feladat

Fejezzük ki a C_v fajhőt a T , μ , V változók segítségével.

Megoldás. Transzformáljuk a $C_v = T(\partial S/\partial T)_{V,N}$ deriváltat a T , V , μ változókra. Így V -t állandónak tekintve:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_N = \frac{\partial(S, N)}{\partial(T, N)} = \frac{\partial(S, N)}{\partial(T, \mu)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mu - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial\mu}\right)_T \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu}{\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_T}.$$

De

$$\left(\frac{\partial S}{\partial\mu}\right)_T = -\frac{\partial^2\Omega}{\partial T \partial\mu} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu,$$

azért

$$C_v = T \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mu - \frac{\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu^2}{\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_T} \right\}.$$

25. §. Test egyensúlya külső térben

Tekintsünk most egy időben állandó, külső térben levő testet. Ekkor a test egyes részei különböző külső feltételek között vannak, és így a test nem homogén. Az egyik egyensúlyi feltétel, mint korábban, most is az, hogy a hőmérséklet állandó a testben; a nyomás azonban most különböző pontokban különböző lehet.

A második egyensúlyi feltétel levezetéséhez tekintsünk két szomszédos térfogatot, és követeljük meg, hogy az $S = S_1 + S_2$ entrópiájuk maximális legyen, ha a test többi részének állapota adott. A maximum szükséges feltételeinek egyike a $\partial S/\partial N_1$ derivált eltűnése. Mivel a két térfogatban levő részecskék teljes $N_1 + N_2$ száma állandó, azért

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \frac{\partial N_2}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = 0.$$

A $dE = T dS + \mu dN$ azonosságot a

$$dS = \frac{dE}{T} - \frac{\mu}{T} dN$$

alakba írva látjuk, hogy $(\partial S/\partial N)_{E,T} = -\mu/T$. Így a $\mu_1/T_1 = \mu_2/T_2$ egyenlőséget kapjuk. De egyensúlyban $T_1 = T_2$, ezért $\mu_1 = \mu_2$. Arra az eredményre jutunk tehát, hogy külső térben egyensúlyi állapotban, $T = \text{const}$ mellett teljesülnie kell a

$$\mu = \text{const} \quad (25,1)$$

feltételnek is; azaz a kémiai potenciál a test minden részére ugyanaz. Az egyes részek kémiai potenciálja a hőmérséklet, a nyomás és a külső teret jellemző paraméterek függvénye. Ha nincs tér, akkor μ és T állandóságából automatikusan következik a nyomás állandósága.

Gravitációs térben egy molekula u potenciális energiája csak tömegközéppontja x, y, z koordinátáinak függvénye (és független az atomok eloszlásától a molekulán belül). Ebben az esetben a test termodinamikai mennyiségeinek megváltozását egyszerűen megkaphatjuk úgy, hogy energiájához hozzáadjuk molekulái potenciális energiáját a térben. Így például a kémiai potenciál (az egy molekulára jutó termodinamikai potenciál) alakja $\mu = \mu_0 + u(x, y, z)$ lesz, ahol $\mu_0(P, T)$ a tér nélküli kémiai potenciál. Így az egyensúly feltételét gravitációs térben a

$$\mu_0(P, T) + u(x, y, z) = \text{const} \quad (25,2)$$

alakba írhatjuk.

A homogén gravitációs tér speciális esetében $u = mgz$ (m egy molekula tömege, g a nehézségi gyorsulás, z pedig a függőleges koordináta). Differenciáljuk (25,2)-t a z koordináta szerint állandó hőmérsékleten, így a

$$v dP = -mg dz$$

összefüggést kapjuk, ahol $v = (\partial \mu_0/\partial P)_T$ a fajlagos térfogat. Kis nyomásváltozásokra v állandónak tekinthető. A $\rho = m/v$ sűrűséget bevezetve, majd integrálva, azt kapjuk, hogy

$$P = \text{const} - \rho gz,$$

ami az összenyomhatatlan folyadék hidrosztatikai nyomására vonatkozó szokásos összefüggés.

26. §. Forgó testek

Termikus egyensúlyban, amint azt a 10. §-ban láttuk, a test csak egyenletes haladó mozgást végezhet, vagy merev testként egyenletesen foroghat. Az egyenletes haladó mozgást nem kell külön tárgyalni, mivel – a Galilei-féle relativitási elvből következően – nem befolyásolja a test mechanikai, és így a termodinamikai tulajdonságait sem. A test termodinamikai mennyiségei csak annyiban változnak, hogy a test kinetikus energiáját hozzá kell adnunk belső energiájához.

Tekintsünk egy rögzített tengely körül Ω szögsebességgel egyenletesen forgó testet. Legyen $E(p, q)$ a test energiája nyugvó koordináta-rendszerben, $E'(p, q)$ pedig a testtel együtt forgó koordináta-rendszerben. A mechanikából tudjuk, hogy e mennyiségek között fennáll az

$$E'(p, q) = E(p, q) - \Omega \mathbf{M}(p, q) \quad (26,1)$$

összefüggés, ahol $\mathbf{M}(p, q)$ a test impulzusmomentuma.²¹

Így az $E'(p, q)$ energia az Ω szögsebességtől mint paramétertől függ, és

$$\frac{\partial E'(p, q)}{\partial \Omega} = -\mathbf{M}(p, q).$$

Ezt az egyenletet a statisztikus eloszlás szerint átlagolva és (11,3)-at felhasználva,

$$\left(\frac{\partial E'}{\partial \Omega} \right)_s = -\mathbf{M}, \quad (26,2)$$

ahol $E' = \overline{E'(p, q)}$, $\mathbf{M} = \overline{\mathbf{M}(p, q)}$ a test átlagos (termodinamikai) energiája és impulzusmomentuma.

A fenti összefüggés alapján egy forgó test energiájának differenciálját adott térfogaton a

$$dE' = T dS - \mathbf{M} d\Omega \quad (26,3)$$

alakba írhatjuk. Az $F' = E' - TS$ szabad energiára (a forgó koordináta-rendszerben) hasonlóan kapjuk, hogy

$$dF' = -S dT - \mathbf{M} d\Omega. \quad (26,4)$$

²¹ Lásd I. 39. §. Bár az ott levezetett (39,13) képlet a klasszikus mechanikán alapult, a kvantumelméletben pontosan ugyanez az összefüggés érvényes a megfelelő mennyiségek operátoraira. Ezért az ezután levezetett termodinamikai egyenletek nem függenek attól, hogy a test részecskéinek mozgását klasszikusan vagy a kvantummechanika segítségével írjuk-e le.

A (26,1) egyenlőséget átlagolva, látjuk, hogy

$$E' = E - M\Omega. \quad (26,5)$$

Ennek differenciálját (26,3)-ba helyettesítve, megkapjuk az energia differenciálját a nyugvó koordináta-rendszerben:

$$dE = T dS + \Omega dM. \quad (26,6)$$

A szabad energiára az $F = E - TS$ összefüggésnek megfelelően

$$dF = -S dT + \Omega dM \quad (26,7)$$

adódik. Ezekben az összefüggésekben a független változó nem a szögsebesség, hanem az impulzusmomentum, és

$$\Omega = \left(\frac{\partial E}{\partial M} \right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial M} \right)_T. \quad (26,8)$$

Amint a mechanikából tudjuk, az egyenletes forgás bizonyos értelemben ekvivalens a centrifugális és a Coriolis-erőnek megfelelő erőter megjelenésével. A centrifugális erő arányos a test méreteivel (tartalmazza a forgástengelytől mért távolságot), míg a Coriolis-erő teljesen független a test nagyságától. Ennek következtében ez utóbbi hatása forgó makroszkopikus test termodinamikai tulajdonságaira általában jelentéktelen a centrifugális erő hatásához viszonyítva, és rendszerint teljesen elhanyagolható.²² Forgó test termikus egyensúlyának feltételét tehát egyszerűen úgy kaphatjuk meg, hogy (25,2)-ben $u(x, y, z)$ helyére beírjuk a részecskék centrifugális energiáját:

$$\mu_0(P, T) - \frac{m\Omega^2 r^2}{2} = \text{const}, \quad (26,9)$$

ahol μ_0 a nyugalomban levő test kémiai potenciálja; egy molekula tömege m , a forgástengelytől mért távolsága pedig r . Hasonló okból egy forgó test E teljes energiáját felírhatjuk belső energiájának (amit E_{bel} jelöl) és forgási energiájának összegeként:

$$E = E_{\text{bel}} + \frac{M^2}{2I}, \quad (26,10)$$

²² Megmutatható, hogy a klasszikus statisztikában a Coriolis-erők egyáltalán nem befolyásolják a test statisztikus tulajdonságait; l. 34. §.

ahol I a testnek a forgástengelyre vonatkozó tehetetlenségi nyomatéka. Ne felejtjük el, hogy a forgás általában megváltoztatja a test tömegeloszlását, így a test tehetetlenségi nyomatéka és belső energiája általában függ Ω -tól (vagy M -tól). Ezeket a mennyiségeket csak akkor tekinthetjük Ω -tól független állandóknak, ha a forgás elegendően lassú.

Tekintsünk egy izolált, egyenletesen forgó, adott tömegeloszlású szilárd testet. A test entrópiája belső energiájának a függvénye, ezért

$$S = S\left(E - \frac{M^2}{2I}\right).$$

A test izoláltsága következtében teljes energiája és impulzusmomentuma megmarad, entrópiája pedig M és E adott értékeinél maximális. Így arra a következtetésre jutunk, hogy a test egyensúlyi forgása olyan tengely körül történik, amelyre a tehetetlenségi nyomaték a lehető legnagyobb. Ez automatikusan biztosítja, hogy a forgástengely a test egyik fő tehetetlenségi tengelye. Ez azonban már a következő okok miatt is nyilvánvaló: ha a test nem az egyik fő tehetetlenségi tengelye körül forog, akkor, ahogy azt a mechanikából tudjuk, a forgástengely helyzete is változik (precesszió); más szóval, a forgás nem egyenletes, és így nem alakulhat ki egyensúlyi állapot.

27. §. Termodinamikai összefüggések a relativisztikus tartományban

A relativisztikus mechanika számos változáshoz vezet a szokásos termodinamikai összefüggésekben. Itt csak a legérdekesebb változásokat vizsgáljuk.

Ha a részecskék mikroszkopikus mozgása relativisztikussá válik, akkor az általános termodinamikai összefüggések nem változnak, de a relativitáselmélet szerint a nyomás és a test energiája között a következő fontos egyenlőtlenség teljesül:

$$P < \frac{E}{3V}, \quad (27,1)$$

ahol E a test energiája, amely magában foglalja részecskéinek nyugalmi energiáját is.²³

²³ Lásd II. 35§. Megjegyezzük azonban, hogy ennek az egyenlőtlenségnek nincs olyan általános bizonyítása, amely a részecskék közötti kölcsönhatásnak a természetben előforduló minden típusára (nemcsak az elektromágnesesre) alkalmazható volna.

Elvi jelentőségű változásokat kapunk a termikus egyensúly feltételeiben, ha az általános relativitáselmélet alkalmazásával a test saját gravitációs terét is figyelembe vesszük. Tekintsünk egy nyugalomban levő makroszkopikus testet; ennek gravitációs tere természetesen állandó. Egy állandó gravitációs térben meg kell különböztetnünk a test valamelyik kis részének megmaradó E_0 energiáját az adott pontban levő megfigyelő által mért E energiától. Ezeket a mennyiségeket az

$$E_0 = E\sqrt{g_{00}}$$

egyenlőség kapcsolja össze, ahol g_{00} a metrikus tenzor időkomponense [I. II. 88. §; (88,9) képlet, a $v = 0$, és az $mc^2 = E$ helyettesítéssel]. A 9. §-ban bebizonyítottuk, hogy egyensúlyban a hőmérséklet a testben állandó. A gondolatmenetből világosan látszik, hogy az entrópiának a megmaradó E_0 energia szerinti deriváltja az a mennyiség, amelynek állandónak kell lennie a testben. A megfigyelő által a tér adott pontjában mért T hőmérséklet, amit az entrópiának az E energia szerinti deriváltja határoz meg, a test különböző pontjaiban különböző.

Annak érdekében, hogy kvantitatív összefüggést kapjunk, vegyük észre, hogy az entrópia, definíciójának lényegéből következően, kizárólag a test belső állapotától függ, és így a gravitációs tér megjelenésével nem változik (feltéve, hogy a tér nem befolyásolja a test belső állapotát; ez a feltétel gyakorlatilag mindig teljesül). Ezért a megmaradó E_0 energia entrópia szerinti deriváltja $T\sqrt{g_{00}}$ és így a test termikus egyensúlyának egyik feltétele:

$$T\sqrt{g_{00}} = \text{const.} \quad (27,2)$$

Hasonlóan módosul az egyensúly második feltétele, a kémiai potenciál állandósága. A kémiai potenciált úgy definiáltuk, mint az energia részecskeszám szerinti deriváltját. Mivel a gravitációs tér a részecskeszámot nyilvánvalóan nem változtatja meg, a kémiai potenciál minden adott pontban ugyanazt az összefüggést elégíti ki, mint a hőmérséklet:

$$\mu\sqrt{g_{00}} = \text{const.} \quad (27,3)$$

Megjegyezzük, hogy a (27,2) és (27,3) összefüggéseket a

$$T = \text{const} \cdot \frac{dx^0}{ds}, \quad \mu = \text{const} \cdot \frac{dx^0}{ds} \quad (27,4)$$

alakba írhatjuk, így lehetővé válik, hogy a testet ne csak hozzá rögzített vonatkoztatási rendszerben vizsgáljuk, hanem olyanban is, amelyikben mozog (a test egésze forog). Ekkor a dx^0/ds deriváltat a test adott pontja által leírt világvonal mentén kell venni.

Gyenge (newtoni) gravitációs térben $g_{00} = 1 + 2\varphi/c^2$, ahol φ a gravitációs potenciál (I. II. 87. §). Ezt (27,2)-be helyettesítve és a négyzetgyökös kifejezést sorba fejtve, a gyenge tér közelítésben

$$T = \text{const} \cdot \left(1 - \frac{\varphi}{c^2}\right). \quad (27,5)$$

$\varphi < 0$ figyelembevételével azt kapjuk, hogy egyensúlyban a hőmérséklet magasabb a testnek azokban a részeiben, ahol $|\varphi|$ nagyobb, azaz mélyen a test belsejében. A nemrelativisztikus mechanika határesetében ($c \rightarrow \infty$) a (27,5) kifejezés a várakozásnak megfelelően átmegy a $T = \text{const}$ alakba.

Hasonlóan alakíthatjuk át a (27,3) feltételt is, de figyelembe kell vennünk, hogy a relativisztikus kémiai potenciál a határátmenet során nem közvetlenül a kémiai potenciál tér nélküli szokásos (nemrelativisztikus) kifejezésébe (amit μ_0 -val jelölünk) megy át, hanem $\mu_0 + mc^2$ -be, ahol mc^2 a test egyes részecskéinek nyugalmi energiája. Ezért

$$\mu\sqrt{g_{00}} \approx (\mu_0 + mc^2) \left(1 + \frac{\varphi}{c^2}\right) \approx \mu_0 + mc^2 + m\varphi,$$

úgyhogy a (27,3) feltétel a

$$\mu_0 + m\varphi = \text{const}$$

alakba megy át, ami a várakozásnak megfelelően megegyezik (25,2)-vel.

Végül egy hasznos összefüggést adunk meg, ami a (27,2) és (27,3) feltételek közvetlen következménye. Az említett egyenlőségeket elosztva egymással, azt kapjuk, hogy $\mu/T = \text{const}$, amiből következik, hogy $d\mu/\mu = dT/T$. Másrészt (24,12)-nek megfelelően, állandó (egységnyi) térfogatra fennáll a

$$dP = S dT + N d\mu$$

összefüggés, ahol S és N a test egységnyi térfogatra jutó entrópia és részecskeszám. A $dT = (T/\mu) d\mu$ összefüggést behelyettesítve, és figyelembe véve, hogy $\mu N + ST = \Phi + ST = \varepsilon + P$ (itt ε az egységnyi térfogatra jutó energia), a keresett összefüggést kapjuk:²⁴

$$\frac{d\mu}{\mu} = \frac{dP}{\varepsilon + P}. \quad (27,6)$$

²⁴ A nemrelativisztikus esetben a $\mu \approx mc^2$, $\varepsilon \approx \rho c^2 \gg P$ (ρ a sűrűség) összefüggések felhasználásával azt kapjuk, hogy $d\mu = v dP$ ($v = m/\rho$ az egy részecskére jutó térfogat), ahogy azt $T = \text{const}$ esetén el is várjuk.

III. FEJEZET

A GIBBS-ELOSZLÁS

28. §. A Gibbs-eloszlás

Most áttérünk az I. fejezetben felvetett probléma tárgyalására. Meghatározzuk egy tetszőleges makroszkopikus test eloszlásfüggvényét, amely egy nagy zárt rendszer kis része (alrendszere). Ennek a problémának a legcélszerűbb és legáltalánosabb megoldása azon alapszik, hogy a mikrokanonikus eloszlást alkalmazzuk az egész rendszerre.

Válasszuk el a kérdéses testet a zárt rendszertől, így a rendszert két részből állónak tekintjük: az egyik az adott test, a másik pedig a rendszer többi része, amit a test szempontjából „közegnek” nevezünk.

A (6,6) mikrokanonikus eloszlás alakja ekkor

$$dw = \text{const} \cdot \delta(E + E' - E^{(0)}) d\Gamma d\Gamma', \quad (28,1)$$

ahol E , $d\Gamma$ és E' , $d\Gamma'$ rendre a testre, illetve a közegre vonatkozik, $E^{(0)}$ pedig a zárt rendszer energiájának adott értéke; ez egyenlő a test és a közeg energiájának $E + E'$ összegével.

Az egész rendszer egy olyan állapotának w_n valószínűségét keressük, amelyben a test valamilyen meghatározott (E_n energiájú) kvantumállapotban, azaz mikroszkopikusan leírt állapotban van. A közeg mikroszkopikus állapota közömbös, azaz valamilyen makroszkopikusan leírt állapotban levőnek tekintjük. Legyen $\Delta E'$ a közeg makroszkopikus állapotának statisztikus súlya; jelöljük továbbá $\Delta E'$ -vel a közeg energiaértékeinek azt a tartományát, amely a kvantumállapotok $\Delta E'$ tartományának felel meg a 7. §-ban jelzett értelemben.

A keresett w_n valószínűséget úgy kaphatjuk meg, hogy (28,1)-ben $d\Gamma$ helyére 1-et, E helyére E_n -et írunk, és $d\Gamma'$ szerint integrálunk:

$$w_n = \text{const} \cdot \int \delta(E_n + E' - E^{(0)}) d\Gamma'.$$

Legyen $\Gamma'(E')$ a közeg olyan kvantumállapotainak teljes száma, melyek energiája

kisebb vagy egyenlő, mint E' . Mivel az integrandus csak E' -től függ,

$$d\Gamma' = \frac{d\Gamma'(E')}{dE'} dE'$$

felhasználásával áttérhetünk az E' szerinti integrálásra. A $d\Gamma'/dE'$ deriváltat a

$$\frac{d\Gamma'}{dE'} = \frac{e^{S'(E')}}{\Delta E'}$$

arányal helyettesíthetjük (l. 7. §); itt $S'(E')$ a közeg entrópiája energiájának függvényében (természetesen $\Delta E'$ is függ E' -től). Így

$$w_n = \text{const} \cdot \int \frac{e^{S'}}{\Delta E'} \delta(E' + E_n - E^{(0)}) dE'.$$

A δ -függvény jelenléte következtében az integrálás az $E' = E^{(0)} - E_n$ helyettesítésre vezet, és így a

$$w_n = \text{const} \cdot \left(\frac{e^{S'}}{\Delta E'} \right)_{E' = E^{(0)} - E_n} \quad (28,2)$$

kifejezést kapjuk. Vegyük most figyelembe, hogy a test kicsi, ezért E_n energiája kicsi $E^{(0)}$ -hoz képest. A $\Delta E'$ mennyiség viszonylag nagyon keveset változik E' kis változásainál; ezért $\Delta E'$ -ben E' -t egyszerűen $E^{(0)}$ -val helyettesíthetjük, így ez E_n -től független állandóvá válik. Az $e^{S'}$ exponenciális szorzóban az $S'(E^{(0)} - E_n)$ kifejezést sorba fejthetjük E_n szerint, a lineáris tagig bezárólag:

$$S'(E^{(0)} - E_n) = S'(E^{(0)}) - E_n \frac{dS'(E^{(0)})}{dE^{(0)}}.$$

De az S' entrópia energia szerinti deriváltja egyszerűen $1/T$, ahol T a rendszer hőmérséklete (a test és a közeg hőmérséklete egyforma, mivel feltételeztük, hogy a rendszer egyensúlyban van).

Így végül a w_n valószínűségeloszlásra a következő kifejezést kapjuk:

$$w_n = A \exp \left(-\frac{E_n}{T} \right), \quad (28,3)$$

ahol A valamilyen, E_n -től független normálási állandó. (28,3) az egyik legjelentősebb összefüggés a statisztikus fizikában; olyan makroszkopikus test statisztikus eloszlását adja meg, amely kis része valamilyen nagy zárt rendszernek. A (28,3) eloszlást *Gibbs-*

eloszlásnak, vagy *kanonikus eloszlásnak* nevezzük; a klasszikus statisztikus fizikában ezt az összefüggést *J. W. Gibbs* vezette le 1901-ben.

Az A normálási állandót a $\sum w_n = 1$ feltétel határozza meg, ahonnan

$$\frac{1}{A} = \sum_n e^{-E_n/T} \quad (28,4)$$

következik. Az adott testtel kapcsolatos bármely f fizikai mennyiség átlagértékét kiszámíthatjuk a Gibbs-eloszlás segítségével az

$$\bar{f} = \sum_n w_n f_{nn} = \frac{\sum_n f_{nn} e^{-E_n/T}}{\sum_n e^{-E_n/T}} \quad (28,5)$$

összefüggés alapján.

A klasszikus statisztikában (28,3)-nak pontosan megfelelő kifejezést kapunk a fázistérbeli eloszlásfüggvényre:

$$\varrho(p, q) = A e^{-E(p, q)/T}, \quad (28,6)$$

ahol $E(p, q)$ a test energiája, részecskéi koordinátáinak és impulzusainak függvényében.¹ Az A normálási állandót az

$$\int \varrho dp dq = A \int e^{-E(p, q)/T} dp dq = 1 \quad (28,7)$$

feltétel határozza meg.

A gyakorlatban sokszor előfordul, hogy a részecskék teljes mikroszkopikus mozgása nem kváziklasszikus, hanem csak bizonyos szabadsági foknak megfelelő mozgás ilyen. A többi szabadsági foknak megfelelő mozgás kvantumozott (így, például, a molekulák haladó mozgása lehet kváziklasszikus, viszont az atomok mozgása a molekulákon belül kvantumozott). Ilyen esetben a test energianívóit a kváziklasszikus koordináták és impulzusok függvényeként írhatjuk fel: $E_n = E_n(p, q)$, ahol n a mozgás „kvantumozott részét” meghatározó kvantumszámok összességét jelenti; adott n mellett a p, q értékeket paramétereknek tekinthetjük. Ekkor a Gibbs-eloszlás kifejezése

$$dw_n(p, q) = A e^{-E_n(p, q)/T} dp_{kl} dq_{kl} \quad (28,8)$$

alakú, ahol $dp_{kl} dq_{kl}$ a „kváziklasszikus” koordináták és impulzusok differenciáljainak szorzata.

¹ A félreértések elkerülése végett ismét emlékeztetünk arra, hogy w_n (vagy ϱ) az energia monoton függvénye, és egyáltalán nincs maximuma $E = \bar{E}$ -nél. Ennél az energiaértéknél éles maximuma az energia szerinti eloszlásfüggvénynek van, amelyet megkapunk, ha a w_n függvényt a $d\Gamma(E)/dE$ deriválttal megszorozzuk.

Végül a Gibbs-eloszlás felhasználásával megoldható problémák körével kapcsolatban a következő megjegyzést tesszük. Ezt az eloszlást mindaddig annak tekintettük, ami valójában, egy alrendszer statisztikus eloszlásának. Nagyon fontos azonban, hogy ugyanez az eloszlás teljes sikerrel használható zárt testek alapvető statisztikus tulajdonságainak leírására is. Valóban, a test olyan tulajdonságai, mint termodinamikai mennyiségeinek értéke vagy részecskéi koordinátáinak és sebességeinek valószínűségeloszlása, nyilvánvalóan független attól, hogy zártnak tekintjük-e a testet vagy képzeletbeli hőtartályba helyezük (7. §). Ez utóbbi esetben azonban, a test alrendszerre válik, és a Gibbs-eloszlás szigorúan véve alkalmazható lesz. A Gibbs-eloszlás használatakor zárt és nemzárt test között különbség valójában csak akkor lép fel, amikor a test teljes energiája fluktuációinak viszonylag érdektelen problémáját vizsgáljuk. E mennyiség átlagos fluktuációjára a Gibbs-eloszlás nullától különböző értéket ad, aminek egy közegben levő test esetében van fizikai jelentése, de teljesen értelmetlen egy zárt testre, mert ennek energiája definíció szerint állandó, és nem fluktuál.

A Gibbs-eloszlás alkalmazásának lehetősége zárt testekre (a fenti értelemben) abból is látható, hogy az lényegében csak nagyon kevéssé különbözik a mikrokanonikus eloszlástól (és ugyanakkor gyakorlati számításokra sokkal alkalmasabb). Valójában a mikrokanonikus eloszlás közelítőleg ekvivalens azzal a feltételezéssel, hogy egy test adott teljes energiájához tartozó összes mikroállapot egyformán valószínű. A kanonikus eloszlás az energia értékeit „szétkeni” valamilyen intervallumon, amelynek szélessége (ami az energia átlagos fluktuációjának nagyságrendjével azonos) azonban makroszkopikus testek esetén elhanyagolhatóan kicsi.

29. §. A Maxwell-eloszlás

A Gibbs-eloszlás klasszikus alakjában az $E(p, q)$ energia mindig kifejezhető két tag, a kinetikus és a potenciális energia összegeként. Ezek közül az első az atomok impulzusainak kvadratikus függvénye,² a második viszont az atomok koordinátáitól függ, a függvény alakját pedig a testben levő részecskék kölcsönhatási törvénye határozza meg (és a külső tér, ha van). Ha a kinetikus és a potenciális energiát rendre $K(p)$ és $U(q)$ jelöli, akkor $E(p, q) = K(p) + U(q)$, és a $dw = \varrho(p, q) dp dq$ valószínűség alakja

$$dw = A \exp\left(-\frac{U(q)}{T} - \frac{K(p)}{T}\right) dp dq,$$

² Itt derékszögű koordinátákat használunk.

azaz dw két tényező szorzatára bomlik, melyek egyike csak a koordinátáktól, a másik csak az impulzusoktól függ. Ez azt jelenti, hogy az impulzusok (vagy sebességek) és a koordináták valószínűségei függetlenek egymástól abban az értelemben, hogy az impulzusok meghatározott értékei nem befolyásolják a koordináták egyes értékeinek valószínűségét, és fordítva. Így az impulzusok különböző értékeinek valószínűségét a

$$dw_p = ae^{-K(p)/T} dp, \quad (29,1)$$

a koordináták valószínűségeloszlását pedig a

$$dw_q = be^{-U(q)/T} dq \quad (29,2)$$

alakba írhatjuk.

Mivel az impulzusok minden lehetséges értékéhez tartozó valószínűségek összege 1 kell, hogy legyen (ugyanaz áll fenn a koordinátákra is), a dw_p és dw_q valószínűségek mindegyike normált, vagyis az adott test impulzusainak vagy koordinátáinak összes értékére vett integrálja 1. Ezekből a feltételekből a (29,1)-ben és (29,2)-ben fellépő a és b állandók meghatározhatók.

Folytatva az impulzusok valószínűségeloszlásainak vizsgálatát, újból hangsúlyozzuk, hogy a klasszikus statisztikában egy ilyen eloszlás egyáltalán nem függ a test részecskéi közötti kölcsönhatástól vagy a külső tér speciális alakjától, és így az eloszlás bármilyen testre alkalmazható formában kifejezhető.³

Az egész test kinetikus energiája a benne levő összes atom kinetikus energiáinak összegével egyenlő, és a valószínűségeloszlás újból az egyes atomok impulzusától függő tényezők szorzatára bontható. Ez megint azt jelenti, hogy a különböző atomok impulzusértékeinek valószínűségei függetlenek egymástól, vagyis az egyik atom impulzusa nem befolyásolja a többi atom impulzusértékeinek valószínűségét. Ezért felírhatjuk az egyes atomok impulzusainak valószínűségeloszlását.

Egy m tömegű atom kinetikus energiája $(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m$, ahol p_x, p_y, p_z az impulzus Descartes-koordinátái, a valószínűségeloszlás pedig

$$dw_p = ae^{-\frac{1}{2mT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z.$$

Az a állandót a normálási feltétel határozza meg. A p_x, p_y, p_z szerinti integrálások külön-külön elvégezhetők a jól ismert

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

³ A kvantumstatisztikában ez az állítás általában nem érvényes.

összefüggés segítségével. Ennek eredményeként azt kapjuk, hogy $a = (2\pi mT)^{-3/2}$, és így végül az impulzusok valószínűségeloszlásának kifejezése:

$$dw_p = \frac{1}{(2\pi mT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mT}\right) dp_x dp_y dp_z. \quad (29,3)$$

Ha az impulzusokról áttérünk a sebességekre ($\mathbf{p} = m\mathbf{v}$), felírhatjuk a megfelelő eloszlást a sebességekre is:

$$dw_v = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2T}\right] dv_x dv_y dv_z. \quad (29,4)$$

Ez az úgynevezett Maxwell-eloszlás (J. C. Maxwell, 1860). Megjegyezzük, hogy ez ismét három független tényező szorzatára bontható:

$$dw_{v_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} e^{-mv_x^2/2T} dv_x, \dots, \quad (29,5)$$

melyek mindegyike a sebesség különálló komponenseinek valószínűségeloszlását definiálja.

Ha a test molekulákból áll (például egy többatomos gáz), akkor a különálló atomokra érvényes Maxwell-eloszlás mellett ugyanez az eloszlás áll fenn a molekulák egészének haladó mozgására is. Valóban, a haladó mozgás energiája leválasztható a molekula kinetikus energiájából — amelynek additív része —, és ennek eredményeként a keresett eloszlás (29,4) alakú lesz, ahol most m a molekula teljes tömege, v_x, v_y, v_z pedig tömegközéppontjának sebességkomponensei. Hangsúlyoznunk kell, hogy a molekula haladó mozgására fennálló Maxwell-eloszlás az atomok molekulán belüli mozgásának természetétől (és a molekula forgásától) függetlenül érvényes, még akkor is, ha az utóbbit a kvantummechanika segítségével kell leírunk.⁴

A (29,4) kifejezést a „sebességtérbeli” Descartes-koordinátákkal írtuk fel. Térbeli polárkoordinátákra áttérve, a

$$dw_v = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^2 \sin \theta \cdot d\theta \, d\varphi \, dv \quad (29,6)$$

kifejezést kapjuk, ahol v a sebesség abszolút értéke, θ és φ pedig a sebesség irányát meghatározó polárszögek. A szögek szerinti integrálást elvégezve a sebesség abszolút értékének valószínűségeloszlását kapjuk:

$$dw_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^2 \, dv. \quad (29,7)$$

⁴ A Maxwell-eloszlás nyilvánvalóan érvényes folyadékba szórt kicsi, de makroszkopikus részecskéik úgynevezett Brown-mozgására is.

Néha célszerű hengerkoordinátákat használni a sebességtérben. Ekkor

$$dw_v = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2)}{2T}\right] v_r dv_r dv_\varphi, \quad (29,8)$$

ahol v_r a sebesség z komponense, v_φ a z tengelyre merőleges komponens, φ pedig az utóbbi irányát meghatározó szög.

Számítsuk ki egy atom kinetikus energiájának átlagértékét. Az átlagérték definíciójának és (29,5)-nek a felhasználásával a sebesség bármelyik Descartes-komponensének négyzetére kapjuk a

$$\overline{v_x^2} = \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-mv_x^2/2T} dv_x = \frac{T}{m} \quad (29,9)$$

összefüggést.⁵ Ezért egy atom kinetikus energiájának átlagértéke $3T/2$. Így azt mondhatjuk, hogy a test összes részecskéjének átlagos kinetikus energiája a klasszikus statisztikában mindig $3NT/2$, ahol N a teljes részecskeszám.

⁵ Tájékoztatásul közöljük az

$$I_n = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x} x^n dx$$

alakú integrálok értékeit, amelyekkel a Maxwell-eloszlás alkalmazásaiban gyakran találkozunk. Az $\alpha x^2 = y$ helyettesítéssel azt kapjuk, hogy

$$I_n = \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{n+1}{2}} \int_0^{\infty} e^{-y} y^{\frac{n-1}{2}} dy = \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{n+1}{2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right),$$

ahol $\Gamma(x)$ a gamma-függvény. Ha például $n = 2r$, $r > 0$, akkor

$$I_{2r} = \frac{(2r-1)!!}{2^{r+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2r+1}}}$$

ahol $(2r-1)!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2r-1)$. Ha $r = 0$, akkor

$$I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

Ha pedig $n = 2r+1$, akkor

$$I_{2r+1} = \frac{r!}{2\alpha^{r+1}}$$

Ugyanez az integrál a $-\infty$ és $+\infty$ határok között az utóbbi esetben nullával, az előző kettőben pedig a 0-tól végtelenig vett integrál kétszeresével egyenlő.

Feladatok

1. Határozzuk meg a sebesség abszolút értéke n -edik hatványának átlagértékét.

Megoldás. (29,7) felhasználásával kapjuk, hogy

$$\langle v^n \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-mv^2/2T} v^{n+2} dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2T}{m}\right)^{n/2} \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right).$$

Ha n páros ($n = 2r$), akkor

$$\langle v^{2r} \rangle = \left(\frac{T}{m}\right)^r (2r+1)!!.$$

Páratlan n -re ($n = 2r+1$)

$$\langle v^{2r+1} \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{2T}{m}\right)^{\frac{2r+1}{2}} (r+1)!$$

2. Határozzuk meg a sebességfluktuáció négyzetének átlagát.

Megoldás. Az 1. feladat eredményét felhasználva, $n = 1$ és $n = 2$ esetén

$$\langle (\Delta v)^2 \rangle = \overline{v^2} - \bar{v}^2 = \frac{T}{m} \left(3 - \frac{8}{\pi}\right).$$

3. Határozzuk meg egy atom kinetikus energiájának átlagértékét, az energia négyzetének átlagértékét, valamint átlagos négyzetes fluktuációját.

Megoldás. Az 1. feladat eredményét felhasználva, azt kapjuk, hogy

$$\bar{\varepsilon} = \frac{m}{2} \bar{v}^2 = \frac{3T}{2}, \quad \overline{\varepsilon^2} = \frac{15}{4} T^2, \quad \langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle = \frac{3}{2} T^2.$$

4. Határozzuk meg egy atom kinetikus energiájának valószínűségeloszlását.

Megoldás.

$$dw_\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi T^3}} e^{-\frac{\varepsilon}{T}} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon.$$

5. Határozzuk meg egy forgó molekula szögsebességének valószínűségeloszlását.

Megoldás. Éppúgy, mint a haladó mozgás esetében, a klasszikus statisztikában a valószínűségeloszlás minden molekula forgására külön-külön felírható. A merev testnek tekintett molekula forgásának kinetikus energiája (az atomok molekulán belüli oszcillációjának kicsisnyége miatt ez jogos feltételezés):

$$\varepsilon_{\text{torz}} = \frac{1}{2} (I_1 \Omega_1^2 + I_2 \Omega_2^2 + I_3 \Omega_3^2) = \frac{1}{2} \left(\frac{M_1^2}{I_1} + \frac{M_2^2}{I_2} + \frac{M_3^2}{I_3} \right),$$

ahol I_1, I_2, I_3 a főtéhetlenségi nyomatékok, $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ a szögsebességnek a főtéhetlenségi tengelyek irányába eső vetületei, $M_1 = I_1 \Omega_1, M_2 = I_2 \Omega_2, M_3 = I_3 \Omega_3$ pedig az impulzusmomentum komponensei, melyek az $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ sebességekre az általánosított impulzusok szerepét játsszák. Az impulzusmomentumra vonatkozó normált valószínűségeloszlás:

$$dw_{\mathbf{M}} = (2\pi T)^{-\frac{3}{2}} (I_1 I_2 I_3)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2T} \left(\frac{M_1^2}{I_1} + \frac{M_2^2}{I_2} + \frac{M_3^2}{I_3} \right)} dM_1 dM_2 dM_3,$$

a szögsebességre vonatkozó pedig:

$$dw_{\Omega} = (2\pi T)^{-\frac{3}{2}} (I_1 I_2 I_3)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2T} (I_1 \Omega_1^2 + I_2 \Omega_2^2 + I_3 \Omega_3^2)} d\Omega_1 d\Omega_2 d\Omega_3.$$

6. Határozzuk meg egy molekula szögsebessége és impulzusmomentuma négyzetének átlagértékét.

Megoldás. A fenti eloszlás segítségével:

$$\langle \Omega^2 \rangle = T \left(\frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2} + \frac{1}{I_3} \right), \quad \langle M^2 \rangle = T(I_1 + I_2 + I_3).$$

30. §. Oszcillátor valószínűségeloszlása

Tekintsünk egy testet, amelynek atomjai meghatározott egyensúlyi helyzetek körül kis rezgéseket végeznek. Itt gondolhatunk például egy atom rezgésére kristályban vagy az atomok rezgésére egy gáz molekuláiban (a második esetben a molekula egészének mozgása nem befolyásolja az atomok rezgését, és ezért nincs hatással a következő eredményekre).

A mechanikából tudjuk, hogy tetszőleges számú, kis rezgéseket végző részecskék-ből álló rendszer Hamilton-függvénye (energiája) kifejezhető az

$$E(p, q) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (p_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2)$$

összeg segítségével, ahol q_{α} a rezgés úgynevezett normál koordinátáit (az egyensúlyi helyzetek a $q_{\alpha} = 0$ helyen vannak), $p_{\alpha} = \dot{q}_{\alpha}$ a megfelelő általánosított impulzusokat, ω_{α} pedig a rezgések frekvenciáit jelenti. Más szóval, $E(p, q)$ független tagok összegére bontható, amelyek mindegyike egy különálló normál rezgésnek (vagy, ahogy mondani szokás, oszcillátornak) felel meg. A kvantummechanikában ugyanez áll fenn a rendszer Hamilton-operátorára, azaz minden oszcillátor függetlenül kvantált, és a rendszer energianívóit a következő összeg adja meg:

$$\sum_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} \left(n_{\alpha} + \frac{1}{2} \right)$$

(n_{α} egész szám).

A fentiek értelmében a rendszer egészére felírt Gibbs-eloszlás független tényezők szorzatára bomlik, amelyek mindegyike egyetlen oszcillátor statisztikus eloszlását határozza meg. Ennek alapján a következőkben egyetlen oszcillátort vizsgálunk.

Határozzuk meg az oszcillátor q koordinátájának valószínűségeloszlását⁶ (az oszcillátor α indexét a továbbiakban elhagyjuk). A klasszikus statisztikában a probléma nagyon egyszerűen megoldható: mivel az oszcillátor potenciális energiája $(1/2)\omega^2 q^2$, a valószínűségeloszlást a

$$dw_q = A e^{-\omega^2 q^2 / 2T} dq$$

kifejezés adja meg, vagy az A állandót a normálási feltételből meghatározva

$$dw_q = \frac{\omega}{\sqrt{2\pi T}} e^{-\omega^2 q^2 / 2T} dq \quad (30,1)$$

(figyelembe véve a gyors konvergenciát, a q szerinti integrálást $-\infty$ -tól $+\infty$ -ig vehetjük).

Most áttérünk a megfelelő kvantummechanikai feladat megoldására. Legyen $\psi_n(q)$ az oszcillátor

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

energianívójának megfelelő stacionárius állapot hullámfüggvénye.

Ha az oszcillátor az n -edik állapotban van, akkor koordinátájának kvantummechanikai valószínűségeloszlását ψ_n^2 adja meg (ebben az esetben a ψ_n függvények valósak, és így egyszerűen ψ_n^2 írható $|\psi_n|^2$ helyett). A keresett statisztikus valószínűségeloszlást megkapjuk, ha ψ_n^2 -et megszorozzuk annak a w_n valószínűségével, hogy az oszcillátor az n -edik állapotban van, és minden állapotra összegezzük. A Gibbs-eloszlásnak megfelelően w_n a

$$w_n = a e^{-\varepsilon_n / T}$$

alakot ölti, ahol a állandó. Így a

$$dw_q = a dq \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n / T} \psi_n^2 \quad (30,2)$$

összefüggésre jutunk, ami a várakozásnak megfelelően pontosan megegyezik az (5,8) általános képlettel.

A fenti összeg kiszámítására a következő módszert alkalmazzuk. Bevezetjük a $dw_q = \varrho_q dq$ jelölést, és képezzük a

$$\frac{d\varrho_q}{dq} = 2a \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n / T} \psi_n \frac{d\psi_n}{dq}$$

⁶ A q normálkoordináta dimenziója $\text{cm} \cdot \text{g}^{1/2}$.

deriváltat. Vezessük be a $\hat{p} = -i\hbar d/dq$ impulzusoperátort, és vegyük figyelembe, hogy az oszcillátor mátrixelemei csak az $n \rightarrow n \pm 1$ átmenetekre nem tűnnek el (I. III. 23. §). Így írhatjuk, hogy

$$\frac{d\psi_n}{dq} = \frac{i}{\hbar} \hat{p}\psi_n = \frac{i}{\hbar} (p_{n-1,n}\psi_{n-1} + p_{n+1,n}\psi_{n+1}) = \frac{\omega}{\hbar} (q_{n-1,n}\psi_{n-1} - q_{n+1,n}\psi_{n+1}).$$

Itt felhasználtuk a koordináták és az impulzusok mátrixelemei közötti

$$p_{n-1,n} = -i\omega q_{n-1,n}, \quad p_{n+1,n} = i\omega q_{n+1,n}$$

összefüggéseket. Ezek alapján

$$\frac{d\varrho_q}{dq} = \frac{2a\omega}{\hbar} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} q_{n-1,n}\psi_n\psi_{n-1}e^{-\varepsilon_n/T} - \sum_{n=0}^{\infty} q_{n+1,n}\psi_n\psi_{n+1}e^{-\varepsilon_{n+1}/T} \right\}.$$

Ha az első összegben megváltoztatjuk az összegezés indexét ($n \rightarrow n+1$), és figyelembe vesszük az

$$\varepsilon_{n+1} = \varepsilon_n + \hbar\omega, \quad q_{n+1,n} = q_{n,n+1}, \quad q_{-1,0} = 0$$

összefüggéseket, akkor a

$$\frac{d\varrho_q}{dq} = -\frac{2a\omega}{\hbar} (1 - e^{-\hbar\omega/T}) \sum_{n=0}^{\infty} q_{n,n+1}\psi_n\psi_{n+1}e^{-\varepsilon_n/T}$$

kifejezést kapjuk. Hasonló módon adódik a

$$q\varrho_q = a(1 + e^{-\hbar\omega/T}) \sum_{n=0}^{\infty} q_{n,n+1}\psi_n\psi_{n+1}e^{-\varepsilon_n/T}$$

összefüggés. A két egyenlőséget összehasonlítva, a

$$\frac{d\varrho_q}{dq} = -\left(\frac{2\omega}{\hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2T}\right) q\varrho_q$$

egyenletet kapjuk, ahonnan

$$\varrho_q = \text{const} \cdot \exp\left(-q^2 \frac{\omega}{\hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2T}\right).$$

Az állandó értékét a normálási feltételből meghatározva, végül a

$$dw_q = \left(\frac{\omega}{\pi\hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2T}\right)^{1/2} \exp\left(-q^2 \frac{\omega}{\hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2T}\right) dq \quad (30,3)$$

összefüggésre jutunk (F. Bloch, 1932). Így az oszcillátor koordinátája különböző értékeinek valószínűségeloszlása a kvantummechanikai leírás esetében is $e^{-\alpha q^2}$ alakú, de az α együttható értéke különbözik a klasszikus esetben kapott értéktől. A $\hbar\omega \ll T$ határesetben, amikor a kvantálásnak már nincs semmilyen hatása, a (30,3) képlet a várakozásnak megfelelően (30,1)-be megy át.

A $\hbar\omega \gg T$ határesetben (30,3)

$$dw_q = \sqrt{\frac{\omega}{\pi\hbar}} e^{-q^2\omega/\hbar} dq$$

alakú lesz, azaz ekkor a koordináta tisztán kvantummechanikai valószínűségeloszlását kapjuk az oszcillátor alapállapotában.⁷ Ez annak felel meg, hogy ha $T \ll \hbar\omega$, az oszcillátor rezgései gyakorlatilag nem gerjesztődnek.

Az oszcillátor impulzusának valószínűségeloszlását (30,3) levezetéséhez hasonlóan felírhatjuk anélkül, hogy megismételnénk a számítást. Az oszcillátor kvantálásának problémája ugyanis a koordinátákat és impulzusokat tekintve teljesen szimmetrikus, és az oszcillátor hullámfüggvényei p -reprezentációban egybeesnek az eredeti koordináta-hullámfüggvényekkel ($p/\omega \rightarrow q$ helyére, I. III. 23. §, 1. feladat). Ezért a keresett eloszlás:

$$dw_p = \left(\frac{1}{\pi\hbar\omega} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{p^2}{\hbar\omega} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2T}\right) dp. \quad (30,4)$$

A klasszikus határesetben ($\hbar\omega \ll T$) ez a Maxwell-eloszlásba megy át:

$$dw_p = (2\pi T)^{-1/2} e^{-p^2/2T} dp. \quad (30,5)$$

Feladat

Határozzuk meg a harmonikus oszcillátor koordinátatérbeli sűrűségmátrixát.

Megoldás. Statisztikus egyensúlyban levő oszcillátor koordinátatérbeli sűrűségmátrixát a következő összefüggés határozza meg:

$$\varrho(q, q') = a \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/T} \psi_n(q') \psi_n(q)$$

(I. I. fejezet 11. lábjegyzet). Legyen $q = r+s$, $q' = r-s$, és számítsuk ki a $(\partial\varrho/\partial s)_r$ deriváltat. A $\partial\varrho/\partial q$ deriváltak a szövegben található meghatározásához hasonlóan kapjuk, hogy

$$\frac{\partial\varrho}{\partial s} = \frac{\partial\varrho}{\partial q} - \frac{\partial\varrho}{\partial q'} = -\frac{a\omega}{\hbar} (1 + e^{-\hbar\omega/T}) \sum_{n=0}^{\infty} q_{n,n+1} [\psi_{n+1}(q) \psi_n(q') - \psi_n(q) \psi_{n+1}(q')].$$

⁷ Ez az oszcillátor alapállapotait leíró hullámfüggvény abszolút értékének a négyzete.

Ugyanilyen módon számítsuk ki az $s\varrho = (q - q')\varrho/2$ mennyiséget, és hasonlítsuk össze a kapott deriválttal, így a

$$\left(\frac{\partial \varrho}{\partial s}\right)_r = -s\varrho \frac{2\omega}{\hbar} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T}$$

egyenletre jutunk, ahonnan

$$\varrho(q, q') = A(r) \exp\left(-s^2 \frac{\omega}{\hbar} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T}\right).$$

Az $A(r)$ függvényt úgy határozzuk meg, hogy az $s = 0$, azaz a $q = q' = r$ esetben a sűrűségmátrix $\varrho(q, q)$ „diagonális elemei” megegyezzenek a (30,3)-ban kapott eredménnyel. Így végül

$$\varrho(q, q') = \left(\frac{\omega}{\pi\hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2T}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{\omega(q+q')^2}{4\hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar\omega}{2T} - \frac{\omega(q-q')^2}{4\hbar} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T}\right\}$$

adódik.

31. §. Szabad energia a Gibbs-eloszlásban

A (7,9) összefüggés szerint egy test entrópiája az eloszlásfüggvénye logaritmusának átlagértékével egyenlő:

$$S = -\langle \ln w_n \rangle.$$

Behelyettesítve ide a (28,3) Gibbs-eloszlást,

$$S = -\ln A + \frac{E}{T}$$

adódik, amiből $\ln A = (E - TS)/T$. Az E átlagos energia azonban éppen az a mennyiség, amit a termodinamikában energiának nevezünk, ezért $E - TS = F$ és $\ln A = F/T$, vagyis az eloszlás állandója a test szabad energiájával fejezhető ki.

Így a Gibbs-eloszlást a

$$w_n = \exp\left(\frac{F - E_n}{T}\right) \quad (31,1)$$

alakba írhatjuk; w_n -nek ez a leggyakrabban használt kifejezése. A klasszikus esetben (7,12) felhasználásával

$$\varrho = (2\pi\hbar)^{-s} \exp\left[\frac{F - E(p, q)}{T}\right]. \quad (31,2)$$

A normálási feltétel a (31,1) eloszlásra:

$$\sum_n w_n = e^{F/T} \sum_n e^{-E_n/T} = 1,$$

vagy

$$F = -T \ln \sum_n e^{-E_n/T}. \quad (31,3)$$

Ez a kifejezés a Gibbs-eloszlás termodinamikai alkalmazásainak alapja. Segítségével elvileg bármely test termodinamikai függvényeit kiszámíthatjuk az energiaspektrumából.

A (31,3)-ban előforduló logaritmus alatti összeget *particiós függvénynek* vagy *állapotösszegnek* szokás nevezni. Ez egyszerűen az $\exp(-\hat{H}/T)$ operátor nyomát jelenti, ahol \hat{H} az adott test Hamilton-operátora:⁸

$$Z \equiv \sum_n e^{-E_n/T} = \operatorname{Sp}(e^{-\hat{H}/T}). \quad (31,4)$$

Ennek a felírási módnak az az előnye, hogy a nyom kiszámításakor a hullámfüggvények bármely teljes rendszerét használhatjuk.

A klasszikus statisztika megfelelő képletét a (31,2) eloszlásra felírt normálási feltételből kaphatjuk meg. Előbb azonban figyelembe kell vennünk a következő tény, amely mindaddig nem volt jelentős, amíg maga az eloszlásfüggvény érdekelt bennünket, és a normálási állandót nem kapcsoltuk össze a test egy kvantitatív tulajdonságával (a szabad energiájával). Ha, például, két azonos atom helyét megcseréljük, akkor a csere után a test mikroállapotát a fázistérben egy másik pont írja le, amelyet az eredetiből úgy kapunk, hogy az egyik atom koordinátáit és impulzusait a másikéval helyettesítjük. Másrészt azonban ez a két állapot fizikailag ekvivalens, mivel a kicserélt atomok azonosak. Így a test ugyanazon fizikai mikroállapotának a fázistérben pontok egész sora felel meg. A (31,2) eloszlás integrálásakor azonban minden állapotot nyilvánvalóan csak egyszer kell figyelembe vennünk.⁹ Más szóval, az integrálást a fázistérnek csak arra a tartományára kell elvégeznünk, amelynek pontjai a test fizikailag különböző állapotainak felelnek meg; ezt az integrálás jele melletti vesszővel jelöljük.

⁸ Az általános szabályoknak megfelelően $\exp(-\hat{H}/T)$ olyan operátor, amelynek sajátfüggvényei a \hat{H} operátor sajátfüggvényeivel egyeznek meg, sajátértékei pedig $\exp(-E_n/T)$ -vel egyenlők.

⁹ Ez különösen nyilvánvalóvá válik, ha a klasszikus statisztikus integrált a kvantummechanikai állapotösszeg határesetének tekintjük. Az utóbbiban az összes különböző kvantumállapotra összegezni kell, és egyáltalán nem is merül fel ez a kérdés (emlékeztetünk arra, hogy a hullámfüggvények kvantummechanikai szimmetriája értelmében a kvantumállapot az azonos részecskék felcserélésekor egyáltalán nem változik meg).

Tisztán klasszikus szempontból a statisztikus integrálás ilyen értelmezése azért szükséges, mivel ellenkező esetben a statisztikus súly multiplikatívítása, és így az entrópia és más termodinamikai mennyiségek additívítása nem állna fenn.

Így a következő összefüggést kapjuk:

$$F = -T \ln \int' e^{-E(p,q)/T} d\Gamma; \quad (31,5)$$

itt és ezután minden hasonló esetben a fázistér térfogatelemének és a $(2\pi\hbar)^s$ mennyiségnek a hányadosát $d\Gamma$ -val jelöljük:

$$d\Gamma = \frac{dp dq}{(2\pi\hbar)^s}. \quad (31,6)$$

A (31,3) kvantummechanikai összefüggésben fellépő statisztikus összegezését tehát *statisztikus integrálás* helyettesíti. Ahogy azt a 29.§-ban már láttuk, az $E(p, q)$ klasszikus energiát mindig felírhatjuk a $K(p)$ kinetikus energia és az $U(q)$ potenciális energia összegeként. A kinetikus energia az impulzusok kvadratikussá függvénye, és így az impulzusok szerinti integrálás általános alakban elvégezhető. Az állapotösszeg kiszámításának a problémája ezért a gyakorlatban az $\exp[-U(q)/T]$ függvény koordináták szerinti integrálására redukálódik.

A statisztikus integrál tényleges kiszámításakor általában célszerű kiterjeszteni az integrálási tartományt, egy megfelelő korrekciós tényező bevezetése mellett. Tekintsük például az N azonos részecskéből álló gáz esetét. Ekkor minden atom koordinátái szerint függetlenül integrálhatunk, integrálási tartománynak a gáz által elfoglalt teljes térfogatot véve; az eredményt azonban el kell osztanunk az N atom lehetséges permutációinak számával, azaz $N!$ -sal. Más szóval, az \int' integrált úgy számíthatjuk ki, hogy a teljes fázistérre vett integrált elosztjuk $N!$ -sal:

$$\int' \dots d\Gamma = \frac{1}{N!} \int \dots d\Gamma. \quad (31,7)$$

Hasonló módon célszerű megnövelni az integrálási tartományt az N azonos molekulából álló gáz esetében; az összes molekula koordinátái (azaz tömegközéppontjuk koordinátái) szerint az egész térfogatra integrálunk, az atomnak a molekulán belüli koordinátái szerint pedig az integrálást minden molekula saját „térfogatóra” (azaz arra a kis tartományra, amelyben a molekulát alkotó atomok számottevő valószínűséggel találhatóak) végezzük el; ezután ezt az integrált is elosztjuk $N!$ -sal.

Feladatok

1. Egy test részecskéinek kölcsönhatásából származó potenciális energia a részecskék koordinátáinak homogén n -edrendű függvénye. Hasonlósági megfontolások felhasználásával vezessük le egy ilyen test szabad energiájának kifejezését a klasszikus statisztikában.

Megoldás. A

$$Z = \int' e^{-\frac{E(p)+U(q)}{T}} d\Gamma$$

állapotösszegben végezzük el a $q \rightarrow \lambda q$ és $p \rightarrow \lambda^{n/2} p$ helyettesítést (ahol λ tetszőleges állandó). Ha ugyanakkor T -t $\lambda^n T$ -vel helyettesítjük, az integrandus változatlan marad. A koordinátákra vett integrálás határai azonban változtak; az integrálási tartomány lineáris méretei $1/\lambda$ -szorosra nőnek, ami azt jelenti, hogy a térfogat λ^{-3} -szorosára nő, ezért ahhoz, hogy az integrálás határai ne változzanak, V helyett ugyanakkor $\lambda^3 V$ -t kell írni. A fenti helyettesítések elvégzése után az integrál a $\lambda^{3N(1+n/2)}$ tényezővel megszorozódik, amit a $d\Gamma$ -ban fellépő változók transzformációjából kapunk ($s = 3N$ számú koordináta és ugyanennyi impulzus; N a részecskék száma). Így arra a következtetésre jutotunk, hogy a

$$V \rightarrow \lambda^3 V, \quad T \rightarrow \lambda^n T$$

helyettesítések esetén az állapotösszeg megváltozása:

$$Z \rightarrow \lambda^{3N(1+\frac{n}{2})} Z.$$

Az ilyen tulajdonságú $Z(V, T)$ függvény legáltalánosabb alakja

$$Z = T^{3N(\frac{1}{2}+\frac{n}{2})} f\left(\frac{V}{T^{-\frac{3}{n}}}\right),$$

ahol f tetszőleges, egyváltozós függvény.

Ebből a szabad energiára az

$$F = -3\left(\frac{1}{2} + \frac{n}{2}\right) NT \ln T + NT \varphi\left(\frac{VT^{-3/n}}{N}\right) \quad (1)$$

alakú kifejezést kapjuk, amely csak egyetlen, tetszőleges, egyváltozós függvényt tartalmaz (a második tagban az N részecskeszámot úgy vezetett be, hogy F additív legyen).

2. Vezessük le a viriál-tételt olyan makroszkopikus testre, amelyben a részecskék közötti kölcsönhatási energia a koordináták homogén n -edrendű függvénye.

Megoldás: A viriál-tétel mechanikai levezetésének módszerét felhasználva (I. I. 10. §), számítsuk ki a $\sum \mathbf{r} \cdot \mathbf{p}$ összeg időderiváltját (itt \mathbf{r} és \mathbf{p} a test részecskéinek helyvektorai és impulzusai). Figyelembe véve, hogy $\dot{\mathbf{r}} = \partial K(p)/\partial \mathbf{p}$, ahol $K(p)$ az impulzusok homogén másodrendű függvénye, a

$$\frac{d}{dt} \sum \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} = \sum \mathbf{p} \cdot \frac{\partial K(p)}{\partial \mathbf{p}} + \sum \mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{p}} = 2K(p) + \sum \mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{p}}$$

összefüggésre jutunk. A test részecskéi a térnek egy meghatározott véges tartományában mozognak, és sebességeik is mindig végesek maradnak. Ezért a $\sum \mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{p}}$ mennyiség korlátos, és időderiváltjának átlagértéke nulla, azaz

$$2K + \langle \sum \mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{p}} \rangle = 0$$

[ahol $K = \langle K(p) \rangle$]. A $\dot{\mathbf{p}}$ deriváltakat a test részecskéire ható erők határozzák meg. Az összes részecskére vett összegezéskor figyelembe kell vennünk mind a részecskék közötti kölcsönhatást, mind a környező testek által a testre (a felületére) gyakorolt erőket:

$$\langle \sum \mathbf{r} \cdot \dot{\mathbf{p}} \rangle = - \left\langle \sum \mathbf{r} \cdot \frac{\partial U(q)}{\partial \mathbf{r}} \right\rangle - P \oint \mathbf{r} \cdot d\mathbf{l} = -nU - 3PV$$

(itt a felületi integrált térfogati integrállá transzformáltuk, és kihasználtuk, hogy $\text{div } \mathbf{r} = 3$). Így azt kaptuk, hogy $2K - nU - 3PV = 0$, vagy bevezetve az $E = U + K$ teljes energiát,

$$(n+2)K = nE + 3PV. \quad (2)$$

Ez a keresett tétel, amely nemcsak a klasszikus mechanikában, hanem a kvantummechanikában is érvényes. A klasszikus esetben az átlagos kinetikus energia $K = 3NT/2$, és (2)-ből az

$$E + \frac{3}{n} PV = 3 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n} \right) NT \quad (3)$$

összefüggésre jutunk. Ezt az egyenlőséget a szabad energia (1) alatti kifejezéséből is levezethetjük, amelyet az 1. feladatban kaptunk.

Ha a részecskék kölcsönhatását a Coulomb-törvény írja le ($n = -1$), akkor (2)-ből

$$K = -E + 3PV.$$

Ez az

$$E - 3PV = \sum mc^2 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

relativisztikus összefüggés határesetre, amelyben az E energia a test részecskéinek nyugalmi energiáját is magában foglalja (I. II. 35. §).

32. §. Termodinamikai perturbációszámítás

A termodinamikai mennyiségek számításakor gyakran találkozunk olyan esetekkel, amikor az $E(p, q)$ energia tartalmaz viszonylag kis – első közelítésben elhanyagolható – tagokat. Ilyen lehet például a test részecskéinek potenciális energiája külső térben (annak feltételét, hogy bizonyos tagokat kicsinek tekinthessünk, később vizsgáljuk meg).

Ezekben az esetekben a termodinamikai mennyiségek meghatározása során egyfajta perturbációszámítást alkalmazhatunk (R. Peierls, 1932). Mindenekelőtt megmutatjuk, hogyan végezhető el ez akkor, amikor a klasszikus Gibbs-eloszlás alkalmazható.

Az $E(p, q)$ energiát írjuk az

$$E(p, q) = E_0(p, q) + V(p, q) \quad (32,1)$$

alakba, ahol V kis tagokat jelent. A test szabad energiájának meghatározása céljából írjuk fel a következő összefüggést:

$$e^{-\frac{F}{T}} = \int e^{-\frac{E_0(p, q) + V(p, q)}{T}} d\Gamma \approx \int e^{-\frac{E_0}{T} \left(1 - \frac{V}{T} + \frac{V^2}{2T^2} \right)} d\Gamma. \quad (32,2)$$

Itt és a továbbiakban a V szerinti sorfejtésben megállunk a másodrendű tagoknál, mivel csak az első és másodrendű járulékokat számítjuk ki. A fenti kifejezést logarit-

málva, majd újból ugyanaddig a rendig sorba fejtvé, az

$$F = F_0 + \int' \left(V - \frac{V^2}{2T} \right) e^{-\frac{E_0(p, q)}{T}} d\Gamma + \frac{1}{2T} \left[\int' V e^{-\frac{E_0(p, q)}{T}} d\Gamma \right]^2$$

összefüggésre jutunk, ahol F_0 a $V = 0$ értéknek megfelelő „perturbálatlan” szabad energiát jelenti.

A fenti integrálok meghatározott mennyiségeknek a „perturbálatlan” Gibbs-eloszlás szerinti átlagértékei. Ezért, ha figyelembe vesszük, hogy $V^2 - \bar{V}^2 = \langle (V - \bar{V})^2 \rangle$, akkor a fenti kifejezést az

$$F = F_0 + \bar{V} - \frac{1}{2T} \langle (V - \bar{V})^2 \rangle \quad (32,3)$$

alakba írhatjuk. Így a szabad energiához az elsőrendű korrekció egyszerűen a V perturbáló potenciál átlagértéke. A másodrendű korrekció mindig negatív, nagyságát V átlagértékétől való eltérése négyzetének átlaga határozza meg. Abban a speciális esetben, ha a \bar{V} átlagérték nulla, a szabad energia a perturbáció eredményeként csökken.

A (32,3) kifejezésben szereplő első- és másodrendű tag összehasonlításával megállapíthatjuk a leírt perturbációs módszer alkalmazhatóságának feltételét. Figyelembe kell vennünk, hogy mind a \bar{V} átlagérték, mind a $\langle (V - \bar{V})^2 \rangle$ négyzetátlag közelítőleg arányos a részecskék számával (lásd a 2. §-ban a makroszkopikus testek termodinamikai mennyiségeinek átlagos négyzetes fluktuációiról mondottakat). Ezért a keresett feltételt úgy fogalmazhatjuk meg, hogy az egy részecskére jutó perturbációs energiának kicsinek kell lennie T -hez képest.¹⁰

Végezzük most el a számítást a kvantumos esetben. Itt (32,1) helyett a Hamilton-operátorra kell felírunk a megfelelő kifejezést:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}.$$

A kvantummechanikai perturbációszámítás szerint (I. III. 38. §) a perturbált rendszer energiaszintjeit másodrendig bezárólag a következő kifejezés adja meg:

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{nn} + \sum_m' \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (32,4)$$

¹⁰ Az integrandus sorfejtésekor (32,2)-ben – szigorúan véve – a V/T mennyiség szerint fejtünk sorba, amely a részecskeszám arányos, és ezért egyáltalán nem kicsi. A logaritálás és az ismételt sorfejtés azonban arra vezet, hogy a nagy tagok kölcsönösen kiejtik egymást, és ennek eredményeként egy kis mennyiség hatványai szerinti sort kapunk.

Itt $E_n^{(0)}$ a perturbálatlan energianívók (melyekről feltételezzük, hogy nem elfajultak), az összegezés jele melletti vessző pedig arra utal, hogy az $m = n$ indexű tagot ki kell hagynunk az összegezésből. Ezt a kifejezést behelyettesítjük az

$$e^{-F/T} = \sum_n e^{-E_n T}$$

összefüggésbe, és elvégezzük ugyanazt a sorfejtést, mint a klasszikus esetben. Egyszerű számítás után a következő eredményt kapjuk:

$$F = F_0 + \sum_n V_{nn} w_n + \sum_n \sum'_m \frac{|V_{nm}|^2 w_n}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \frac{1}{2T} \sum_n V_{nn}^2 w_n + \frac{1}{2T} \left(\sum_n V_{nn} w_n \right)^2, \quad (32,5)$$

ahol $w_n = \exp((F_0 - E_n^{(0)})/T)$ a perturbálatlan Gibbs-eloszlás.

A V_{nn} diagonális mátrixelem egyszerűen a V perturbáló energia átlagértéke az adott (n -edik) kvantumállapotban. Ezért a

$$\sum_n V_{nn} w_n \equiv \mathcal{V}_{nn}$$

összeg V teljes átlagértékét jelenti, amelyet a test kvantumállapotai szerinti és a különböző kvantumállapotokon vett perturbálatlan statisztikus eloszlás szerinti átlagolással kapunk. Ez a mennyiség határozza meg a szabad energia elsőrendű járulékát. Eredményünk formálisan megegyezik a klasszikus esetben kapott eredménnyel.

A (32,5) képletet átírhatjuk az

$$F = F_0 + \mathcal{V}_{nn} - \frac{1}{2} \sum_n \sum'_m \frac{|V_{nm}|^2 (w_m - w_n)}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \frac{1}{2T} \langle (V_{nn} - \mathcal{V}_{nn})^2 \rangle \quad (32,6)$$

alakba; ebben minden másodrendű tag negatív (mivel $w_m - w_n$ és $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$ előjele megegyezik). Így a szabad energia másodrendű járuléka a kvantumos esetben is mindig negatív.

Éppúgy, mint a klasszikus esetben, a módszer alkalmazhatóságának feltétele most is az, hogy az egy részecskére jutó perturbációs energia kicsi legyen T -hez képest. Emellett most fellép a szokásos kvantummechanikai perturbációs számítás [amelynek segítségével E_n -re a (32,4) kifejezést kaptuk] alkalmazhatósági feltétele is, ami, mint ismeretes, megköveteli, hogy a perturbáció mátrixelemei kicsik legyenek a megfelelő energianívók közötti különbséghez képest; közelítőleg azt mondhatjuk, hogy a perturbációs energiának kicsinek kell lennie azoknak a nívóknak a távolságához képest, amelyek között átmenetek lehetségesek.¹¹

¹¹ Ezek általában olyan átmenetek, amelyek során a test részecskéi közül csak néhánynak változik meg az állapota.

Ez a két feltétel egyáltalán nem azonos egymással; a hőmérséklet és a test energianívói között semmilyen kapcsolat nincs. Megtörténhet, hogy a perturbációs energia T -hez képest kicsi, de ugyanakkor nem kicsi, vagy éppenséggel nagy a számításba jövő energianívók közötti különbséghez viszonyítva. Ezekben az esetekben a termodinamikai mennyiségek „perturbációelmélete” [azaz a (32,6) összefüggés] alkalmazható, de az energianívókra vonatkozó perturbációs számítás [azaz (32,4)] nem; más szóval, ekkor a (32,6) sorfejtés konvergenciatartománya nagyobb lehet, mint a (32,4) sorfejtésé, amelyből azt levezettük.

Természetesen a fordított eset is előfordulhat (elegendően alacsony hőmérsékleten).

A (32,6) összefüggés lényegesen egyszerűsödik, ha nemcsak a perturbációs energia, hanem az energianívók közötti távolság is kicsi T -hez képest. Ebben az esetben (32,6)-ban a $w_m - w_n$ különbséget $(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})/T$ hatványai szerint sorba fejtve, azt kapjuk, hogy

$$F = F_0 + \mathcal{V}_{nn} - \frac{1}{2T} \left\{ \sum'_m \langle |V_{nm}|^2 \rangle + \langle (V_{nn} - \mathcal{V}_{nn})^2 \rangle \right\}.$$

De a mátrixszorzás szabályainak értelmében

$$\sum'_m |V_{nm}|^2 + \mathcal{V}_{nn}^2 = \sum'_m |V_{nm}|^2 = \sum'_m V_{nm} V_{mn} = (V^2)_{nn},$$

és így olyan kifejezést kapunk, amely formálisan megegyezik (32,3)-mal. Ekkor tehát a kvantummechanikai összefüggés formálisan a klasszikusba megy át.¹²

33. §. Sorfejtés \hbar hatványai szerint

A (31,5) összefüggés a kváziklasszikus esetben valójában az első tag a szabad energia (31,3) alatti kvantummechanikai kifejezésének \hbar hatványai szerinti sorfejtésében. A sorfejtés következő, nem eltűnő tagjának a kiszámítása is nagy érdeklődésre tarthat számot (*E. Wigner, G. E. Uhlenbeck, L. Gropper, 1932*).

A szabad energia meghatározásának feladatát visszavezettük az állapotösszeg kiszámítására. Ennek érdekében felhasználjuk, hogy ez utóbbi az $e^{-\beta \hat{H}}$ operátor nyomát jelenti [l. (31,4)]; a hosszadalmas kifejezések egyszerűsítése érdekében bevezetjük a $\beta = 1/T$ jelölést. Egy operátor nyomát kiszámíthatjuk bármely teljes, ortonormált

¹² A termodinamikai mennyiségek teljes perturbációs sorát jóval hatásosabban vizsgálhatjuk a diagram-technika segítségével. Ezt ennek a sorozatnak a IX. kötetében fogjuk ismertetni.

hullámfüggvény-rendszer segítségével. Célszerű olyan hullámfüggvényeket választanunk, amelyek N nemkölcönható részecske mozgását írják le valamilyen nagy (de véges) V térfogatban.

Ezek a hullámfüggvények

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{V^N}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sum_i p_i q_i\right) \quad (33,1)$$

alakúak, ahol a q_i értékek a részecskék Descartes-koordinátái, a p_i értékek a megfelelő impulzusok; az i index az 1, 2, ..., s értékeket veheti fel, ahol $s = 3N$, az N részecskéből álló rendszer szabadsági fokainak száma.

A következő számítás egyaránt érvényes azonos és különböző részecskékből (atomokból) álló rendszerre. Annak érdekében, hogy az általános alakban figyelembe tudjunk venni a részecskék közötti lehetséges különbségeket, a részecske tömegét is ellátjuk a szabadsági fokot jelző megfelelő indexszel: így a tömeget m_i jelöli (nyilvánvaló, hogy egyetlen részecskével kapcsolatos három m_i értéke ugyanaz).

Az, hogy a vizsgált testben azonos részecskék is vannak, azt jelenti, hogy a kvantumelméletben figyelembe kell venni a kicserélődési kölcsönhatásokat. Ez mindenképp azt jelenti, hogy a (33,1) hullámfüggvényeknek a részecskék koordinátaiban szimmetrikusnak vagy antiszimmetrikusnak kell lenniük, attól függően, hogy a részecskék milyen statisztikát követnek. Megmutatható azonban, hogy ennek hatása csak exponenciálisan kis tagok megjelenésére vezet a szabad energiában, és ezért elhanyagolható. A részecskék kvantummechanikai azonossága ezenkívül befolyásolja a részecskék különböző impulzusértékei szerinti összegezés elvégzési módját is, ezzel a továbbiakban találkozni fogunk például az ideális kvantumgáz állapotösszegezésénél a kiszámításoknál. Ez a hatás \hbar -ban harmadrendű tagok megjelenésére vezet a szabad energiában (lásd később), és ezért nem befolyásolja a \hbar^2 nagyságrendű tagokat, amelyekkel itt foglalkozunk. Így számításainkban semmilyen kicserélődési hatást nem szükséges figyelembe vennünk.

A (33,1) hullámfüggvények mindegyikében a p_i impulzusoknak meghatározott, állandó értékei vannak. A p_i impulzusok mindegyikének lehetséges értékei sűrű, diszkrét sorozatot alkotnak (a szomszédos értékek közötti távolság fordítva arányos a rendszer lineáris méreteivel). Ezért az $(e^{-\beta\hat{H}})_{pp}$ mátrixelemek összegezése az impulzusok összes lehetséges értékére helyettesíthető egy $dp = dp_1 dp_2 \dots dp_s$ szerinti integrálással, figyelembe véve, hogy a fázistér $V^N dp$ térfogatában levő kvantumállapotok száma (a részecskék koordinátáinak összes értéke V -ben és az impulzusok értékei dp -ben):

$$\frac{V^N dp}{(2\pi\hbar)^s}$$

Vezessük be a következő jelölést:

$$I = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \sum p_i q_i\right) \exp(-\beta\hat{H}) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sum p_i q_i\right). \quad (33,2)$$

A bennünket érdeklő mátrixelemeket a koordináták szerinti integrálással kapjuk meg:

$$(e^{-\beta\hat{H}})_{pp} = \frac{1}{V^N} \int I dq. \quad (33,3)$$

A kívánt állapotösszeg meghatározásához ezt még az impulzusok szerint is integrálni kell.

Így tehát az I függvényt a teljes fázistérre, pontosabban a fázistérnek azokra a tartományaira kell integrálni, amelyek a test fizikailag különböző állapotainak felelnek meg, ahogy azt a 31. §-ban tárgyaltuk; éppúgy mint ott, ezt az integrálás jele mellett vevőszóval jelöljük:

$$Z \equiv \sum_n e^{-\beta E_n} = \int' I dI. \quad (33,4)$$

Először az I mennyiséget számítjuk ki. Ehhez a következő módszert alkalmazzuk. Képezzük a

$$\frac{\partial I}{\partial \beta} = -\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \sum p_i q_i\right) \hat{H} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sum p_i q_i\right) I$$

deriváltat (a \hat{H} operátor minden, tőle jobbra elhelyezkedő tényezőre hat). Az egyenlőség jobb oldalát részletesen kiírjuk, felhasználva a test Hamilton-operátorának explicit kifejezését:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + U = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + U, \quad (33,5)$$

ahol $U = U(q_1, q_2, \dots, q_s)$ a test részecskéi kölcsönhatásának potenciális energiája. Egyszerű számítás után (33,5) segítségével I -re a következő egyenletet kapjuk.

$$\frac{\partial I}{\partial \beta} = -E(p, q)I + \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \left(\frac{2i}{\hbar} p_i \frac{\partial I}{\partial q_i} + \frac{\partial^2 I}{\partial q_i^2}\right),$$

ahol

$$E(p, q) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U \quad (33,6)$$

a test energiájának szokásos klasszikus kifejezése. A fenti egyenletet a következő feltétel mellett kell megoldani: $I = 1$, ha $\beta = 0$. Az

$$I = e^{-\beta E(p, q)} \chi \quad (33,7)$$

helyettesítéssel a

$$\frac{\partial \chi}{\partial \beta} = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \left[-\frac{2i\beta p_i}{\hbar} \frac{\partial U}{\partial q_i} \chi + \frac{2ip_i}{\hbar} \frac{\partial \chi}{\partial q_i} - \beta \chi \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} + \beta^2 \chi \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 - 2\beta \frac{\partial \chi}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_i} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial q_i^2} \right] \quad (33,8)$$

egyenletet kapjuk a $\chi = 1$ határfeltétellel $\beta = 0$ esetén.

Figyelembe véve, hogy \hbar hatványai szerinti sorfejtést akarunk kapni, a (33,8) egyenletet a szukcesszív approximáció módszerével oldjuk meg:

$$\chi = 1 + \hbar \chi_1 + \hbar^2 \chi_2 + \dots, \quad (33,9)$$

ahol $\beta = 0$ esetén $\chi_1 = 0$, $\chi_2 = 0$. Ezt a kifejtést behelyettesítve a (33,8) egyenletbe és összegyűjtve a \hbar azonos hatványait tartalmazó tagokat, a következő egyenleteket nyerjük:

$$\frac{\partial \chi_1}{\partial \beta} = -i\beta \sum_i \frac{p_i}{m_i} \frac{\partial U}{\partial q_i},$$

$$\frac{\partial \chi_2}{\partial \beta} = \sum_i \frac{1}{2m_i} \left[-2i\beta p_i \frac{\partial U}{\partial q_i} \chi_1 + 2ip_i \frac{\partial \chi_1}{\partial q_i} - \beta \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} + \beta^2 \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \right].$$

Az első egyenletből meghatározzuk χ_1 -et és ezután a másodikból χ_2 -t. Egyszerű számítás után azt kapjuk, hogy

$$\chi_1 = -\frac{i\beta^2}{2} \sum_i \frac{p_i}{m_i} \frac{\partial U}{\partial q_i},$$

$$\chi_2 = -\frac{\beta^4}{8} \left(\sum_i \frac{p_i}{m_i} \frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 + \frac{\beta^3}{6} \sum_i \sum_k \frac{p_i}{m_i} \frac{p_k}{m_k} \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} + \frac{\beta^3}{6} \sum_i \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 - \frac{\beta^2}{4} \sum_i \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}. \quad (33,10)$$

A keresett (33,4) alatti állapotösszeg:

$$Z = \int' (1 + \hbar \chi_1 + \hbar^2 \chi_2) e^{-\beta E(p, q)} d\Gamma. \quad (33,11)$$

Könnyen belátható, hogy ebben az integrálban a \hbar -ban elsőrendű tag eltűnik, mivel ebben a tagban az integrandus az impulzusok páratlan függvénye $[E(p, q)$ kvadratikusan az impulzusokban, χ_1 viszont (33,10) szerint az impulzusokban lineáris], és így az impulzusok szerinti integrálja eltűnik. Ezért (33,11)-et átférhatjuk a

$$Z = (1 + \hbar^2 \langle \chi_2 \rangle) \int' e^{-\beta E(p, q)} d\Gamma$$

alakba, ahol bevezettük a $\langle \chi_2 \rangle$ mennyiséget, amely a klasszikus Gibbs-eloszlás szerinti átlag:

$$\langle \chi_2 \rangle = \frac{\int' \chi_2 e^{-\beta E(p, q)} d\Gamma}{\int' e^{-\beta E(p, q)} d\Gamma}.$$

Az állapotösszeg fenti kifejezését behelyettesítve (31,3)-ba, a szabad energiára az

$$F = F_{kl} - \frac{1}{\beta} \ln (1 + \hbar^2 \langle \chi_2 \rangle)$$

kifejezést kapjuk, vagy ugyanebben a közelítésben

$$F = F_{kl} - \frac{\hbar^2}{\beta} \langle \chi_2 \rangle, \quad (33,12)$$

ahol F_{kl} a szabad energia a klasszikus statisztikában [(31,5) összefüggés].

Így a szabad energia sorfejtésében a klasszikus után következő tag \hbar -ban másodrendű. Ez nem véletlen. A (33,8) egyenletben, melyet a szukcesszív approximációval oldottunk meg, a kvantumállandó csak az $i\hbar$ kombinációban lép fel; ezért a kapott sorfejtés egyúttal $i\hbar$ hatványai szerinti sorfejtés is. A szabad energia valós mennyiség, $i\hbar$ -nak csak páros hatványait tartalmazhatja. Ezért a szabad energia fenti sora (a kicserélődési hatásokat elhanyagolva) \hbar páros hatványai szerint haladó sor.

Hátra van még a $\langle \chi_2 \rangle$ átlagérték kiszámítása. A 29. §-ban láttuk, hogy a klasszikus statisztikában a koordináták és az impulzusok valószínűségeloszlásai függetlenek. Ezért a koordináták és az impulzusok szerinti átlagolást egymástól függetlenül elvégezhajuk.

Két különböző impulzus szorzatának átlagértéke nyilvánvalóan nulla, p_i^2 átlagértéke pedig m_i/β . Ezért

$$\langle p_i p_k \rangle = \frac{m_i}{\beta} \delta_{ik},$$

ahol $\delta_{ik} = 1$, ha $i = k$, és $\delta_{ik} = 0$, ha $i \neq k$. Az impulzusok szerinti átlagolást a fenti összefüggés segítségével elvégezve, a

$$\langle \chi_2 \rangle = \frac{\beta^3}{24} \sum_i \frac{1}{m_i} \left\langle \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \right\rangle - \frac{\beta^2}{12} \sum_i \frac{1}{m_i} \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} \right\rangle \quad (33,13)$$

eredményt kapjuk. A jobb oldal két tagját összevonhatjuk, mivel az itt fellépő átlagértékekre fennáll a következő összefüggés:

$$\left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} \right\rangle = \beta \left\langle \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \right\rangle. \quad (33,14)$$

Ezt a képletet könnyen levezethetjük, ha figyelembe vesszük, hogy

$$\int \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} e^{-\beta U} dq_i = \frac{\partial U}{\partial q_i} e^{-\beta U} + \beta \int \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 e^{-\beta U} dq_i.$$

Itt a jobb oldalon az első tag felületi hatásnak felel meg; a test makroszkopikus természetűe következtében ez teljesen elhanyagolható a második taghoz képest, amely térfogati hatást ír le.

A $\langle \chi_2 \rangle$ -ra kapott kifejezést most (33,12)-be helyettesítve, $\beta = 1/T$ felhasználásával a szabad energiára végül a következő kifejezést kapjuk:

$$F = F_{kl} + \frac{\hbar^2}{24T^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \left\langle \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \right\rangle. \quad (33,15)$$

Látjuk, hogy a klasszikus értékhez adódó járulék mindig pozitív, amit a részecskékre ható erők négyzeteinek átlaga határoz meg. Ez a korrekció csökken, ha a részecskék tömege növekszik, vagy a hőmérséklet emelkedik.

Ahogy azt korábban mondtunk, ebben a sorfejtésben a következő tag negyedrendű lenne. Ez lehetővé teszi, hogy teljesen függetlenül kiszámítsuk a harmadrendű tagot, amely a részecskék kvantummechanikai azonossága eredményeként az impulzusok szerinti összegezésben fellépő sajátosságok következtében jelenik meg a szabad energiában. Ez a tag formálisan megegyezik azzal a korrekciós taggal, amely az ideális gázra elvégzett hasonló számításban lép fel, és amit az (56,14) összefüggés határoz meg:

$$F^{(3)} = \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N^2 \hbar^3}{VT^{1/2} m^{3/2}} \quad (33,16)$$

(N azonos részecskéből álló testre). A felső előjel a Fermi-statisztikára, az alsó a Bose–Einstein-statisztikára vonatkozik; g az elektronok és a magok impulzusmomentum-irányok szerinti elfajulásának fokát jelenti.

A levezetett összefüggések lehetővé teszik, hogy meghatározzuk a test atomjai koordinátáinak és impulzusainak valószínűségeloszlás-függvényeihez járuló korrekciós tagokat is. Az 5. §-ban kapott általános eredményeknek megfelelően az impulzusok valószínűségeloszlását az I mennyiség q szerinti integrálásával kaphatjuk meg [l. (5,10)]:

$$dw_p = \text{const} \cdot dp \int I dq.$$

Az I mennyiségben a $\chi_1 e^{-\beta E(p, q)}$ tag koordináták szerinti teljes deriváltat tartalmaz, ezért az integráláskor olyan mennyiséget ad, amely felületi hatással kapcsolatos, és

így elhanyagolható. Azt kapjuk tehát, hogy

$$dw_p = \text{const} \cdot \exp \left(-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} \right) dp \int (1 + \hbar^2 \chi_2) e^{-\beta U} dq.$$

A χ_2 mennyiség (33,10) alatti kifejezésében a harmadik és a negyedik tag a koordináták szerinti integrálás eredményeként kis, állandó (impulzusoktól független) mennyiséget ad, amelyet ebben a közelítésben elhanyagolhatunk. Ha az állandó tényezőbe beleértjük az $\int e^{-\beta U} dq$ szorzót is, akkor a következő kifejezésre jutunk:

$$dw_p = \text{const} \cdot \exp \left(-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} \right) \left[1 - \hbar^2 \frac{\beta^4}{8} \sum_{i,k} \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \left\langle \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k} \right\rangle + \hbar^2 \frac{\beta^3}{6} \sum_{i,k} \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} \right\rangle \right] dp.$$

Ebben az átlagértékeket a

$$\left\langle \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} \right\rangle = \beta \left\langle \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k} \right\rangle$$

összefüggés kapcsolja össze [mint (33,14)-ben]. Ezért

$$dw_p = \text{const} \cdot \exp \left(-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} \right) \left[1 + \frac{\hbar^2 \beta^4}{24} \sum_{i,k} \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \left\langle \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k} \right\rangle \right] dp. \quad (33,17)$$

Ezt a kifejezést végül célszerű a következő alakba átírni:

$$dw_p = \text{const} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} - \frac{\hbar^2}{24T^3} \sum_{i,k} \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \left\langle \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k} \right\rangle \right\} dp, \quad (33,18)$$

ha (33,17)-ben a szögletes zárójelben álló kifejezést a megfelelő exponenciális kifejezéssel helyettesítjük, amit a kívánt pontosság mellett megtehetünk.

Látjuk tehát, hogy az impulzusok klasszikus eloszlásfüggvényében a korrekció figyelembevétele arra vezet, hogy az exponenciális tényezőben a kinetikus energia mellett megjelenik egy, az impulzusokban kvadratikusan tag, amelynek együttthatója függ a test részecskéi közötti kölcsönhatás alakjától.

Ha az egyik p_i impulzus valószínűségeloszlását kívánjuk meghatározni, (33,17)-et integrálnunk kell az összes többi impulzus szerint. Egy ilyen integrálás során minden p_k^2 alakú tag, ahol $k \neq i$, kis állandó tagot ad, ami 1-hez képest elhanyagolható, a

különböző impulzusok szorzatait tartalmazó tagok pedig eltűnnek. Ennek eredményeként azt kapjuk (visszatérve újra az exponenciális alakra), hogy

$$dw_{p_i} = \text{const} \cdot \exp \left\{ -\frac{p_i^2}{2m_i T} \left[1 - \frac{\hbar^2}{12T^2 m_i} \left\langle \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \right\rangle \right] \right\} dp_i. \quad (33,19)$$

Látjuk, hogy ez az eloszlás csak abban különbözik a Maxwell-eloszlástól, hogy a valódi T hőmérsékletet valamilyen ennél magasabb, „effektív hőmérséklet” helyettesíti:

$$T_{\text{eff}} = T + \frac{\hbar^2}{12m_i T^2} \left\langle \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \right\rangle.$$

Hasonlóan határozhatjuk meg a koordináták eloszlásfüggvényéhez adódó járulékot. Ezt úgy kapjuk meg, hogy az I mennyiséget az impulzusok szerint integráljuk:

$$dw_q = \text{const} \cdot dq \int I dp.$$

Ugyanaz a számítás, melynek segítségével (33,13)-at meghatároztuk, most a következő eredményre vezet:

$$dw_q = \text{const} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left[U - \frac{\hbar^2}{24T^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 + \frac{\hbar^2}{12T} \sum_i \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} \right] \right\} dq. \quad (33,20)$$

34. §. Gibbs-eloszlás forgó testekre

A forgó testek termodinamikai összefüggéseinek kérdését a 26. §-ban tárgyaltuk. Most megmutatjuk, hogyan kell megfogalmazni a Gibbs-eloszlást forgó testekre; ezzel az ilyen testek statisztikus tulajdonságait maradéktalanul megadtuk. Ahogy azt a 26. §-ban megmutattuk, az egyenesvonalú egyenletes mozgás – a Galilei-féle relativitási elv értelmében – csak triviális módon befolyásolja egy test statisztikus tulajdonságait, és így külön tárgyalást nem igényel.

A testtel együtt forgó koordináta-rendszerben a szokásos Gibbs-eloszlás érvényes; a klasszikus statisztikában

$$\varrho = (2\pi\hbar)^{-s} \exp \left[\frac{F' - E'(p, q)}{T} \right], \quad (34,1)$$

ahol $E'(p, q)$ ebben a rendszerben a test energiája a részecskék koordinátáinak és impulzusainak függvényében, F' pedig a szabad energia ugyanabban a rendszerben (de ez egyáltalán nem azonos a nyugvó test szabad energiájával!). Az $E'(p, q)$ energia és a nyugvó rendszerben mért $E(p, q)$ energia között fennáll az

$$E'(p, q) = E(p, q) - \Omega M(p, q) \quad (34,2)$$

összefüggés, ahol Ω a forgás szögsebessége, $M(p, q)$ pedig a test impulzusmomentuma (l. 26. §). A (34,2) összefüggést (34,1)-be helyettesítve, a forgó test Gibbs-eloszlására a következő alakot kapjuk:¹³

$$\varrho = (2\pi\hbar)^{-s} \exp \left[\frac{F' - E(p, q) + \Omega M(p, q)}{T} \right]. \quad (34,3)$$

A klasszikus statisztikában egy forgó test Gibbs-eloszlása más alakban is kifejezhető. Ehhez felhasználjuk, hogy a test energiája a forgó koordináta-rendszerben:

$$E' = \sum \frac{mv'^2}{2} - \frac{1}{2} \sum m(\Omega \times \mathbf{r})^2 + U, \quad (34,4)$$

ahol \mathbf{v}' a részecskék sebessége a forgó rendszerben, \mathbf{r} pedig a részecskék helyvektora (l. I. 39. §). Az energia Ω -tól független része legyen

$$E_0(\mathbf{v}', \mathbf{r}) = \sum \frac{mv'^2}{2} + U, \quad (34,5)$$

így a Gibbs-eloszlás alakja:

$$\varrho = (2\pi\hbar)^{-s} \exp \left\{ \frac{1}{T} \left[F' - E_0(\mathbf{v}', \mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum m(\Omega \times \mathbf{r})^2 \right] \right\}.$$

A ϱ függvény a fázistér $dx_1 dy_1 dz_1 \dots dp'_{1x} dp'_{1y} dp'_{1z} \dots$ elemével kapcsolatos valószínűséget adja meg, ahol $\mathbf{p}' = m\mathbf{v}' + m(\Omega \times \mathbf{r})$ a test részecskéinek impulzusa (l. I. 39. §). Mivel az impulzusok differenciáljainak a meghatározásakor a koordinátáknak állandóknak kell maradniuk, ezért $d\mathbf{p}' = m d\mathbf{v}'$, és így felírhatjuk a részecskék koordinátáival és sebességeivel kifejezett valószínűségeloszlást:

$$dw = C \exp \left\{ \frac{F'}{T} - \frac{1}{T} \left[E_0(\mathbf{v}', \mathbf{r}) - \sum \frac{m}{2} (\Omega \times \mathbf{r})^2 \right] \right\} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dv'_{1x} dv'_{1y} dv'_{1z} \dots, \quad (34,6)$$

¹³ A (34,3) eloszlás a szokásos Gibbs-eloszlással együtt teljes mértékben összhangban van azzal az eredménnyel, amit még a 4. §-ban, a Liouville-tételből kiindulva kaptunk [(4,2) képlet]: az eloszlás függvény logaritmus a test energiájának és impulzusának lineáris függvénye.

ahol az egyszerűség kedvéért C -vel jelöltük $(2\pi\hbar)^{-3}$ szorzatát azzal a — részecskék tömegeit tartalmazó — tényezővel, amely az impulzusok differenciáljairól a sebességek differenciáljaira való átmenet során jelenik meg.

Nyugvó testre azt kapnánk, hogy

$$dw = Ce^{\frac{F-E_0(\mathbf{v}, \mathbf{r})}{T}} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dv_{1x} dv_{1y} dv_{1z} \dots, \quad (34,7)$$

ugyanazzal a (34,5) alatti kifejezéssel $E_0(\mathbf{v}, \mathbf{r})$ -re, amely most a nyugvó koordináta-rendszerben mért sebességek függvénye. Láthatjuk tehát, hogy forgó test koordinátái és impulzusai szerinti Gibbs-eloszlás csak egy

$$-\frac{1}{2} \sum m(\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r})^2$$

nagyságú potenciális energia tagban különbözik a nyugalomban levő testétől. Más szóval, egy test statisztikus tulajdonságai szempontjából a forgás egy, a centrifugális erőknek megfelelő külső tér megjelenésével ekvivalens. A Coriolis-erők nem befolyásolják ezeket a tulajdonságokat.

Hangsúlyoznunk kell azonban, hogy az utóbbi eredmény csak a klasszikus statisztikára érvényes. A kvantumstatisztikában egy forgó test statisztikus operátorának kifejezése

$$\hat{w} = \exp\left(\frac{F - \hat{H} + \boldsymbol{\Omega} \mathbf{M}}{T}\right) \quad (34,8)$$

alakú, amely analóg (34,3)-mal. Ezt az operátort formálisan átírhatjuk (34,6)-nak megfelelő alakba, ha a \mathbf{v}' sebességeket a $\hat{\mathbf{v}}' = \mathbf{p}'/m - (\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r})$ operátorokkal helyettesítjük. Ennek a vektoroperátornak a komponensei azonban nem cserélhetők fel egymással, a nyugvó rendszerbeli sebességoperátor komponensei pedig felcserélhetők; ezért a (34,6) és (34,7) kifejezéseknek megfelelő statisztikus operátorok általában az egyikükben megjelenő centrifugális energián kívül is lényegesen különböznek egymástól.

35. §. Gibbs-eloszlás változó részecskeszámmal

Eddig minden esetben hallgatólagosan feltételeztük, hogy a testben levő részecskék száma adott, állandó mennyiség. Szándékosan eltekintettünk attól a tényről, hogy a részecskék valójában cserélődhetnek a különböző alrendszerek között. Más szóval, egy alrendszerben levő részecskék N száma szükségszerűen ingadozik az átlagértéke

körül. Annak érdekében, hogy pontosan megfogalmazzuk, mit értünk itt részecskeszámon, az alrendszert mint a rendszernek egy meghatározott térfogatban levő részét definiáljuk; ekkor N az adott térfogatban levő részecskék számát jelenti.¹⁴

Ezért a Gibbs-eloszlást általánosítani kell olyan testekre, amelyekben a részecskék száma változik. Itt azonos részecskékből álló testekre írjuk fel az összefüggéseket; a különböző részecskéket tartalmazó rendszerekre való további általánosítás nyilvánvaló (85. §).

Az eloszlásfüggvény most nemcsak a kvantumállapot energiájától, hanem a testben levő részecskék N számától is függ, és nyilvánvalóan az E_{nN} energianívók maguk is változnak N -nel (ezt fejezi ki az N index). Annak a valószínűségét, hogy a test N részecskét tartalmaz, és ugyanakkor az n -edik állapotban van, w_{nN} -nel jelöljük.

E függvény alakját pontosan ugyanazzal a módszerrel határozhatjuk meg, amelynek segítségével a w_n függvényt megkaptuk a 28. §-ban. Az egyetlen különbség az, hogy a közeg entrópiája most nemcsak E' energiájának, hanem a benne levő részecskék N' számának is függvénye: $S' = S'(E', N')$. Mivel $E' = E^{(0)} - E_{nN}$ és $N' = N^{(0)} - N$ (N a testben, $N^{(0)}$ pedig a teljes zárt rendszerben levő részecskék száma, amely N -hez képest nagy), (28,2)-nek megfelelően

$$w_{nN} = \text{const} \cdot \exp\{S'(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N)\}$$

(a $\Delta E'$ mennyiséget, úgy, mint a 28. §-ban, állandónak tekintjük).

Ezután fejtjük ki S' -t E_{nN} és N hatványai szerint, és újból álljunk meg a lineáris tagoknál. A (24,5) összefüggést a

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

alakba írva látjuk, hogy

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

Ezért

$$S'(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N) \approx S'(E^{(0)}, N^{(0)}) - \frac{E_{nN}}{T} + \frac{\mu N}{T},$$

ahol az egyensúlyi feltételek értelmében a test és a közeg μ kémiai potenciálja (éppen úgy, mint a hőmérséklete) ugyanaz.

¹⁴ Az alrendszereket már a Gibbs-eloszlás levezetésekor, a 28. §-ban is lényegében éppen így értelmeztük; amikor (28,2)-ből a (28,3) képletet kaptuk, akkor az entrópia szerint differenciáltunk úgy, hogy a test térfogatát (és ezért a közeg térfogatát is) állandónak tekintettük.

Így az eloszlásfüggvényre a következő kifejezést kapjuk:

$$w_{nN} = A \exp\left(\frac{\mu N - E_{nN}}{T}\right). \quad (35,1)$$

Az A normálási állandót, miként a 31.§-ban, kifejezhetjük termodinamikai mennyiségek segítségével. A test entrópiáját az

$$S = -\langle \ln w_{nN} \rangle = -\ln A - \frac{\mu N}{T} + \frac{E}{T}$$

összefüggés alapján számíthatjuk ki, amiből

$$T \ln A = E - TS - \mu N.$$

De $E - TS = F$, az $F - \mu N$ különbség pedig az Ω termodinamikai potenciál. Így $T \ln A = \Omega$, és (35,1)-et a

$$w_{nN} = \exp\left(\frac{\Omega + \mu N - E_{nN}}{T}\right) \quad (35,2)$$

alakba írhatjuk. Változó részecskeszám esetén ez a Gibbs-eloszlás végső alakja.¹⁵

A (35,2) eloszlásra alkalmazott normálási feltétel megköveteli, hogy w_{nN} -nek minden kvantumállapotra (adott N mellett), majd N minden értékére vett összege egyet adjon eredményül:

$$\sum_N \sum_n w_{nN} = e^{\Omega/T} \sum_N \left(e^{\mu N/T} \sum_n e^{-E_{nN}/T} \right) = 1.$$

Innen az Ω termodinamikai potenciálra a következő kifejezést kapjuk:

$$\Omega = -T \ln \sum_N \left[e^{\mu N/T} \sum_n e^{-E_{nN}/T} \right]. \quad (35,3)$$

A (31,3) összefüggéssel együtt ez a képlet használható a testek termodinamikai mennyiségeinek konkrét kiszámítására. A (31,3) összefüggés a test szabad energiáját adja meg mint T , N és V függvényét, (35,3) pedig az Ω potenciált mint T , μ és V függvényét.

A klasszikus statisztikában a valószínűségeloszlást a

$$dw_N = \varrho_N dp^{(N)} dq^{(N)}$$

¹⁵ Ezt az eloszlást néha *nagykanonikus* eloszlásnak nevezik.

alakba írhatjuk, ahol

$$\varrho_N = (2\pi\hbar)^{-s} \exp\left[\frac{\Omega + \mu N - E_N(p, q)}{T}\right]. \quad (35,4)$$

Itt az N változót indexként írtuk az eloszlásfüggvényhez; ugyanezzel az indexszel látjuk el a fázistér térfogatelemét is, hangsúlyozva ezzel, hogy N különböző értékeinek más-más fázistér felel meg (amely dimenzióinak száma $2s$). Így Ω -ra a következő alakú összefüggést írhatjuk fel:

$$\Omega = -T \ln \left\{ \sum_N e^{\mu N/T} \int e^{-E_N(p, q)/T} d\Gamma_N \right\}. \quad (35,5)$$

Végül néhány szó a változó részecskeszámú esetre fent levezetett (35,2) Gibbs-eloszlás és az előző, (31,1) eloszlás kapcsolatáról. Először is nyilvánvaló, hogy a test statisztikus tulajdonságainak meghatározása szempontjából – eltekintve a teljes részecskeszám fluktuációtól – a két eloszlás teljesen ekvivalens. Ha N -ben elhanyagoljuk a fluktuációkat, akkor $\Omega + \mu N = F$, és a (35,2) eloszlás egybeesik (31,1)-gyel.

A (31,1) és (35,2) eloszlások közötti kapcsolat bizonyos értelemben hasonló a mikrokanonikus és kanonikus eloszlások közötti viszonyhoz. Egy alrendszernek a mikrokanonikus eloszlás segítségével való leírásakor eltekintünk az alrendszer teljes energiájának fluktuációtól, viszont a kanonikus eloszlás szokásos (31,1) formájában figyelembe veszi ezeket. Ugyanakkor ez utóbbi nem veszi figyelembe a részecskeszám fluktuációit; azt mondhatjuk, hogy a „részecskeszám szempontjából mikrokanonikus”. A (35,2) eloszlás mind az energia, mind a részecskeszám tekintetében „kanonikus”.

Így mindhárom eloszlás – a mikrokanonikus, valamint a Gibbs-eloszlás két formája – elvileg alkalmas egy test termodinamikai tulajdonságainak a meghatározására. Ebből a szempontból különbség csak matematikai célszerűség tekintetében van közöttük. Valójában a mikrokanonikus eloszlás a legkevésbé alkalmazható, és a gyakorlatban az említett feladat megoldására sohasem használjuk. Legcélszerűbb általában a változó részecskeszámú Gibbs-eloszlás (nagykanonikus eloszlás) használatát.

36. §. Termodinamikai összefüggések levezetése a Gibbs-eloszlásból

Mivel a Gibbs-eloszlás alapvető szerepet játszik az egész statisztikus fizikában, megadjuk itt egy másik lehetséges megalapozását is. Ezt az eloszlást lényegében már megkaptuk még a 4. §-ban és a 6. §-ban, közvetlenül a Liouville-tételből. Láttuk, hogy a Liouville-tétel alkalmazásával (az alrendszerek eloszlásfüggvényeinek szorzására vonatkozó feltételezésekkel együtt) arra a következtetésre jutottunk, hogy egy alrendszer eloszlásfüggvénye logaritmusának lineárisan kell függenie az energiájától:

$$\ln w_n = \alpha + \beta E_n, \quad (36,1)$$

ahol a β együttható egy adott zárt rendszer minden alrendszerére ugyanaz [lásd (6,4)-et, a klasszikus esetben pedig a hasonló (4,5) összefüggést]. Ebből

$$w_n = \exp(\alpha + \beta E_n);$$

ha tisztán formálisan bevezetjük a $\beta = -1/T$ és $\alpha = F/T$ jelöléseket, akkor a kifejezés alakja megegyezik a Gibbs-eloszlás (31,1) alatti képletével. Hátra van még annak a megmutatása, hogy az alapvető termodinamikai összefüggések magából a Gibbs-eloszlásból, azaz tisztán statisztikus úton levezethetők.

Már láttuk, hogy a β mennyiség és így T is az egyensúlyban levő rendszer minden részére szükségképpen ugyanaz. Nyilvánvaló továbbá az is, hogy $\beta < 0$, azaz $T > 0$; ellenkező esetben a normáláskor fellépő $\sum w_n$ összeg divergálna (mivel a kinetikus energia jelenléte következtében a részecskék E_n energiája tetszőlegesen nagy lehet). Mindezek a tulajdonságok megegyeznek a termodinamikai hőmérséklet alapvető tulajdonságaival.

Egy kvantitatív összefüggés levezetése érdekében induljunk ki a normálási feltételből:

$$\sum_n e^{\frac{F-E_n}{T}} = 1.$$

Differenciáljuk ezt az egyenlőséget úgy, hogy bal oldalát T és valamilyen $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ paraméterek függvényének tekintjük; ezek a paraméterek azokat a külső feltételeket jellemzik, amelyek között a vizsgált test található, például meghatározhatják a test által elfoglalt térfogat alakját és nagyságát. Az E_n energianívók a $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ értékektől mint paraméterektől függenek.

Elvégezve a differenciálást:

$$\sum_n \frac{w_n}{T} \left[dF - \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} d\lambda - \frac{F-E_n}{T} dT \right] = 0$$

(a rövideg kedvéért itt csak egyetlen külső λ paramétert vizsgálunk). Ebből

$$dF \sum_n w_n = d\lambda \sum_n w_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} + \frac{dT}{T} (F - \sum_n w_n E_n).$$

Az egyenlet bal oldalán $\sum w_n = 1$, a jobb oldalán pedig

$$\sum_n w_n E_n = E, \quad \sum_n w_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \frac{\partial E}{\partial \lambda}.$$

Figyelembe véve, hogy $F - E = -TS$, és hogy¹⁶

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}, \quad (36,2)$$

végül a következő összefüggést kapjuk:

$$dF = -S dT + \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} d\lambda.$$

Ez egyúttal a szabad energia differenciáljának általános alakja.

Ugyanígy megkaphatjuk a Gibbs-eloszlást változó részecskeszám esetén is. Ha a részecskék számát dinamikus változónak tekintjük, akkor világos, hogy (zárt rendszerre) ez is „mozgásállandó”, méghozzá additív. Ezért

$$\ln w_{nN} = \alpha + \beta E_n + \gamma N, \quad (36,3)$$

ahol γ -nak éppúgy, mint β -nak, az egyensúlyban levő rendszer minden részére ugyanannak kell lennie. Az

$$\alpha = \frac{\Omega}{T}, \quad \beta = -\frac{1}{T}, \quad \gamma = \frac{\mu}{T}$$

behelyettesítéseket elvégezve, (35,2) alakú eloszlást kapunk; ezután az Ω potenciál differenciáljának kifejezését a fentihez hasonló módon kaphatjuk meg.

¹⁶ Ha a \hat{H} Hamilton-operátor (és így annak E_n sajátértéke is) valamilyen λ paramétertől függ, akkor

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right)_{nn}$$

[I. III. (11,16)], amiből a statisztikus átlagolás után megkapjuk a (36,2) képletet.

AZ IDEÁLIS GÁZ

37. §. A Boltzmann-eloszlás

A statisztikus fizika által vizsgált rendszerek között egyik legfontosabb az úgynevezett *ideális gáz*. Ezen olyan rendszert (gázt) értünk, amelynek részecskéi között a kölcsönhatás elhanyagolhatóan kicsi. Ez a közelítés fizikailag abban az esetben indokolt, ha a részecskék közötti kölcsönhatás a köztük levő távolság minden értékére kicsi, vagy ha a gáz elég ritka. Ebben az utóbbi, fontosabb esetben a gáz ritkasága biztosítja, hogy a molekulák majdnem mindig olyan nagy távolságra vannak egymástól, amelynél a kölcsönhatási erők már elhanyagolhatóan kicsik.

A molekulák közötti kölcsönhatás hiánya következtében az egész gáz E_n energianívóinak meghatározásakor fellépő kvantummechanikai problémát visszavezethetjük egyetlen molekula energianívóinak a meghatározására. Ezeket a nívókat ε_k jelöli, ahol k a molekula állapotát meghatározó kvantumszámok összességét jelenti. Az E_n energia ekkor a különálló molekulák energiáinak összege.

Nem szabad azonban megfeledkeznünk arról, hogy a kvantummechanikában az azonos kvantumállapotban levő részecskék — még a közvetlen kölcsönhatási erők hiánya esetében is — sajátos módon, kölcsönösen hatnak egymásra (az úgynevezett kicserélődési hatások). Ha a részecskék Fermi-statisztikát követnek, ez a hatás abban áll, hogy adott kvantumállapotban egynél több részecske nem tartózkodhat;¹ más módon jelentkező hasonló hatás áll fenn a Bose-statisztikának alávetett részecskékre is.

Jelölje n_k a gáz azon részecskéinek a számát, amelyek a k -adik kvantumállapotban vannak; az n_k számokat a különböző kvantumállapotok *betöltési számainak* nevezük. Határozzuk meg e számok \bar{n}_k átlagértékeit abban a rendkívül fontos esetben,

¹ Hangsúlyozzuk, hogy amikor egy különálló részecske kvantumállapotáról beszélünk, akkor mindig olyan állapotokra gondolunk, amelyeket az összes kvantumszám értékeinek sorozata teljesen meghatároz (beleértve a részecske impulzusmomentumának irányát is, ha a részecskének van impulzusmomentuma). Ezeket nem szabad összekeverni az energianívókkal; ugyanannak az energianívónak több, különböző kvantumállapot felelhet meg (ha a nívó degenerált).

amikor minden számra

$$\bar{n}_k \ll 1. \quad (37,1)$$

Fizikailag ez az eset elegendően ritka gáznak felel meg. Később megadjuk e feltétel teljesülésének a kritériumait, de már most megemlítjük, hogy ez gyakorlatilag minden szokásos módon viselkedő molekuláris vagy atomos gázra fennáll. Ez a feltétel csak olyan nagy sűrűségek esetén nem teljesül, amelyekre az anyagot már semmiképpen sem tekinthetjük ideális gáznak.

Az $\bar{n}_k \ll 1$ feltétel az átlagos betöltési számokra azt jelenti, hogy gyakorlatilag nincs olyan állapot, amelyben egyidejűleg egynél több részecske lenne. Ezért nemcsak a részecskék közötti kölcsönhatási erőket hanyagolhatjuk el, hanem a fent említett közvetett kvantummechanikai kölcsönhatásokat is. Ez a körülmény lehetővé teszi a Gibbs-eloszlás alkalmazását a különálló molekulákra.

Valójában már levezettük a Gibbs-eloszlást olyan testekre, melyek viszonylag kicsi, de makroszkopikus részei valamilyen nagy zárt rendszernek. Mivel a testek makroszkopikusak, kvázizártaknak tekinthetjük őket, azaz a fenti értelemben elhanyagolhattuk kölcsönhatásukat a rendszer más részeivel. A vizsgált esetben a gáz egyes molekulái kvázizártak, bár egyáltalán nem makroszkopikus testek.

A Gibbs-eloszlást a gáz molekuláira alkalmazva, láthatjuk: annak valószínűsége, hogy a molekula a k -adik állapotban van — és így az adott állapotban levő molekulák \bar{n}_k átlagos száma is —, arányos $\exp[-\varepsilon_k(T)]$ -vel.

$$\bar{n}_k = ae^{-\varepsilon_k T}, \quad (37,2)$$

ahol a állandó, amelyet a

$$\sum_k \bar{n}_k = N \quad (37,3)$$

normálási feltétel határoz meg (N a gáz részecskéinek teljes száma). Az ideális gáz molekuláinak különböző állapotok szerinti eloszlását, melyet a (37,2) összefüggés határoz meg, *Boltzmann-eloszlásnak* nevezzük (ezt az összefüggést a klasszikus statisztikában Boltzmann vezette le 1877-ben).

A (37,2) kifejezésben szereplő állandót kifejezhetjük a gáz termodinamikai függvényeivel. Ennek érdekében megadjuk az összefüggés egy másik levezetését, amely azon alapszik, hogy a Gibbs-eloszlást a gáz adott kvantumállapotban levő részecskéinek összességére alkalmazzuk. Ezt jogosan megtehetjük (még akkor is, ha az n_k számok nem kicsik), mivel e részecskék és a többi részecske között (mint az ideális gáz részecskéi között általában) közvetlen kölcsönhatási erők nincsenek, a kvantummechanikai kicserélődési hatások pedig csak ugyanabban az állapotban levő részecskék esetében lépnek fel. Ha feltételezzük, hogy a változó részecskeszámú Gibbs-eloszlás (35,2) általános kifejezésében $E = n_k \varepsilon_k$, valamint $N = n_k$, és az Ω mennyiség-

get is ellátjuk a k indexszel, akkor n_k különböző értékeinek valószínűségeloszlására a következő összefüggést kapjuk.

$$w_{n_k} = \exp \left[\frac{\Omega_k + n_k(\mu - \varepsilon_k)}{T} \right]. \quad (37,4)$$

Annak a valószínűsége, hogy az adott állapotban nincs részecske, $w_0 = \exp(\Omega_k/T)$. A bennünket érdeklő esetben, mikor $\bar{n}_k \ll 1$, a w_0 valószínűség értéke közel van 1-hez; ezért w_1 kifejezésében, ami annak a valószínűsége, hogy a k -edik állapotban egyetlen részecske van ($n_k = 1$), feltételezhetjük, hogy $\exp[\Omega_k/T] = 1$, elhanyagolva ezzel a magasabb rendű tagokat. Így azt kapjuk, hogy

$$w_1 = e^{-\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}}.$$

Ugyanez áll fenn az $n_k > 1$ értékek valószínűségeire is; ezeket ugyanebben a közelítésben nullának vehetjük. Ezért

$$\bar{n}_k = \sum_{n_k} w_{n_k} n_k = w_1 \cdot 1,$$

és a Boltzmann-eloszlásra a következő alakot kapjuk:

$$\bar{n}_k = \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{T} \right). \quad (37,5)$$

Így tehát a (37,2) kifejezésben szereplő együtthatót kifejeztük a gáz kémiai potenciálja segítségével.

38. §. Boltzmann-eloszlás a klasszikus statisztikában

Ha a gáz molekulái (és a bennük levő atomok) a klasszikus mechanika törvényei szerint mozognak, akkor a kvantumállapotok szerinti eloszlás helyett bevezethetjük a molekulák fázistérbeli, azaz impulzusok és koordináták szerinti eloszlását. Legyen dN a molekula fázistérének $dp dq = dp_1 \dots dp_r dq_1 \dots dq_r$ (r a molekula szabadsági fokainak száma) térfogatelemébe „zárt” molekulák átlagos száma. Ezt a

$$dN = n(p, q) d\tau, \quad d\tau = \frac{dp dq}{(2\pi\hbar)^r} \quad (38,1)$$

alakba írjuk, és az $n(p, q)$ mennyiséget *fázistérbeli sűrűségnek* nevezzük [bár $d\tau$ egy $(2\pi\hbar)^{-r}$ szorzóval különbözik a fázistér térfogatelemétől]. Így most (37,5) helyett az

$$n(p, q) = \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon(p, q)}{T} \right) \quad (38,2)$$

kifejezést kapjuk, ahol $\varepsilon(p, q)$ a molekula energiája atomjai koordinátáinak és impulzusainak függvényében.

Rendszerint azonban a molekula nem minden mozgása kváziklasszikus, hanem csak a szabadsági fokai egy részének megfelelő mozgás. Például, ha a gázra nem hat külső erő, a molekulák haladó mozgása mindig klasszikus. A haladó mozgás kinetikus energiája mint független, additív mennyiség jelenik meg a molekula ε_k energiájában. Az energia fennmaradó része sem a molekula tömegközéppontjának x, y, z koordinátáit, sem a p_x, p_y, p_z impulzusokat nem tartalmazza. Ez a körülmény lehetővé teszi, hogy a Boltzmann-eloszlás általános kifejezéséből leválasszuk azt a tényezőt, amely a gáz molekuláinak a fenti változók szerinti eloszlását határozza meg. A molekulák eloszlása a gáz által elfoglalt térfogatban nyilvánvalóan homogén. Az egységnyi térfogatra jutó azon molekulák számát pedig, melyek haladó mozgásának impulzusa az adott dp_x, dp_y, dp_z tartományokba esik, a Maxwell-eloszlás

$$dN_p = \frac{N}{V(2\pi mT)^{3/2}} \exp \left[-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mT} \right] dp_x dp_y dp_z, \quad (38,3)$$

$$dN_v = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2T} \right] dv_x dv_y dv_z \quad (38,4)$$

határozza meg, N/V részecskére normálva egységnyi térfogatonként (m a molekula tömege).

Tekintsük most olyan külső térben levő gáz esetét, amelyben egy molekula potenciális energiája csak tömegközéppontja koordinátáinak függvénye: $u = u(x, y, z)$ (ilyen például a gravitációs tér). Ha ebben a térben a haladó mozgás kváziklasszikus (a gyakorlatban ez mindig így van), akkor $u(x, y, z)$ mint független, additív mennyiség jelenik meg a molekula energiájában. A molekulák sebességeloszlása (Maxwell-eloszlás) természetesen változatlan marad, a tömegközéppont koordinátái szerinti eloszlást pedig a

$$dN_r = n_0 e^{-u(x, y, z)/T} dV \quad (38,5)$$

összefüggés határozza meg. Ez a képlet megadja a $dV = dx dy dz$ koordináta-térfogatelemében levő molekulák számát; az

$$n(\mathbf{r}) = n_0 e^{-u(x, y, z)/T} \quad (38,6)$$

mennyiség a részecskék sűrűsége. Az n_0 állandó a sűrűség értéke azokban a pontokban, ahol $u = 0$. A (38,6) összefüggést *Boltzmann-képletnek* nevezzük.

A z tengely irányú homogén gravitációs térben például $u = mgz$, és a gáz sűrűségeloszlását az úgynevezett *barometrikus magasságképlet* határozza meg:

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/T}, \quad (38,7)$$

ahol n_0 a sűrűség a $z = 0$ pontban.

A Földtől nagy távolságra a gravitációs teret a pontos newtoni kifejezéssel kell leírni, amelyben az u potenciális energia eltűnik a végtelenben. A (38,6) képlet szerint a gáz sűrűségének nullától különböző, véges értéket kellene felvennie a végtelenben. Véges mennyiségű gáz azonban nem oszolhat el végtelen nagy térfogatban úgy, hogy a sűrűsége sehol sem tűnik el. Ez azt jelenti, hogy gravitációs térben a gáz (az atmoszféra) nem lehet egyensúlyban, folyamatosan szóródik a térbe.

Feladatok

1. Határozzuk meg egy R sugarú, l hosszúságú, a tengelye körül Ω szögsebességgel forgó hengerben levő gáz sűrűségét (a henger N molekulát tartalmaz).

Megoldás. A 34. §-ban megmutattuk, hogy a test egészének forgása $-\frac{1}{2} m\Omega^2 r^2$ potenciális energiájú külső térrel ekvivalens (r a forgástengelytől mért távolság). Ezért a gáz sűrűsége:

$$n(r) = A e^{m\Omega^2 r^2/2T}.$$

A normálást elvégezve, azt kapjuk, hogy

$$n(r) = \frac{Nm\Omega^2 e^{m\Omega^2 r^2/2T}}{2\pi T((e^{m\Omega^2 R^2/2T} - 1))}.$$

2. Határozzuk meg relativisztikus ideális gáz részecskéinek impulzuseloszlását.

Megoldás. Egy relativisztikus részecske energiája és impulzusa között az $\epsilon = c \sqrt{m^2 c^2 + p^2}$ (c a fénysebesség) összefüggés áll fenn. A normált impulzuseloszlás:

$$dN_p = \frac{N}{V} \frac{\exp\left(-\frac{c\sqrt{m^2 c^2 + p^2}}{T}\right)}{2\left(\frac{T}{mc^2}\right)^2 K_1\left(\frac{mc^2}{T}\right) + \frac{T}{mc^2} K_0\left(\frac{mc^2}{T}\right)} \frac{dp_x dp_y dp_z}{4\pi(mc)^3},$$

ahol K_0 és K_1 MacDonald-függvények (képzetes argumentumú Hankel-függvények). A normálási integrál kiszámításakor felhasználtuk a következő összefüggéseket:

$$\int_0^\infty e^{-z \cosh t} \operatorname{sh}^2 t dt = \frac{1}{z} K_1(z),$$

$$K_1'(z) = -\frac{1}{z} K_1(z) - K_0(z).$$

39. §. Molekulák ütközése

Edénybe zárt gáz molekulái mozgásuk folyamán ütköznek az edény falával. Számítsuk ki, hogy egységnyi idő alatt átlagosan hány molekula ütközik a fal egységnyi felületének.

Válasszuk ki a falnak valamilyen felületelemét, és vezessünk be olyan koordináta-rendszert, amelynek z tengelye merőleges erre a felületelemre (melyet $dx dy$ alakba írhatunk). Egységnyi idő alatt csak azok a gázmolekulák érik el az edény falát, amelyek z koordinátája nem nagyobb, mint sebességük ugyanezen tengely menti v_z komponense (és amelyeknek sebessége természetesen a fal felé irányul és nem azzal ellentétes irányba).

Vizsgáljuk azokat a molekulákat, amelyeknek sebességkomponensei adott dv_x , dv_y , dv_z tartományokba esnek. Ezek egységnyi idő alatti ütközéseinek dv számát (az edény falának egységnyi felületére vonatkoztatva) úgy kaphatjuk meg, hogy a (38,4) eloszlást megszorozzuk egy 1 cm^2 alapú és v_z magasságú henger térfogatával. Így

$$dv_v = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} v_z dv_x dv_y dv_z. \quad (39,1)$$

Ebből könnyen kiszámíthatjuk, hogy egységnyi idő alatt összesen hány gázmolekula ütközik az edény falának egységnyi felületére. Integráljuk (39,1)-et a v_x sebesség szerint 0 -tól ∞ -ig, v_y , v_z szerint pedig $-\infty$ -tól $+\infty$ -ig (v_z szerint nem kell $-\infty$ -tól 0 -ig integrálnunk, mivel $v_z < 0$ esetén a molekulák a fállal ellentétes irányba haladnak, és így nem ütközhetnek neki). Az összegezés a

$$v = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{T}{2\pi m}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi m T}} \quad (39,2)$$

eredményre vezet (a gáz sűrűségét a Clapeyron-egyenlet felhasználásával fejeztük ki nyomása segítségével).

A (39,1) összefüggést felírhatjuk sebességtérbeli polárkoordináták segítségével, ha v_x , v_y , v_z helyett bevezetjük a sebesség v abszolút értékét és az irányát meghatározó θ és φ polárszögeket. A polártengelyt a z tengelynek választva, $v_x = v \cos \theta$ és

$$dv_v = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right) v^3 \sin \theta \cos \theta d\theta d\varphi dv. \quad (39,3)$$

Vizsgáljuk most meg a gáz molekuláinak ütközését egymással. Ennek érdekében mindenekelőtt meg kell határoznunk a molekuláknak egymáshoz viszonyított sebes-

ségeik szerinti eloszlását (sebességen minden esetben a molekula tömegközéppontjának sebességét értjük). Válasszunk ki egy gázmolekulát, és tanulmányozzuk a többi molekula ehhez viszonyított mozgását, azaz a molekulának nem az edény falához viszonyított v abszolút sebességét, hanem valamelyik másik molekulához viszonyított v' sebességét vizsgáljuk. Más szóval, ahelyett, hogy különálló molekulákkal foglalkoznánk, minden esetben egy molekulapár relatív mozgását vizsgáljuk, miközben eltekintünk közös tömegközéppontjuk mozgásának tanulmányozásától.

A mechanikából tudjuk, hogy két (m_1 és m_2 tömegű) anyagi részecske relatív mozgásának energiája $\frac{1}{2} m' v'^2$, ahol $m' = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ a „redukált tömeg”, v' pedig relatív sebességük. Ezért egy gáz molekuláinak a relatív sebességek szerinti eloszlása ugyanolyan alakú, mint az abszolút sebességek szerinti eloszlás, ha m -et az m' redukált tömeggel helyettesítjük. Ha a molekulák azonosak, $m' = m/2$, és az egységnyi térfogatban levő olyan molekulák számát, amelyeknek az adott molekulához viszonyított sebessége v' és $v' + dv'$ közé esik, a következő kifejezés határozza meg:

$$dN_{v'} = \frac{N}{V} \frac{\pi}{2} \left(\frac{m}{\pi T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m v'^2}{4T} \right) v'^2 dv'. \quad (39,4)$$

A molekulák egymással való ütközése különböző folyamatokkal járhat együtt: meghatározott szögben eltérülhetnek (szóródhatnak), atomokra eshetnek szét stb. Egy ütközés során végbemenő folyamatokat *hatáskeresztmetszetükkel* szokás jellemezni. Adott részecskének más részecskékkel való ütközések végbemenő valamely folyamat hatáskeresztmetszete az ilyen ütközés (egységnyi idő alatti) valószínűségének és a részecskék áramsűrűségének az aránya (áramsűrűsége az egységnyi térfogatban levő megfelelő részecskék számának és sebességeiknek a szorzatát értjük). Ezért, ha egy adott részecske ütközése más részecskékkel σ hatáskeresztmetszetű folyamat, akkor az egységnyi idő alatti ütközések száma:

$$v' = \frac{N}{V} \frac{\pi}{2} \left(\frac{m}{\pi T} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{m v'^2}{4T}} \sigma v'^3 dv'. \quad (39,5)$$

Az ilyen ütközések teljes száma egységnyi idő alatt a gáz által elfoglalt teljes térfogatban nyilvánvalóan $v'N/2$.

Feladatok

1. Határozzuk meg a fal egységnyi felületére (egységnyi idő alatt) becsapódó olyan molekulák számát, amelyek sebességének iránya a felület normálisával θ és $\theta + d\theta$ közötti szöget zár be.

Megoldás.

$$dv_{\theta} = \frac{N}{V} \left(\frac{2T}{m\pi} \right)^{3/2} \sin \theta \cos \theta d\theta.$$

2. Határozzuk meg a fal egységnyi felületére (egységnyi idő alatt) becsapódó azon molekulák számát, amelyek sebességének abszolút értéke v és $v + dv$ közé esik.

Megoldás.

$$dv_v = \frac{N}{V} \pi \left(\frac{m}{2\pi T} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^3 dv.$$

3. Határozzuk meg az egységnyi idő alatt a fal egységnyi felületére becsapódó gázmolekulák teljes kinetikus energiáját.

Megoldás.

$$E_{\text{nek}} = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{2T^3}{m\pi}} = P \sqrt{\frac{2T}{m}}.$$

4. Határozzuk meg egy molekula egységnyi idő alatti ütközéseinek számát a többi molekulával. Tételezzük fel, hogy a molekulák r sugarú merev gömbök.

Megoldás. A molekulák egymással való ütközésének hatáskeresztmetszete most $\sigma = \pi(2r)^2 = 4\pi r^2$ (mivel ütközés akkor következik be, amikor a molekulák $2r$ -nél kisebb távolságra haladnak el egymás mellett). Ezt (39,5)-be helyettesítve, azt kapjuk, hogy

$$v = 16r^2 \sqrt{\frac{\pi T}{m}} \frac{N}{V} = 16r^2 \sqrt{\frac{\pi}{mT}} P.$$

40. §. Nemegyensúlyi ideális gáz

A Boltzmann-eloszlást egészen más módon is levezethetjük abból a feltételből, hogy a gáz (melyet zárt rendszernek tekintünk) entrópiája maximális. Ez a levezetés önmagában is nagyon érdekes, mivel olyan módszeren alapszik, amelynek segítségével kiszámíthatjuk tetszőleges, nemegyensúlyi makroszkopikus állapotban levő gáz entrópiáját.

Az ideális gáz makroszkopikus állapotait a következő módon jellemezhetjük. Osszuk fel a gáz egyes részecskéinek kvantumállapotait olyan csoportokra, amelyek mindegyike egymáshoz közeli állapotokat tartalmaz (amelyeknek többek között, az energiája közel van egymáshoz). Az egyes csoportokban az állapotok száma, és a bennük levő részecskék száma egyaránt nagyon nagy. Az állapotok fenti csoportjait számozzuk $j = 1, 2, \dots$ -vel, és legyen G_j az állapotok, N_j pedig ezekben az állapotok-

ban levő részecskék száma a j -edik csoportban. Ekkor az N_j számok összessége teljesen meghatározza a gáz makroszkopikus állapotát.

A gáz entrópiájának kiszámítására vonatkozó feladat visszavehető az adott makroszkopikus állapot ΔF statisztikus súlyának meghatározására, azaz annak összezámlálására, hogy ez az állapot hány különböző mikroszkopikus állapottal valósítható meg. Ha minden N_j részecskéből álló csoportot függetlennek tekintünk, statisztikus súlyát pedig ΔF_j -vel jelöljük, akkor azt írhatjuk, hogy

$$\Delta F = \prod_j \Delta F_j. \quad (40,1)$$

Így a feladatot visszaveztük a ΔF_j mennyiségek kiszámítására.

A Boltzmann-statisztikában az egyes kvantumállapotok átlagos betöltési száma kicsi 1-hez képest. Ez azt jelenti, hogy a részecskék N_j száma kicsi az állapotok G_j számához viszonyítva ($N_j \ll G_j$), de önmagában véve természetesen még mindig nagyon nagy. Ahogy azt a 37.§-ban megmutattuk, az átlagos betöltési számok kicsinyisége következtében feltételezhettük, hogy a részecskék a különböző állapotokon egymástól függetlenül oszlanak el. Az N_j részecskét összesen $G_j^{N_j}$ -féleképpen lehet a G_j számú állapotban elhelyezni, az eloszlások között azonban vannak azonosak, amelyek csak a részecskék permutációiban különböznek egymástól (az összes részecske azonos). Az N_j darab részecske permutációjának száma $N_j!$, és így az N_j részecske G_j állapotok szerinti eloszlásának statisztikus súlya:

$$\Delta F_j = G_j^{N_j} / N_j!. \quad (40,2)$$

A gáz entrópiáját mint a statisztikus súly logaritmusát számíthatjuk ki:

$$S = \ln \Delta F = \sum \ln \Delta F_j.$$

Behelyettesítve (40,2)-t, az

$$S = \sum_j (N_j \ln G_j - \ln N_j!)$$

összefüggést kapjuk. Figyelembe véve, hogy az N_j számok nagyok, $\ln N_j!$ kiszámítására felhasználhatjuk az

$$\ln N! \approx N \ln(N/e) \quad (40,3)$$

közelítő képletet², és így

$$S = \sum_j N_j \ln \frac{e G_j}{N_j}. \quad (40,4)$$

² Ha N nagy, akkor az $\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln N$ összeget közelítőleg az $\int_0^N \ln x dx$ integrállal helyettesíthetjük, ahonnan megkapjuk (40,3)-at.

A fenti összefüggés levezetésével tehát megoldottuk az entrópia meghatározásának feladatát olyan, tetszőleges makroszkopikus állapotban levő ideális gáz esetében, melyet az N_j számok sorozata határoz meg. Írjuk át ezt az összefüggést az \bar{n}_j számok bevezetésével, amelyek a j -edik csoport kvantumállapotaiban levő részecskék átlagos számát adják meg: $\bar{n}_j = N_j / G_j$. Ekkor

$$S = \sum_j G_j \bar{n}_j \ln \frac{e}{\bar{n}_j}. \quad (40,5)$$

Ha a részecskék mozgása kváziklasszikus, akkor ezt a kifejezést átalakíthatjuk a részecskék fázistérbeli eloszlása segítségével. Osszuk fel a részecskék fázistérét $\Delta p^{(j)} \Delta q^{(j)}$ cellákra, amelyek mindegyike kicsi, de még nagyszámú részecskét tartalmaz. Egy ilyen cellához tartozó kvantumállapotok száma

$$G_j = \frac{\Delta p^{(j)} \Delta q^{(j)}}{(2\pi\hbar)^r} = \Delta \tau^{(j)} \quad (40,6)$$

(r a részecske szabadsági fokainak száma), az ezekben az állapotokban levő részecskék számát pedig az $N_j = n(p, q) \Delta \tau^{(j)}$ alakba írjuk, ahol $n(p, q)$ a részecskék eloszlásának sűrűsége a fázistérben. Helyettesítsük most ezeket a kifejezéseket (40,5)-be, majd figyelembe véve, hogy a $\Delta \tau^{(j)}$ cellák kicsik, a számuk pedig nagy, a j szerinti összegezésről a részecskék teljes fázistérére vett integrálra térhetünk át:

$$S = \int n \ln \frac{e}{n} d\tau. \quad (40,7)$$

Egyensúlyi állapotban az entrópiának maximálisnak kell lennie (ideális gáz esetében ezt az állítást néha *Boltzmann-féle H-elméletnek* nevezik). Most megmutatjuk, hogyan határozhatjuk meg ebből a feltételből a gázrészecskék eloszlásfüggvényeit statisztikus egyensúlyban. A feladatunk tehát az, hogy meghatározzuk azokat az \bar{n}_j számokat, amelyekre a (40,5) összeg a lehető legnagyobb értékét veszi fel az alábbi mellékfeltételek mellett:

$$\sum_j N_j = \sum_j G_j \bar{n}_j = N,$$

$$\sum_j \epsilon_j N_j = \sum_j \epsilon_j G_j \bar{n}_j = E.$$

A mellékfeltételek azt fejezik ki, hogy a teljes részecskeszám (N) és a gáz teljes energiája (E) állandó. A jól ismert Lagrange-szorozók módszerét követve, a következő

deriváltaknak el kell tűnniük:

$$\frac{\partial}{\partial \bar{n}_j} (S + \alpha N + \beta E) = 0, \quad (40,8)$$

ahol α és β valamilyen állandók. A differenciálás után azt kapjuk, hogy

$$G_j(-\ln \bar{n}_j + \alpha + \beta \varepsilon_j) = 0,$$

ebből $\ln \bar{n}_j = \alpha + \beta \varepsilon_j$, vagy

$$\bar{n}_j = \exp(\alpha + \beta \varepsilon_j).$$

Ez nem más, mint a Boltzmann-eloszlás ismert kifejezése, az α és β állandókat pedig az $\alpha = \mu/T$, $\beta = -1/T$ összefüggések kapcsolják össze T -vel és μ -vel.³

41. §. Ideális Boltzmann-gáz szabad energiája

Alkalmazzuk most a (31,3) általános

$$F = -T \ln \sum_n e^{-E_n/T} \quad (41,1)$$

összefüggést a Boltzmann-statisztikát követő ideális gáz szabad energiájának a kiszámítására.

Ha az E_n energiát az ε_k energiák összegeként írjuk fel, akkor a gáz valamennyi állapotára vonatkozó összegezést visszavezethetjük egyetlen molekula állapotai szerinti összegezésre. A gáz minden egyes állapotát az ε_k értékek N elemű sorozata (N a gázban levő molekulák száma) határozza meg; a Boltzmann-statisztika esetében az ε_k energiákat mind különbözőnek vehetjük (az egyes molekuláris állapotokban legfeljebb egy molekula van). Ha az $e^{-E_n/T}$ kifejezést a különböző molekulákra vonatkozó $e^{-\varepsilon_k/T}$ tényezők szorzataként írjuk fel, és az egyes molekulák összes állapotára függetlenül összegezzük, akkor a

$$\left(\sum_k e^{-\varepsilon_k/T} \right)^N \quad (41,2)$$

³ Az α és β mennyiségek fenti értékeit előre láthattuk volna: a (40,8) egyenletet a differenciálok közötti összefüggés alakjába lehet írni

$$\dagger dS + \alpha dN + \beta dE = 0.$$

Ennek meg kell egyeznie a belső energia $dE = T dS + \mu dN$ differenciáljával (adott térfogat esetén).

kifejezést kapjuk. A különböző molekulák lehetséges ε_k értékeinek készlete azonos, és ezért a $\sum \exp(-\varepsilon_k/T)$ összegek is azonosak.

Nem szabad azonban megfeledkeznünk a következő tényről. A különböző ε_k értékek minden olyan N elemű sorozata, amelyek csak abban különböznek egymástól, hogy a gáz azonos molekulái hogyan oszlanak el az ε_k energianívókon, a gáz egy és ugyanazon kvantumállapotának felel meg. A (41,1) összefüggésben fellépő statisztikus összegezéskor ezen állapotok mindegyikét csak egyszer kell figyelembe vennünk.⁴ Ezért a (41,2) kifejezést el kell osztanunk az N darab molekula lehetséges permutációjának számával, azaz $N!$ -sal.⁵

Így azt kapjuk, hogy

$$\sum_n e^{-E_n/T} = \frac{1}{N!} \left(\sum_k e^{-\varepsilon_k/T} \right)^N. \quad (41,3)$$

Ezt a kifejezést (41,1)-be helyettesítve:

$$F = -TN \ln \sum_k e^{-\varepsilon_k/T} + T \ln N!.$$

Mivel N nagyon nagy szám, $\ln N!$ -ra használhatjuk a (40,3) összefüggést. Eredménytől a következő kifejezést kapjuk:

$$F = -NT \ln \left[\frac{e}{N} \sum_k e^{-\varepsilon_k/T} \right], \quad (41,4)$$

melynek segítségével kiszámíthatjuk bármely olyan gáz szabad energiáját, amely azonos részecskékből áll, és Boltzmann-statisztikát követ.

A klasszikus statisztikában (41,4)-et az

$$F = -NT \ln \frac{e}{N} \int e^{-\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{q})/T} d\tau \quad (41,5)$$

alakba kell írunk, ahol az integrálást egyetlen molekula fázissterére kell elvégezni, $d\tau$ -t pedig (38,1)-ben határoztuk meg.

⁴ Lásd a III. fejezet 9. lábjegyzetét.

⁵ Lényeges, hogy a Boltzmann-statisztikában az egyforma ε_k -t tartalmazó tagok szerepe a (41,2) kifejezésben viszonylag kicsi.

42. §. Az ideális gáz állapotegyenlete

Már a 38. §-ban rámutattunk, hogy a gázmolekulák haladó mozgása mindig kváziklasszikus, egy molekula energiáját pedig az

$$\varepsilon_k(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \varepsilon'_k \quad (42,1)$$

alakba írhatjuk, ahol az első tag a haladó mozgás kinetikus energiája, ε'_k pedig a molekula forgásának és belső állapotának megfelelő energiaszinteket jelöli; ε'_k sem a molekula tömegközéppontjának sebességétől, sem koordinátáitól nem függ (feltételezzük, hogy semmilyen külső tér nincs jelen).

A (41,4) képletben a logaritmus jele alatt megjelenő állapotösszeget most a

$$\sum_k \iiint \exp\left(-\frac{\varepsilon_k(\mathbf{p})}{T}\right) \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} dV = V \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \sum_k e^{-\varepsilon'_k/T} \quad (42,2)$$

kifejezéssel kell helyettesítenünk (a $dV = dx dy dz$ szerinti integrálást a gáz teljes V térfogatára végezzük el). A szabad energiára az

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \sum_k e^{-\varepsilon'_k/T} \right] \quad (42,3)$$

kifejezést kapjuk.

Az itt szereplő összeget nyilvánvalóan nem számíthatjuk ki általános alakban anélkül, hogy a molekula tulajdonságairól valamit feltételeznénk. Lényeges azonban, hogy ez az összeg csak a hőmérséklet függvénye. Ezért a szabad energia térfogatfüggését (42,3) teljesen meghatározza, és így ebből az összefüggésből az ideális gáz tulajdonságaira vonatkozó számos fontos, általános eredményt kaphatunk (ha nincs külső tér).

Ha (42,3)-ban leválasztjuk a térfogattól függő tagot, a képletet az

$$F = -NT \ln \frac{eV}{N} + Nf(T) \quad (42,4)$$

alakba írhatjuk, ahol $f(T)$ valamilyen hőmérsékletfüggvény.

Ebből a gáz nyomása:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V},$$

vagy

$$PV = NT. \quad (42,5)$$

Így megkaptuk az ideális gáz jól ismert állapotegyenletét (*Clapeyron-egyenlet*). Ha a hőmérsékletet fokokban mérjük, akkor⁶

$$PV = NkT. \quad (42,5a)$$

Az F szabad energia ismeretében más termodinamikai mennyiségeket is meghatározhatunk. Így a termodinamikai potenciál:

$$\Phi = -NT \ln \frac{eV}{N} + Nf(T) + PV.$$

Ha V -t kifejezzük (42,5)-ből P és T segítségével, és ezt az alakot a fenti összefüggésbe helyettesítjük (a Φ potenciált P és T függvényeként kell kifejezni), majd bevezetünk egy új $\chi(T) = f(T) - T \ln T$ hőmérsékletfüggvényt, akkor a

$$\Phi = NT \ln P + N\chi(T) \quad (42,6)$$

alakot kapjuk.

Az entrópia:

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = N \ln \frac{eV}{N} - Nf'(T), \quad (42,7)$$

vagy mint P és T függvénye:

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -N \ln P - N\chi'(T). \quad (42,8)$$

Végül az energiára az

$$E = F + TS = Nf(T) - NTf'(T) \quad (42,9)$$

kifejezést kapjuk. Látjuk, hogy az energia csak a gáz hőmérsékletének a függvénye (ugyanaz áll fenn a $W = E + PV = E + NT$ entalpiára is). Ez a tény egyébként kezdetből fogva nyilvánvaló, mivel az ideális gáz molekuláiról feltételeztük, hogy nem állnak egymással kölcsönhatásban, ezért a gáz térfogatának megváltozása, ami a molekulák közötti átlagos távolság változásával jár, nem befolyásolhatja a gáz energiáját.

⁶ Az egy mol gázra vonatkozó $R = Nk$ szorzatot ($N = 6,023 \cdot 10^{23}$ az Avogadro-szám) *gázállandó*-nak nevezzük:

$$R = 8,314 \cdot 10^7 \text{ erg/fok.}$$

E és W mellett még a $C_v = (\partial E/\partial T)_V$ és $C_p = (\partial W/\partial T)_P$ fajhők is csak a hőmérséklet függvényei. A célszerűség kedvéért a továbbiakban az egy molekulára vonatkozó c_v és c_p fajhőket használjuk

$$C_v = Nc_v, \quad C_p = Nc_p. \quad (42,10)$$

Mivel az ideális gázra $W - E = NT$, a $c_p - c_v$ különbség értéke univerzális állandó:⁷

$$c_p - c_v = 1. \quad (42,11)$$

Feladatok

1. Határozzuk meg az ideális gázon végzett munkát abban az esetben, ha a térfogat izotermikusan V_1 -ről V_2 -re (vagy a nyomás P_1 -ről P_2 -re) változik.

Megoldás. A kérdéses R munka egyenlő a gáz szabad energiájának megváltozásával. Így (42,4)-ből

$$R = F_2 - F_1 = NT \ln \frac{V_1}{V_2} = NT \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

A folyamat során elnyelt hőmennyiség:

$$Q = T(S_2 - S_1) = NT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Ez utóbbi egyébként közvetlenül következik abból, hogy $R + Q$ az energiaváltozás, ami ideális gáz esetén izotermikus folyamatban nulla.

2. Két edényben egyforma ideális gáz van. A T hőmérséklet és az N részecskeszám mindkettőben azonos, de a P_1 és P_2 nyomások különböznek. Határozzuk meg az entrópiaváltozást az edények összekapcsolásakor.

Megoldás. Az edények összekapcsolása előtt a teljes entrópia az egyes entrópiák összege volt: $S_0 = -N \ln P_1 P_2 - 2N \chi'(T)$. Összekapcsolás után a gázok hőmérséklete állandó marad (mivel a két gáz energiája sem változik). A nyomást az

$$\frac{1}{P} = \frac{V_1 + V_2}{2NT} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{P_1} + \frac{1}{P_2} \right)$$

összefüggésből határozhatjuk meg. Az entrópia ekkor:

$$S = 2N \ln \frac{P_1 + P_2}{2P_1 P_2} - 2N \chi'(T).$$

Így az entrópia megváltozása:

$$\Delta S = N \ln \frac{(P_1 + P_2)^2}{4P_1 P_2}.$$

⁷ Emlékeztetünk arra, hogy — mivel a fajhő az energia (a hőmennyiség) hőmérséklet szerinti deriváltja — a szokásos egységekre (fokokra) áttérve, a képletekben a $C \rightarrow C/k$ helyettesítést kell elvégezni. Így a (42,11) összefüggés a szokásos egységekben $c_p - c_v = k$ alakú.

3. Számítsuk ki hengeres (R sugarú és l hosszúságú), tengelye körül Ω szögsebességgel forgó edénybe zárt ideális gáz energiáját.

Megoldás. A 34.§-ban láttuk, hogy a forgás $u = -m\Omega^2 r^2/2$ potenciális energiájú külső „centrifugális” tér megjelenésével ekvivalens (r a részecskék forgástengelytől mért távolsága).

A külső tér (42,2)-ben az integráljel alatti kifejezésben egy $e^{-u/T}$ szorzó megjelenésére vezet; ennek megfelelően (42,3)-ban a logaritmus argumentumában a V térfogatot az $\int e^{-u/T} dV$ integrállal kell helyettesíteni. Így a következő képletet kapjuk:

$$F = F_0 - NT \ln \frac{1}{V} \int e^{-u/T} dV,$$

ahol F_0 a gáz szabad energiája abban az esetben, ha külső tér nincs jelen.

Az adott esetben (forgó koordináta-rendszerben) a szabad energiára kapott fenti kifejezés segítségével az

$$F' = F_0 - NT \ln \frac{1}{\pi R^2 l} \int_0^l \int_0^R e^{m\Omega^2 r^2/2T} 2\pi r dr dz = F_0 - NT \ln \left[\frac{2T}{m\Omega^2 R^2} (e^{m\Omega^2 R^2/2T} - 1) \right]$$

kifejezés adódik. A gáz impulzusmomentuma:

$$M = -\frac{\partial F'}{\partial \Omega} = -\frac{2NT}{\Omega} + \frac{NmR^2\Omega}{1 - e^{-m\Omega^2 R^2/2T}}.$$

A testtel együtt forgó rendszerben az energia:

$$E' = F' - T \frac{\partial F'}{\partial T} = E_0 - \frac{Nm\Omega^2 R^2}{2(1 - e^{-m\Omega^2 R^2/2T})} + NT,$$

nyugvó koordináta-rendszerben pedig [l. (26,5)]:

$$E = E' + M\Omega = E_0 + \frac{Nm\Omega^2 R^2}{2(1 - e^{-m\Omega^2 R^2/2T})} - NT$$

(E_0 a nyugalomban levő gáz energiája).

43. §. Állandó fajhőjű ideális gáz

A későbbiekben látni fogjuk, hogy számos fontos esetben a gáz fajhője kisebb-nagyobb hőmérséklet-tartományban állandó, nem függ a hőmérséklettől. Szem előtt tartva ezt a tényt, most kiszámítjuk egy ilyen gáz termodinamikai mennyiségeit általánosan alakban.

A (42,9) egyenletet energia szerinti differenciálva, azt kapjuk, hogy az $f(T)$ függvény és a c_v fajhő között fennáll a $-Tf''(T) = c_v$ összefüggés. Ha ezt integráljuk, az

$$f(T) = -c_v T \ln T - \zeta T + \epsilon_0$$

kifejezést kapjuk, ahol ζ és ϵ_0 állandók. Ezt a kifejezést (42,4)-be helyettesítve, a szabad energiára végül a következő alakot kapjuk:

$$F = N\epsilon_0 - NT \ln \frac{eV}{N} - Nc_v T \ln T - N\zeta T. \quad (43,1)$$

A ζ állandót a gáz kémiai állandójának nevezzük. Az energia:

$$E = N\epsilon_0 + Nc_v T, \quad (43,2)$$

azaz a hőmérséklet lineáris függvénye.

A gáz Φ termodinamikai potenciálját úgy kaphatjuk meg, hogy (43,1)-hez hozzáadjuk a $PV = NT$ mennyiséget, majd a gáz térfogatát kifejezzük a nyomás és a hőmérséklet segítségével:

$$\Phi = N\epsilon_0 + NT \ln P - Nc_p T \ln T - N\zeta T. \quad (43,3)$$

A $W = E + PV$ entalpia:

$$W = N\epsilon_0 + Nc_p T. \quad (43,4)$$

Végül az entrópiát (43,1), ill. (43,3) hőmérséklet szerinti differenciálásával kapjuk T és V , ill. T és P segítségével kifejezve:

$$S = N \ln \frac{eV}{N} + Nc_v \ln T + (\zeta + c_v)N, \quad (43,5)$$

$$S = -N \ln P + Nc_p \ln T + (\zeta + c_p)N. \quad (43,6)$$

Az entrópia fenti kifejezéseiből levezethetjük többek között az állandó fajhőjű ideális gáz hőmérséklete, nyomása és térfogata közötti összefüggést a gáz adiabatikus kiterjedése vagy összenyomása során (az úgynevezett *Poisson-adiabata*). Mivel adiabatikus folyamatban az entrópia állandó marad, (43,6)-ból következik, hogy $-N \ln P + Nc_p \ln T = \text{const}$, ahonnan $T^{\gamma}/P = \text{const}$, vagy (42,11) felhasználásával

$$T^{\gamma} P^{1-\gamma} = \text{const}, \quad (43,7)$$

ahol a γ állandó a

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \quad (43,8)$$

arányt jelenti. Ha felhasználjuk a $PV = NT$ állapotegyenletet is, megkapjuk a T és V , valamint a P és V közötti összefüggéseket:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad PV^{\gamma} = \text{const}. \quad (43,9)$$

Feladatok

1. Két, V_1 , ill. V_2 térfogatú edényben egyforma ideális gáz van; a gázok P nyomása és N részecskeszámja azonos, de T_1 és T_2 hőmérsékletük különböző. Az edényeket összekapcsoljuk. Határozzuk meg az entrópiaváltozást.

Megoldás. Az edények összekapcsolása előtt a két gáz entrópiája (mely entrópiáik összegével egyenlő) (43,6)-nak megfelelően $S_0 = -2N \ln P + Nc_p \ln T_1 T_2$.⁸ Miután összekapcsoltuk az edényeket, a gázok hőmérséklete egyenlővé válik. A két gáz energiájának összege állandó marad. Az energia (43,2) alatti kifejezését felhasználva, azt kapjuk, hogy

$$T = \frac{1}{2} (T_1 + T_2)$$

(T a kiegyenlítőds utáni hőmérséklet).

Az edények összekapcsolása után a gáz $2N$ részecskét tartalmaz, az általa elfoglalt térfogat pedig $V_1 + V_2 = N(T_1 + T_2)/P$. A gáz nyomása $2NT/(V_1 + V_2) = P$, tehát nem változik, az entrópia pedig a következő:

$$S = -2N \ln P + 2Nc_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2}$$

Az entrópia megváltozása:

$$\Delta S = S - S_0 = Nc_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}$$

2. Határozzuk meg az ideális gázon végzett munkát adiabatikus összenyomás esetén.

Megoldás. Adiabatikus folyamatban a Q hőmennyiség nulla, így $R = E_2 - E_1$, ahol $E_2 - E_1$ az energia megváltozása a folyamat alatt. (43,2)-ből $R = Nc_v(T_2 - T_1)$, ahol T_1 és T_2 a gáz hőmérséklete a folyamat előtt és után; (43,9) felhasználásával R kifejezhető a kezdeti és a végső V_1 és V_2 térfogatokkal:

$$R = Nc_v T_1 \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} - 1 \right] = Nc_v T_2 \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \right].$$

3. Határozzuk meg a gáz által felvett hőmennyiséget állandó térfogaton lezajló (izochor) folyamatban.

Megoldás. Mivel az adott esetben az R munka nulla, ezért

$$Q = E_2 - E_1 = Nc_v(T_2 - T_1).$$

4. Határozzuk meg a munkát és a hőmennyiséget állandó nyomáson lezajló (izobár) folyamatban

Megoldás. Ha a nyomás állandó,

$$R = -P(V_2 - V_1), \quad Q = W_2 - W_1,$$

ahonnan

$$R = N(T_1 - T_2), \quad Q = Nc_p(T_2 - T_1).$$

5. Határozzuk meg a gázon végzett munkát és az általa felvett hőmennyiséget egy $PV^n = a$ egyenlettel leírható összenyomás (politropikus folyamat) esetén, ha az összenyomás során a térfogat V_1 -ről V_2 -re változik.

⁸ A feladat megoldása szempontjából lényegtelen állandó tagokat az entrópiában és az energiában mindenhol elhagyjuk.

Megoldás. A munka:

$$R = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = \frac{a}{n-1} (V_2^{1-n} - V_1^{1-n}).$$

Mivel a hőmennyiség és a munka összege a teljes energiaváltozással egyenlő, ezért $Q = Nc_v(T_2 - T_1) - R$, a hőmérséklet pedig $T = PV/N = (a/N) V^{1-n}$, így

$$Q = a \left(c_v + \frac{1}{1-n} \right) (V_2^{1-n} - V_1^{1-n}).$$

6. Számítsuk ki az ideális gázon végzett munkát és az általa elnyelt hő mennyiségét olyan körfolyamatban (azaz olyan folyamatban, mely után a gáz visszatér kezdeti állapotába), amely két izochor és két izobár folyamatból áll: a gáz a P_1 nyomású és V_1 térfogatú állapotból a P_1 , V_2 , ezután a P_2 , V_2 , majd a P_2 , V_1 állapotba megy át, és végül visszatér a P_1 , V_1 állapotba.

Megoldás. Körfolyamatban az energia megváltozása nulla, mivel a kezdeti állapot megegyezik a végállapottal. Ilyen folyamatban tehát a munka és a felvett hőmennyiség abszolút értéke egyenlő, előjelük pedig különböző ($R = -Q$). Az adott esetben R meghatározásához vegyük észre, hogy izochor folyamatokban a munkavégzés nulla, a két izobár folyamatban pedig $-P_2(V_2 - V_1)$, ill. $-P_1(V_1 - V_2)$. Így

$$R = (V_2 - V_1)(P_2 - P_1).$$

7. Végezzük el ugyanezt a számítást két izochor és két izotermikus folyamatból álló körfolyamatra (az egymást követő állapotokban a gáz térfogata és hőmérséklete: 1) V_1 , T_1 ; 2) V_1 , T_2 ; 3) V_2 , T_2 ; 4) V_2 , T_1 ; 5) V_1 , T_1).

Megoldás.

$$R = (T_2 - T_1)N \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

8. Végezzük el ugyanezt a számítást két izotermikus és két adiabatikus folyamatból álló ciklusra (az egymás utáni állapotok entrópiája, hőmérséklete és nyomása: 1) S_1 , T_1 , P_1 ; 2) S_1 , T_2 ; 3) S_2 , T_2 , P_2 ; 4) S_2 , T_1 ; 5) S_1 , T_1 , P_1).

Megoldás.

$$Q = (T_2 - T_1)(S_2 - S_1) = (T_2 - T_1) \left(N \ln \frac{P_1}{P_2} + Nc_p \ln \frac{T_2}{T_1} \right).$$

9. Végezzük el ugyanezt a számítást két izobár és két izotermikus folyamatból álló ciklusra (az egymás utáni állapotok: 1) P_1 , T_1 ; 2) P_1 , T_2 ; 3) P_2 , T_2 ; 4) P_2 , T_1 ; 5) P_1 , T_1).

Megoldás. A gázon végzett munka az izobár folyamatokban (l. 4. feladat) $N(T_1 - T_2)$ és $N(T_2 - T_1)$, az izotermikusokban pedig $NT_2 \ln \frac{P_2}{P_1}$ és $NT_1 \ln \frac{P_1}{P_2}$. Összeadjuk:

$$R = N(T_2 - T_1) \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

10. Végezzük el ugyanezt a számítást két izobár és két adiabatikus folyamatból álló ciklusra (a gáz egymást követő állapotai: 1) P_1 , S_1 , T_1 ; 2) P_1 , S_2 ; 3) P_2 , S_2 , T_2 ; 4) P_2 , S_1 ; 5) P_1 , S_1 , T_1).

Megoldás. A második állapotban a hőmérséklet $T_2(P_2/P_1)^{(1-\gamma)/\gamma}$, a negyedikben pedig $T_1(P_1/P_2)^{(1-\gamma)/\gamma}$ [ezeket T_1 -ből és T_2 -ből (43,7) segítségével határozhatjuk meg]. Adiabatikus folyama-

tokban a gáz által felvett hőmennyiség nulla, izobár folyamatokban pedig (l. 4. feladat)

$$Nc_p \left[T_2 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - T_1 \right] \text{ és } Nc_p \left[T_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - T_2 \right].$$

Így

$$Q = Nc_p T_1 \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right] + Nc_p T_2 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right].$$

11. Végezzük el ugyanezt a számítást két izochor és két adiabatikus folyamatból álló ciklusra (az egymást követő állapotok: 1) V_1 , S_1 , T_1 ; 2) V_1 , S_2 ; 3) V_2 , S_2 , T_2 ; 4) V_2 , S_1 ; 5) V_1 , S_1 , T_1).

Megoldás. A 2. feladat eredményének felhasználásával

$$R = Nc_v T_2 \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \right] + Nc_v T_1 \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \right].$$

12. Határozzuk meg két, egyforma ideális gázzal töltött edény összekapcsolásakor nyerhető maximális munkát, ha a gázok T_0 hőmérséklete és N részecskeszáma azonos, de V_1 és V_2 térfogatuk különböző.

Megoldás. Maximális munkavégzést akkor kapunk, ha a lezajló folyamat megfordítható, vagyis az entrópia állandó marad; ekkor a munka a folyamat előtti és utáni energiák különbségével egyenlő (19. §). Az edények összekapcsolása előtt a teljes entrópia a két gáz entrópiáinak összege, azaz (43,5) szerint

$$S_0 = N \ln \frac{e^2 V_1 V_2}{N^2} + 2Nc_v \ln T_0.$$

Az edények összekapcsolása után a gáz $2N$ részecskéből áll, és $V_1 + V_2$ térfogatot foglal el valamilyen T hőmérsékleten. Entrópiája:

$$S = 2N \ln \frac{e(V_1 + V_2)}{2N} + 2Nc_v \ln T.$$

Az $S_0 = S$ feltételből a T hőmérséklet:

$$T = T_0 \left[\frac{4V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right]^{\frac{\gamma-1}{2}}.$$

Az edények összekapcsolása előtt a két gáz energiája $E_0 = 2Nc_v T_0$; összekapcsolás után $E = 2Nc_v T$. Ezért a maximális munka:

$$R_{\max} = E_0 - E = 2Nc_v(T_0 - T) = 2Nc_v T_0 \left[1 - \left(\frac{4V_1 V_2}{(V_1 + V_2)^2} \right)^{\frac{\gamma-1}{2}} \right].$$

13. Végezzük el ugyanezt a számítást, mint az előző feladatban, abban az esetben, ha az edények összekapcsolása előtt a gázok nyomása azonos (P_0), de hőmérsékletük különböző ($T_1 \neq T_2$).

Megoldás. A 12. feladat megoldásához hasonlóan kapjuk, hogy

$$R_{\max} = Nc_v \left\{ T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2} \left[\frac{T_1 T_2}{(T_1 + T_2)^2} \right]^{\frac{\gamma-1}{2}} \right\}.$$

14. Határozzuk meg a minimális munkát, amelyet egy ideális gázon kell végeznünk ahhoz, hogy nyomását P_1 -ről P_2 -re növeljük állandó hőmérsékleten (amely a közeg hőmérsékletével egyenlő: $T = T_0$).

Megoldás. A minimális munka (20,2) szerint $R_{\min} = (E_2 - E_1) - T_0(S_2 - S_1) + P_0(V_2 - V_1)$, ahol az 1-es és 2-es index az összenyomás előtti, ill. utáni gázra vonatkozik. Az adott esetben az E energia nem változik (mivel a hőmérséklet állandó), azaz $E_2 - E_1 = 0$. A (43,6) képlet felhasználásával az entrópiaváltozás, ha a nyomás P_1 -ről P_2 -re változik: $S_2 - S_1 = N \ln \frac{P_1}{P_2}$, a térfogatváltozás: $V_2 - V_1 = NT_0 \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right)$. Ebből

$$R_{\min} = NT_0 \left[\ln \frac{P_2}{P_1} + P_0 \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right) \right].$$

15. Határozzuk meg a maximálisan nyerhető munkát abban az esetben, ha ideális gázt állandó térfogat mellett T hőmérsékletéről a közeg T_0 hőmérsékletére hűtünk le.

Megoldás. A (20,3) általános összefüggés segítségével kapjuk, hogy

$$R_{\max} = Nc_v(T - T_0) + Nc_vT_0 \ln \frac{T_0}{T}.$$

16. Oldjuk meg ugyanezt a feladatot olyan gázra, melyet T hőmérsékletéről a közeg T_0 hőmérsékletére hűtünk le, és ugyanakkor kiterjesztünk úgy, hogy nyomása P -ről a közeg P_0 nyomására változzék.

Megoldás.

$$R_{\max} = Nc_v(T - T_0) + NT_0 \ln \frac{P}{P_0} + Nc_vT_0 \ln \frac{T_0}{T} + N \left(T \frac{P_0}{P} - T_0 \right).$$

17. Egy nagy, termikusan szigetelt, T_0 hőmérsékletű tartályból gáz folyik át üres, termikusan szigetelt edénybe; miközben a nyomást a tartályban állandó értéken tartjuk. Számítsuk ki a gáz hőmérsékletének megváltozását ebben a folyamatban.

Megoldás. Az edényben levő gáz energiája két részből tevődik össze: egyrészt a gáz E_0 energiájából a tartályban, másrészt abból a munkából, amit a tartályból történő „kihajtás” során végeztünk rajta. Mivel a tartályban a gáz állapotát stacionáriusnak tekinthetjük, a $W_0 = E$ feltételt kapjuk (l. 18. §). Ebből a gáz hőmérséklete az edényben:

$$T = \gamma T_0.$$

44. §. Az ekvipartíció-tétel

Mielőtt hozzánk kezdenénk a gázok termodinamikai mennyiségeinek részletes kiszámításához a különböző kvantumhatások figyelembevételével, célszerű megvizsgálni ugyanezt a problémát tisztán klasszikus nézőpontból. A későbbiekben látni fogjuk, hogy milyen esetekben és milyen mértékben alkalmazhatjuk az így kapott eredményeket reális gázokra.

Egy molekula tulajdonképpen meghatározott egyensúlyi helyzetek körül kis rezgéseket végző atomok együttese; az egyensúlyi helyzetet az atomok közötti kölcsönhatás

potenciális energiájának minimuma jellemzi. Ez utóbbi alakja

$$u = \varepsilon_0 + \sum_{i,k=1}^{r_{osc}} a_{ik} q_i q_k,$$

ahol ε_0 az atomok kölcsönhatási energiája abban az esetben, amikor az összes atom egyensúlyi helyzetben van, a második tag pedig az atomok egyensúlyi helyzetétől mért távolságát meghatározó koordináták kvadratikus függvénye. E függvényben szereplő koordináták száma (r_{osc}) a molekula rezgési szabadsági fokainak száma.

Ezt a molekulában levő atomok számából határozhatjuk meg. Egy n atomból álló molekula szabadsági fokainak száma $3n$. Ezek közül három az egész molekula haladó mozgásának, három pedig az egész molekula forgásának felel meg. Ha az összes atom egy egyenes mentén helyezkedik el (mint például egy kétatomos molekulában), akkor csak két forgási szabadsági fok van. Így egy nemlineáris, n -atomos molekula rezgési szabadsági fokainak száma összesen $3n - 6$, egy lineárisé pedig $3n - 5$. Ha $n = 1$, akkor természetesen nincsenek rezgési szabadsági fokok, mivel mindhárom szabadsági fok a molekula haladó mozgásának felel meg.

A molekula teljes energiája a potenciális és kinetikus energiatagok összege. Az utóbbi az impulzusok kvadratikus függvénye, amelyben az impulzusok száma a molekula összes szabadsági fokainak számával ($3n$) egyenlő. Ezért az ε energia $\varepsilon = \varepsilon_0 + f_{II}(p, q)$ alakú, ahol $f_{II}(p, q)$ az impulzusok és a koordináták kvadratikus függvénye. Ebben a függvényben a változók száma $l = 6n - 6$ (nemlineáris molekulákra) vagy $l = 6n - 5$ (lineárisakra); egyatomos gázra $l = 3$, mivel az energia kifejezésében a koordináták nem fordulnak elő.

Az energia fenti kifejezését (41,5)-be helyettesítve, azt kapjuk, hogy

$$F = -NT \ln \frac{e \cdot e^{-\varepsilon_0/T}}{N} \int e^{-f_{II}(p, q)/T} dt.$$

Ebben a kifejezésben az integrál hőmérsékletfüggését úgy határozhatjuk meg, hogy az $f_{II}(p, q)$ függvényben szereplő minden (összesen l darab) változóban elvégezzük a $p = p' \sqrt{T}$ és $q = q' \sqrt{T}$ helyettesítést. Mivel ez a függvény kvadratikus, azért

$$f_{II}(p, q) = T f_{II}(p', q'),$$

és így az integrandus kitevőjében levő T kiesik. A változók differenciáljainak transzformációja dt -ban a $T^{l/2}$ szorzó megjelenésére vezet, amelyet kiemelhetünk az integráljel alól. A rezgések q koordinátái szerinti integrálást értékeik olyan tartományára végezzük el, amely az atomok molekulán belüli rezgéseinek felel meg. Az integrandus azonban q növekedésével gyorsan csökken, ezért az integrálást — mint az impulzusok

esetében — kiterjeszthetjük a teljes $(-\infty, +\infty)$ tartományra. A változók transzformációja ekkor nem változtatja meg az integrálás határait, ezért az integrál hőmérséklettől független állandó. Ha figyelembe vesszük azt is, hogy a molekula tömegközéppontjának koordinátái szerinti integrálás a gáz által elfoglalt V térfogatot adja meg, végül a molekula szabad energiájára az

$$F = -NT \ln \frac{AV e^{-\epsilon_0/TT^{1/2}}}{N}$$

kifejezést kapjuk (A állandó). A logaritmus tényezőt kifejtve, (43,1)-gyel megegyező alakú képletre jutunk,

$$c_v = \frac{l}{2} \quad (44,1)$$

állandó fajhővel. Ennek megfelelően a $c_p = c_v + 1$ fajhő:

$$c_p = \frac{l+2}{2}. \quad (44,2)$$

Látjuk tehát, hogy a tisztán klasszikus ideális gáz fajhője állandó. Emellett (44,1) alapján kimondhatjuk a következő szabályt: a molekula $\epsilon(p, q)$ energiájában szereplő minden változónak azonos nagyságú ($1/2$, a szokásos egységekben $k/2$) járuléka felel meg a gáz c_v fajhőjében, más szóval, minden változó egyenlő $T/2$ résszel növeli a gáz energiáját. Ez a szabály az *ekvipartíció-tétel*.

Szem előtt tartva, hogy a haladó mozgás és forgás szabadsági fokai közül csak az impulzusváltozók szerepelnek a molekula energiájában, azt mondhatjuk, hogy a szabadsági fokok mindegyike $1/2$ járulékot ad a fajhőhöz. Rezgési szabadsági fokok esetén két változó (koordináta és impulzus) lép fel az $\epsilon(p, q)$ energiában, és így ezek fajhőjáruléka 1-gyel egyenlő.

Vizsgált modellünkben könnyen meghatározhatjuk általános alakban a molekulák energia szerinti eloszlását a gázban. A célszerűség kedvéért az energiákat az ϵ_0 értéktől mérjük, azaz elhagyjuk az állandót az energia $\epsilon(p, q)$ kifejezéséből. Tekintsük a molekula fázisterének azt a tartományát, amelynek pontjaiban az $\epsilon(p, q)$ energia kisebb (vagy egyenlő) valamely adott ϵ értéknél. Más szóval, számítsuk ki a $\tau(\epsilon) = \int d\tau$ integrált az $\epsilon(p, q) \leq \epsilon$ tartományra. A fent mondottak szerint az $\epsilon(p, q)$ kifejezés l darab változó kvadrátikus függvénye; ϵ változók helyett vezessük be az új $p' = p/\sqrt{\epsilon}$ és $q' = q/\sqrt{\epsilon}$ változókat. Ekkor az $\epsilon(p, q) \leq \epsilon$ feltétel az

$$\epsilon(p', q') \leq 1$$

alakba, $\int d\tau$ pedig $\epsilon^{l/2} \int d\tau'$ -be megy át. Az $\int d\tau'$ integrál nyilvánvalóan nem függ ϵ -től, és így $\tau = \text{const} \cdot \epsilon^{l/2}$. Ebből

$$d\tau(\epsilon) = \text{const} \cdot \epsilon^{\frac{l}{2}-1} d\epsilon,$$

az energia szerinti valószínűségeloszlás pedig

$$dw_\epsilon = A e^{-\frac{\epsilon}{T}} \epsilon^{\frac{l}{2}-1} d\epsilon.$$

Az A állandót a normálási feltételből meghatározva, azt kapjuk, hogy

$$dw_\epsilon = \frac{1}{T^{l/2} \Gamma(l/2)} e^{-\frac{\epsilon}{T}} \epsilon^{\frac{l}{2}-1} d\epsilon. \quad (44,3)$$

Feladat

Határozzuk meg egy ideális gáz fajhőjét a távoli relativisztikus tartományban (a részecskék energiáit és impulzusait az $\epsilon = cp$ összefüggés kapcsolja össze; c a fénysebesség).

Megoldás. (41,5)-ből

$$F = -NT \ln \frac{eV}{N(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty e^{-\epsilon p/T} 4\pi p^2 dp.$$

Az integrálást elvégezve,

$$F = -NT \ln \frac{AVT^3}{N}$$

adódik (A állandó). Ebből a fajhő értéke:

$$c_v = 3,$$

ami a nemrelativisztikus, egyatomos gáz fajhőjének kétszerese.

45. §. Egyatomos ideális gáz

Az ideális gáz szabad energiájának (és vele együtt más termodinamikai mennyiségeinek) teljes meghatározása szükségessé teszi a (42,3)-ban szereplő logaritmus kifejezés argumentumában álló

$$Z = \sum_k e^{-\epsilon_k/T}$$

állapotösszeg tényleges kiszámítását. Itt ϵ_k az atom vagy molekula energiaszintjeit jelenti (a részecskék haladó mozgásának kinetikus energiája kivételével). Ha az össze-

gezt csak a különböző energianívókra végezzük el, akkor figyelembe kell vennünk, hogy a nívó elfajult lehet, és így az összes állapotra vett összegben a megfelelő tagnak annyiszor kell fellépnie, amennyi az elfajultság fokainak száma. Jelöljük ez utóbbit g_k -val; ebben a vonatkozásban az elfajultság fokát gyakran a nívó *statisztikus súlyának* nevezzük. A rövideg kedvéért elhagyva a vesszőt ε' -ből, a kérdéses összeget

$$Z = \sum_k g_k e^{-\varepsilon' T} \quad (45,1)$$

alakba írhatjuk. A gáz szabad energiája:

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} Z \right]. \quad (45,2)$$

Az egyatomos gázok vizsgálatára áttérve, mindenekelőtt a következő fontos megjegyzést tesszük. A gáz hőmérsékletének növekedésével ugyanilyen mértékben nő a gerjesztett állapotú atomok száma, beleértve a folytonos spektrum állapotaiban levő ionizált atomokat is. Nem túl magas hőmérsékleteken a gázban levő ionizált atomok száma viszonylag jelentéktelen. Lényeges azonban, hogy a gáz már az I_{ion} ionizációs energia nagyságrendjébe eső T hőmérsékleten gyakorlatilag teljesen ionizált lesz (és nemcsak $T \gg I_{\text{ion}}$ esetén; lásd a 104. §-ban mondottakat). Ezért egy gázt csak a $T \ll I_{\text{ion}}$ feltétel teljesülése esetén tekinthetünk nem ionizátnak.⁹

Mint ismeretes, az atomi energianívók eloszlása (eltekintve finomszerkezetüktől) olyan, hogy az első gerjesztett állapot és az alapállapot távolsága az ionizációs energiával összemérhető. Ezért $T \ll I_{\text{ion}}$ hőmérsékleteken gyakorlatilag nemcsak ionizált atomok, de gerjesztett atomok sem lesznek a gázban, és így az összes atomot alapállapotban levőnek tekinthetjük.

Vizsgáljuk meg mindenekelőtt azt a legegyszerűbb esetet, amikor alapállapotban az atomoknak nincs se pályá-impulzusmomentumuk, se spinjük ($L = S = 0$); ilyenek például a nemesgázok atomjai. Ekkor az alapállapot nemdegenerált és az állapotösszeg egy tagból áll: $Z = \exp(-\varepsilon_0/T)$. Egyatomos gázokra rendszerint feltételezzük, hogy $\varepsilon_0 = 0$, vagyis az energiát az atom alapállapotától mérjük; ekkor $Z = 1$. Ha (45,2)-ben a logaritmikus tényezőt néhány tag összegére bontjuk, akkor a szabad energiára (43,1) alakú kifejezést kapunk

$$c_0 = \frac{3}{2} \quad (45,3)$$

⁹ Az I_{ion}/k hőmérséklet a különböző atomokra $5 \cdot 10^4$ ° (az alkáli fémek atomjai) és $28 \cdot 10^4$ ° (hélium) között van.

állandó fajhővel és

$$\zeta = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2} \quad (45,4)$$

kémiai állandóval (O. Sackur, H. Tetrode, 1912).

A fajhő fent kapott értéke teljes mértékben az atom haladó mozgásával kapcsolatos szabadsági fokainak tulajdonítható (szabadsági fokonként 1/2 járulékkal); emlékezzünk vissza, hogy a gáz részecskéinek haladó mozgása mindig kváziklasszikus. Az „elektronszerkezeti szabadsági fokok” az adott feltételek mellett (a gázban nincsenek gerjesztett atomok) általában nincsenek hatással a termodinamikai tulajdonságokra.¹⁰

A kapott kifejezések alapján meghatározhatjuk a Boltzmann-statisztika alkalmazhatóságának feltételét. Ebben a statisztikában kihasználjuk, hogy az \bar{n}_k számok kicsik,

$$\bar{n}_k = e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \ll 1$$

[l. (37,1)]. Nyilvánvalóan elegendő megkövetelni az

$$e^{\mu/T} \ll 1$$

feltétel teljesülését.

A $\mu = \Phi/N$ kémiai potenciálra (43,3)-ből, c_0 és ζ (45,3) és (45,4) alatti értékeinek felhasználásával adódik, hogy

$$\mu = T \ln \left[\frac{P}{T^{5/2}} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{3/2} \right] = T \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \right]. \quad (45,5)$$

Így az

$$\frac{N}{V} \left(\frac{\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \ll 1 \quad (45,6)$$

feltételt kapjuk. Ez annak megkövetelése, hogy adott hőmérsékleten a gáz elegendően ritka legyen. A tényleges numerikus értékek behelyettesítése azt mutatja, hogy ez a feltétel gyakorlatilag, bármely atomos (vagy molekuláris) gáz esetében, csak olyan nagy sűrűségekre nem teljesül, amikor a részecskék közötti kölcsönhatás jelentőssé válik, és a gáz már egyáltalán nem tekinthető ideálisnak.

¹⁰ A termodinamikai mennyiségek elektronoktól származó részét természetesen semmilyen körülmények között nem vizsgálhatjuk klasszikusan. Ezzel kapcsolatban megjegyezzük (amit hallgatólagosan már korábban is feltételeztünk), hogy a klasszikus statisztikában eltekintünk az atomok belső szerkezetétől. Az a tény, hogy egy klasszikus mechanikán alapuló statisztika nem alkalmazható az atomon belüli jelenségekre, már abból is látható, hogy milyen értelmetlenséget kapnánk, ha az eloszlás klasszikus kifejezéseibe behelyettesítenénk az atommag és az elektronok kölcsönhatási energiáját. Az utóbbi $-a/r$ alakú, ahol r az elektron magtól mért távolsága, a állandó. A behelyettesítés után az eloszlásban egy $\exp(a/rT)$ szorzót kapnánk, amely $r = 0$ esetén végtelen; ez azt jelentené, hogy termikus egyensúlyban az összes elektronnak bele kellene „esnie” a magba.

Megemlíttük a kapott feltételnek egy hasznos, szemléletes értelmezését. Mivel az atomok többségének T nagyságrendű energiája, és ezért $\sim\sqrt{mT}$ impulzusa van az összes atom a fázistérben $\sim V(mT)^{3/2}$ térfogatot foglal el. Erre a térfogatra $\sim V(mT)^{3/2}/\hbar^3$ kvantumállapot jut. A Boltzmann-statisztika esetében ennek a számnak nagyinak kell lennie a részecskék N számához képest, ami a (45,6) feltételre vezet.

Végül megjegyezzük a következőket. Az ebben a szakaszban kapott képletek első látásra ellentmondanak a Nernst-tételnek: sem az entrópia, sem a fajhő nem tűnik el $T = 0$ esetén. Figyelembe kell azonban venni azt a tényt, hogy a Nernst-tétel érvényesülésének feltételei mellett a reális gázok – elegendően alacsony hőmérsékleteken – már kondenzálódnak. A Nernst-tétel valójában azt követeli meg, hogy a test entrópiája adott térfogat mellett tartson nullához, ha $T \rightarrow 0$. De ha $T \rightarrow 0$, akkor bármely anyag telített gőznyomása tetszőlegesen kicsivé válik, és így adott véges mennyiségű anyag adott véges térfogatban nem maradhat gázállapotú, ha $T \rightarrow 0$.

Ha olyan – elvileg lehetséges – gázmodellt tekintünk, amelyben a részecskék kölcsönösen taszítják egymást, elegendően alacsony hőmérsékleteken (bár ilyen gáz sohasem kondenzálódik) a Boltzmann-statisztikát nem alkalmazhatjuk; a későbbiekben látni fogjuk, hogy a Fermi- vagy a Bose-statisztika alkalmazása vezet olyan kifejezésekre, amelyek kielégítik a Nernst-tételt.

46. §. Egyatomos gáz. Az elektronok impulzusmomentumának szerepe

Ha egy atom alapállapotában az L vagy S impulzusmomentumok egyike különbözik nullától, akkor az alapállapotnak – miként eddig – nincs finomszerkezete. Az alapállapot finomszerkezetének eltűnése a gyakorlatban mindig az L pályaimpulzusmomentum eltűnésével kapcsolatos; az S spin azonban különbözhet nullától (például az alkáli fémek gázaiban levő atomokban).

Egy S spinű nívó mindig $(2S+1)$ -szeresen elfajult. Az előző szakaszban vizsgált esethez képest az az egyetlen különbség, hogy a Z állapotösszeg most $2S+1$ (1 helyett), ennek megfelelően a (45,4) kémiai állandóhoz hozzá kell adni a

$$\zeta_S = \ln(2S+1) \quad (46,1)$$

mennyiséget.¹¹

¹¹ Tájékoztatásul felírjuk egy olyan egyatomos ideális gáz kémiai potenciáljának kifejezését, amelynek statisztikus súlya (degenerációs foka) az alapállapotban g :

$$\mu = T \ln \left[\frac{P}{g T^{5/2}} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right)^{3/2} \right] = T \ln \left[\frac{N}{g V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \right]. \quad (46,1a)$$

Ez a képlet elemi részecskékből álló Boltzmann-gázra is érvényes; elektrongáz esetén $g = 2$.

Ha az alapállapotnak van finomszerkezete, akkor minthogy a finomszerkezet nívói közötti távolság általában T -vel összemérhető, az állapotösszegben az alapállapot finomszerkezetének minden komponensét figyelembe kell vennünk.

A finomszerkezet nívói az atom teljes impulzusmomentumának értékében különböznek egymástól (ugyanazon L pályá- és S spinmomentum esetén). Jelöljük e nívók energiáját a legalacsonyabban fekvőtől kezdődően, ε_J -vel. Minden adott J -jú nívó $(2J+1)$ -szeresen elfajult a teljes impulzusmomentum iránya szerint.¹² Így az állapotösszeg

$$Z = \sum_J (2J+1) e^{-\varepsilon_J/T} \quad (46,2)$$

alakú. Az összegezést J valamennyi lehetséges értékére ki kell terjeszteni (adott L és S mellett). A szabad energia:

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum_J (2J+1) e^{-\varepsilon_J/T} \right]. \quad (46,3)$$

Ez a kifejezés két határesetben lényegesen egyszerűsödik. Tegyük fel, hogy a T hőmérséklet nagy a finomszerkezet nívóinak távolságához képest:

$$T \gg \varepsilon_J.$$

Ekkor feltételezhetjük, hogy $e^{-\varepsilon_J/T} \ll 1$, és így Z egyszerűen a finomszerkezet komponenseinek $(2S+1)(2L+1)$ teljes számával egyenlő. A szabad energia kifejezése a korábbi $c_v = 3/2$ állandó fajhőt tartalmazza, a kémiai állandó pedig a

$$\zeta_{SL} = \ln(2S+1)(2L+1) \quad (46,4)$$

mennyiséggel növekszik meg.

A termodinamikai mennyiségekre ugyanilyen kifejezéseket kaphatunk (más ζ -val) az ellentétes határesetben, amikor T kicsi a finomszerkezet nívóinak távolságához képest.¹³ Ebben az esetben a (46,2) összegben az $\varepsilon_J = 0$ tag mellett minden más tagot elhanyagolhatunk (azaz csak a finomszerkezet legalacsonyabban fekvő összetevőjét tartjuk meg). Ennek eredményeként a (45,4) kémiai állandóhoz a

$$\zeta_J = \ln(2J+1), \quad (46,5)$$

mennyiség adódik, ahol J az atom teljes impulzusmomentuma alapállapotban.

¹² Feltételezzük, hogy az atomban az úgynevezett Russell–Saunders-csatolás alkalmazható; I. III. 72. §.

¹³ Az ε_J/k mennyiségek például az oxigénatom triplétt alapállapotú termjének komponenseire rendre 230° és 320° , a vasatom kvintett alapállapotú termjének komponenseire 600° -tól 1400° -ig terjedő értékeket vesznek fel, a klóratom dublett alapállapotú termjére pedig az értékük 1300° .

Ha tehát az atom alapállapotának van finomszerkezete, akkor a gáz fajhője elegendően alacsony és elegendően magas hőmérsékleten azonos, állandó érték, a közbenső tartományban pedig változik, a hőmérséklet függvényében maximumot vesz fel. Meg kell jegyezni, hogy a gyakorlatban előforduló esetekben (nehéz fémek gőzei, atomos oxigén stb.) csak a magas hőmérsékleti tartomány lényeges, és itt a fajhő már állandó.

Mindaddig elhanyagoltuk azt a lehetőséget, hogy az atom i magspinje különbözik nullától. Ismeretes, hogy a magspin az atomi nívók úgynevezett hiperfinom felhasadását eredményezi. A nívók azonban ebben a szerkezetben olyan közel vannak egymáshoz, hogy távolságuk bármely olyan T hőmérsékleten, amelynél az anyag gázállapotban létezik, T -hez képest kicsinek tekinthető.¹⁴ Ezért az állapotösszeg kiszámításakor a hiperfinom multiplett komponensei közti energiakülönbséget teljesen elhanyagolhatjuk, és ezt a felhasadást csak úgy vesszük figyelembe, hogy a nívók elfajultságának fokát (és ezért a Z összeget is) $(2i+1)$ -gyel szorozzuk. Ennek megfelelően a szabad energiában fellépő „nukleáris” járulék:

$$F_{\text{nukt}} = -NT \ln(2i+1). \quad (46,6)$$

Ez a tag nem változtatja meg a gáz fajhőjét (a megfelelő energia $E_{\text{nukt}} = 0$), és csak az entrópiában okoz változást az $S_{\text{nukt}} = N \ln(2i+1)$ tag megjelenésével [azaz a kémiai állandóban a $\zeta_{\text{nukt}} = \ln(2i+1)$ járulék jelenik meg].

Mivel a magspin és az elektronhéjak kölcsönhatása nagyon gyenge, a termodinamikai mennyiségek „nukleáris” része rendszerint semmilyen szerepet nem játszik a különböző termikus folyamatokban, minden egyenletből kiesik. Ezért, a szokásos gyakorlatot követve, figyelmen kívül hagyjuk ezeket a tagokat; más szóval, az entrópiát nem nullától, hanem a magspineknek köszönhető S_{nukt} értéktől mérjük.

47. §. Kétatomos gáz, különböző atomokból álló molekulákkal. A molekulák forgása

Áttérve a kétatomos gáz termodinamikai mennyiségeinek kiszámítására, mindenekelőtt felhívjuk a figyelmet arra, hogy éppúgy, ahogy az egyatomos gázt az ionizációs energiához képest kis hőmérsékleten van értelme vizsgálni, a kétatomos gázt csak olyan T hőmérsékleteken vizsgálhatjuk, amelyek kicsik a molekula disszociációs ener-

¹⁴ Azok a hőmérsékletek, amelyek a különböző atomok finomszerkezetében megfigyelhető nívótávolságoknak felelnek meg, $0,1^\circ$ és $1,5^\circ$ között vannak.

giájához viszonyítva.¹⁵ Ez a körülmény arra vezet, hogy az állapotösszegben csak a molekula legalacsonyabban fekvő elektronállapotát kell figyelembe vennünk.

Kezdjük a legfontosabb eset vizsgálatával, amikor a gázmolekulának alapállapotában sem spinje, sem a tengelyéhez viszonyított pályaimpulzusmomentuma nincs ($S = 0, A = 0$); ilyen elektrontermnek természetesen nincs finomszerkezete. Emellett különbséget kell tennünk a különböző atomokból (egy elem különböző izotópjai is ide tartoznak) és az azonos atomokból álló molekulák között. Az utóbbi esetnek néhány jellegzetes sajátossága van. Ebben a szakaszban feltételezzük, hogy a molekula különböző atomokból épül fel.

A kétatomos molekula energianívói, bizonyos közelítésben, három független részből tevődnek össze; ezek; az elektronenergia (ez magában foglalja az egyensúlyi helyzetben levő magok közötti Coulomb-kölcsönhatási energiát is, melyet a különálló atomok energiáinak összegétől fogunk mérni), a forgási energia és végül a magok molekulán belüli rezgéseinek energiája. Szingulett elektronterm esetén ezeket az energiaszinteket az

$$\varepsilon_{vK} = \varepsilon_0 + \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2}{2I} K(K+1) \quad (47,1)$$

alakba írhatjuk (I. III. 82. §). Itt ε_0 az elektronenergia, $\hbar\omega$ a rezgés kvantuma, v a rezgési kvantumszám, K a forgási kvantumszám (a molekula forgásának impulzusmomentuma), $I = m'r_0^2$ pedig a molekula tehetetlenségi nyomatéka [$m' = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$] a két atom redukált tömege, r_0 a magok közti távolság egyensúlyi értéke].

Ha (47,1)-et az állapotösszegbe helyettesítjük, akkor az utóbbi nyilvánvalóan három független tényezőre bontható:

$$Z = e^{-\varepsilon_0/T} Z_{\text{forg}} Z_{\text{rezg}}, \quad (47,2)$$

ahol a „forgási” és „rezgési” függvényeket a

$$Z_{\text{forg}} = \sum_{K=0}^{\infty} (2K+1) \exp \left[-\frac{\hbar^2}{2TI} K(K+1) \right], \quad (47,3)$$

$$Z_{\text{rezg}} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{\hbar\omega}{T} \left(v + \frac{1}{2} \right) \right] \quad (47,4)$$

összegek határozzák meg, Z_{forg} -ban a $2K+1$ szorzó a forgási nívóknak a K impulzusmomentum iránya szerinti elfajultságát veszi tekintetbe. Ennek megfelelően a szabad

¹⁵ Példaként megadjuk az I_{alag}/k hőmérsékleteket néhány kétatomos molekulára: H_2 : $52\,000^\circ$; N_2 : $113\,000^\circ$; O_2 : $59\,000^\circ$; Cl_2 : $29\,000^\circ$; NO : $61\,000^\circ$; CO : $98\,000^\circ$.

energia három tag összegeként fejezhető ki.

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] + F_{\text{forg}} + F_{\text{rezg}} + N\varepsilon_0 \quad (47,5)$$

($m = m_1 + m_2$ a molekula tömege). Az első tagot F_{tr} *transzlációs résznek* nevezhetjük (mivel ez a molekula haladó mozgásának szabadsági fokaival kapcsolatos), az

$$F_{\text{forg}} = -NT \ln Z_{\text{forg}}, \quad F_{\text{rezg}} = -NT \ln Z_{\text{rezg}} \quad (47,6)$$

tagokat pedig *forgási*, ill. *rezgési részeknek* tekinthetjük. A transzlációs rész mindig kifejezhető egy (43,1) típusú összefüggés segítségével a $c_{\text{tr}} = 3/2$ állandó fajhővel és a

$$\zeta_{\text{tr}} = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2} \quad (47,7)$$

kémiai állandóval. A gáz teljes fajhője több tag összegeként fejezhető ki:

$$c_v = c_{\text{tr}} + c_{\text{forg}} + c_{\text{rezg}}, \quad c_p = c_{\text{tr}} + c_{\text{forg}} + c_{\text{rezg}} + 1, \quad (47,8)$$

ezek – a fenti sorrendben – a molekula haladó mozgásának, forgásának, ill. az atomok molekulán belüli rezgéseinek termikus gerjesztésével kapcsolatosak.

Számítsuk most ki a szabad energia forgási részét. Ha a hőmérséklet olyan nagy, hogy

$$T \gg \frac{\hbar^2}{2I}$$

(a $\hbar^2/2I$ „forgási kvantum” kicsi T -hez képest),¹⁶ akkor a (47,3) összegben azok a tagok játszanak lényeges szerepet, amelyekben K értéke nagy. De K nagy értékeire a molekula forgása kváziklasszikus. Ezért ebben az esetben a Z_{forg} állapotösszeget a megfelelő klasszikus integrállal helyettesíthetjük:

$$Z_{\text{forg}} = \int e^{-\varepsilon(\mathbf{M})/T} d\tau_{\text{forg}}, \quad (47,9)$$

ahol $\varepsilon(\mathbf{M})$ a forgási kinetikus energiának, mint az \mathbf{M} az impulzusmomentum függvényének, klasszikus kifejezése. Bevezetve a molekulával együtt forgó $\xi\eta\zeta$ koordináta-

¹⁶ Valójában ez a feltétel – a hidrogén két izotópját kivéve – minden gázra teljesül. Példaként megadjuk a $\hbar^2/2kI$ értékeket néhány molekulára: H_2 : 85,4°; D_2 : 43°; HD : 64°; N_2 : 2,9°; O_2 : 2,1°; Cl_2 : 0,36°; NO : 2,4°; HCl : 15,2°.

rendszer, amelynek ζ tengelye egybeesik a molekula tengelyével, és figyelembe véve, hogy a kétatomos molekulának két forgási szabadsági foka van, egy lineáris mechanikai rendszer impulzusmomentuma pedig a rendszer tengelyére merőleges,

$$\varepsilon(\mathbf{M}) = \frac{1}{2I} (M_\xi^2 + M_\eta^2).$$

A $d\tau_{\text{forg}}$ mennyiség a $dM_\xi dM_\eta$ differenciálok, és a megfelelő „általánosított koordináták” differenciáljainak, azaz a ξ és η tengelyek körüli forgások $d\varphi_\xi d\varphi_\eta$ infinitezimális szögeinek a szorzata, osztva $(2\pi\hbar)^2$ -nel.¹⁷ De a ξ és η tengelyek körüli két infinitezimális forgás szögeinek szorzata nem más, mint a harmadik, a ζ tengely irányú $d\Omega_\zeta$ térszögelem; a térszög szerinti integrálás eredménye 4π . Így¹⁸

$$Z_{\text{forg}} = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[-\frac{1}{2I} (M_\xi^2 + M_\eta^2) \right] dM_\xi dM_\eta = \frac{2I}{\hbar^2} T.$$

Ebből a szabad energia:

$$F_{\text{forg}} = -NT \ln T - NT \ln \frac{2I}{\hbar^2}. \quad (47,10)$$

Így a vizsgált, nem túl alacsony hőmérsékleteken a fajhő forgási része állandó, és $c_{\text{forg}} = 1$, a 44. §-beli klasszikus megfontolások általános eredményeivel összhangban (minden forgási szabadsági fok járuléka 1/2). A kémiai állandó forgási része: $\zeta_{\text{forg}} = \ln(2I/\hbar^2)$. A későbbiekben látni fogjuk, hogy létezik olyan számottevő nagyságú hőmérséklet-tartomány, amelyben a $T \gg \hbar^2/2I$ feltétel teljesül, és ugyanakkor a szabad energia rezgési része, és ezzel együtt a fajhő rezgési része is hiányzik. Ebben a tartományban a kétatomos gáz fajhője: $c_v = c_{\text{tr}} + c_{\text{forg}}$, azaz

$$c_v = 5/2, \quad c_p = 7/2, \quad (47,11)$$

a $\zeta = \zeta_{\text{tr}} + \zeta_{\text{forg}}$ kémiai állandó pedig:

$$\zeta = \ln \left[\frac{2I}{\hbar^2} \left(\frac{m}{2\pi} \right)^{3/2} \right]. \quad (47,12)$$

¹⁷ Vegyük figyelembe, hogy ez a felírási mód csak szimbolikus: $d\varphi_\xi$ és $d\varphi_\eta$, nem teljes differenciáljai valamilyen, a tengelyek helyzetétől függő mennyiségnek.

¹⁸ Ezt a Z_{forg} értéket más módon is megkaphatjuk: feltéve, hogy a (47,3) összegben a K számok nagyok, és az összegezt K szerinti integrállal helyettesítjük, azt kapjuk, hogy

$$Z_{\text{forg}} \approx \int_0^\infty 2K \exp \left(-\frac{K^2 \hbar^2}{2IT} \right) dK = \frac{2I}{\hbar^2} T.$$

Az ellenkező határesetben, a

$$T \ll \hbar^2/2I$$

alacsony hőmérsékletekre elegendő az első két tagot megtartani az állapotösszegben:

$$Z_{\text{forg}} = 1 + 3e^{-\hbar^2/4IT},$$

és így a szabad energiára ugyanebben a közelítésben az

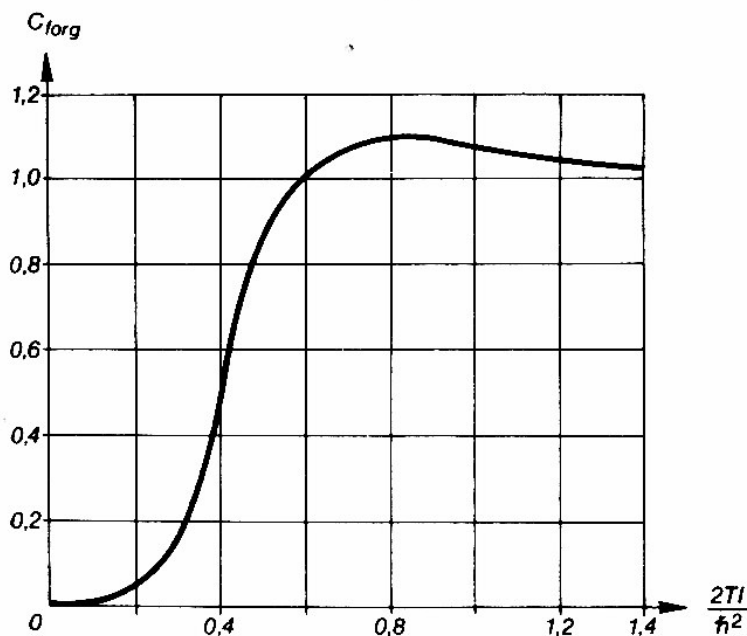
$$F_{\text{forg}} = -3NTe^{-\hbar^2/4IT} \quad (47,13)$$

összefüggést kapjuk. Ebből az entrópia:

$$S_{\text{forg}} = \frac{3N\hbar^2}{IT} e^{-\hbar^2/4IT} \left(1 + \frac{IT}{\hbar^2}\right), \quad (47,14)$$

és a fajhő:

$$C_{\text{forg}} = 3N \left(\frac{\hbar^2}{IT}\right)^2 e^{-\hbar^2/4IT}. \quad (47,15)$$



4. ábra

Így a gáz forgási entrópiája és fajhője exponenciálisan tart nullához, ha $T \rightarrow 0$. Ezért alacsony hőmérsékleteken a kétatomos gáz egyatomos gázként viselkedik; fajhőjének és kémiai állandójának ugyanaz az értéke, mint egy m tömegű részecskékből álló egyatomos gázé.

Abban az általános esetben, mikor a hőmérséklet tetszőleges, a Z_{forg} összeget numerikusan kell kiszámítani. A 4. ábrán c_{forg} értékeit ábrázoltuk $2TI/\hbar^2$ függvényében. A forgási fajhő maximumot mutat a $T = 0,81 (\hbar^2/2I)$ hőmérsékletnél (itt az értéke 1,1), majd aszimptotikusan tart 1-hez, a klasszikus értékhez.¹⁹

48. §. Kétatomos gáz, azonos atomokból álló molekulákkal. A molekulák forgása

Az azonos atomokból álló kétatomos molekulák jellegzetes sajátosságokat mutatnak, ami szükségessé teszi az előző szakaszban kapott képletek némelyikének módosítását.

Mindenekelőtt vizsgáljuk meg a magas hőmérsékletű határesetet, amikor megengedett a klasszikus tárgyalásmód. Mivel a magok azonosak, a molekula tengelyének két ellentétes helyzete (melyek egyszerűen a magok cseréjében különböznek egymástól) a molekula ugyanazon fizikai állapotának felel meg. Ezért a (47,9) klasszikus állapotintegrált el kell osztani 2-vel. Ez megváltoztatja a kémiai állandót is, amely most

$$\zeta_{\text{forg}} = \ln \frac{I}{\hbar^2}; \quad (48,1)$$

hasonlóan eltűnik a 2-es szorzó a logaritmus argumentumában a (47,12)-beli $\zeta_{\text{tr}} + \zeta_{\text{forg}}$ összegben.

Lényegesebb változtatások szükségesek olyan hőmérsékletek esetében, amelyek kvantummechanikai tárgyalásmódot igényelnek. Mivel a gyakorlatban ez a probléma csak a hidrogén két izotópjára (H_2 és D_2) való alkalmazáskor válik érdekessé, a továbbiakban ezeket a gázokat fogjuk vizsgálni. Mint ismeretes (I. III. 86. §), a

¹⁹ A termodinamikai mennyiségek aszimptotikus sorfejtését meghatározhatjuk nagy $2TI/\hbar^2$ értékeknél. A fajhő sorfejtésének első két tagja:

$$c_{\text{forg}} = 1 + \frac{1}{45} \left(\frac{\hbar^2}{2TI}\right)^2.$$

Vegyük figyelembe azonban, hogy ez a sorfejtés a $c_{\text{forg}}(T)$ függvényre rossz közelítést ad.

magok kvantummechanikai szimmetriájának figyelembevétele arra vezet, hogy a $^2\Sigma_g^+$ elektronállapotban (a hidrogénmolekula alapállapota) a páros és páratlan K -jú forgási nívók magspin szerinti elfajultsága különböző: páros (páratlan) K -jú nívók csak akkor jönnek létre, ha a két mag teljes spinje páros (páratlan), az elfajultság foka pedig a két esetben:

$$g_g = \frac{i}{2i+1}, \quad g_u = \frac{i+1}{2i+1},$$

ha az i magspin félegész, vagy

$$g_g = \frac{i+1}{2i+1}, \quad g_u = \frac{i}{2i+1},$$

ha i egész szám. A hidrogén esetében szokásos terminológia szerint a nagyobb statisztikus súlyú (azaz ahol a magspin szerinti elfajultság foka nagyobb) állapotban levő molekulákat *ortohidrogén*-molekuláknak, a kisebb statisztikus súlyú állapotokban levőket pedig *parahidrogén*-molekuláknak nevezzük. Így a H_2 és D_2 molekulákra a statisztikus súlyok értékei a következők.

$$H_2(i = 1/2) \begin{cases} \text{orto } g_u = 3/4, \\ \text{para } g_g = 1/4, \end{cases} \quad D_2(i = 1) \begin{cases} \text{orto } g_g = 2/3, \\ \text{para } g_u = 1/3. \end{cases}$$

A g index arra utal, hogy a molekulának páros eredő magspinje (0 a H_2 -re; 0 vagy 2 a D_2 -re) és páros K impulzuszómomentuma van; az u index páratlan teljes magspint (1 a H_2 -re és D_2 -re) és páratlan K értéket jelent.

A különböző magokból álló molekuláknál a magspin szerinti elfajultság foka minden forgási nívóra ugyanaz, ezért ennek a degenerációnak a figyelembevétele csak a kémiai állandó számunkra érdektelen megváltozásához vezetett. Ebben az esetben azonban maga az állapotösszeg változik meg, amelyet most a következő alakba kell írunk:²⁰

$$Z_{\text{forg}} = g_g Z_g + g_u Z_u, \quad (48,2)$$

ahol

$$Z_g = \sum_{K=0,2,\dots} (2K+1) \exp \left[-\frac{\hbar^2}{2IT} K(K+1) \right],$$

$$Z_u = \sum_{K=1,3,\dots} (2K+1) \exp \left[-\frac{\hbar^2}{2IT} K(K+1) \right]. \quad (48,3)$$

²⁰ A magok statisztikus súlyának normálása (úgy, hogy $g_g + g_u = 1$ legyen) azt jelenti, hogy az entrópiát az $\ln(2i+1)^2$ értéktől számítjuk, összhangban a 46. § végén elfogadott feltétellel.

Ennek megfelelően változik meg a szabad energia,

$$F_{\text{forg}} = -NT \ln(g_g Z_g + g_u Z_u) \quad (48,4)$$

és a többi termodinamikai mennyiség. Magas hőmérsékleten

$$Z_g \approx Z_u \approx \frac{1}{2} Z_{\text{forg}} = \frac{TI}{\hbar^2},$$

tehát visszakapjuk a szabad energia előző, klasszikus kifejezését.

Ha $T \rightarrow 0$, a Z_g összeg egyhez, Z_u pedig exponenciálisan nullához tart; alacsony hőmérsékleteken tehát a gáz egyatomos gázként viselkedik (a c_{forg} fajhő nulla), amelynek kémiai állandójához egyszerűen hozzá kell adnunk a magoktól származó $\zeta_{\text{mag}} = \ln g_g$ részt.

A fenti képletek nyilvánvalóan teljes termikus egyensúlyban levő gázra vonatkoznak. Ilyen gázban a para- és ortohidrogén-molekulák számának aránya a hőmérséklet meghatározott függvénye, amely a Boltzmann-eloszlás szerint:

$$x_{H_2} = \frac{N_{\text{orto-}H_2}}{N_{\text{para-}H_2}} = \frac{g_u Z_u}{g_g Z_g} = \frac{3Z_u}{Z_g}, \quad \frac{1}{x_{D_2}} = \frac{N_{\text{orto-}D_2}}{N_{\text{para-}D_2}} = \frac{g_g Z_g}{g_u Z_u} = \frac{2Z_g}{Z_u}. \quad (48,5)$$

Ha a hőmérséklet 0-tól ∞ -ig változik, az x_{H_2} arány 0-tól 3-ig, x_{D_2} pedig 0-tól 1/2-ig változik ($T = 0$ -nál természetesen minden molekula a legkisebb K -jú, a $K = 0$ állapotban van, ami tiszta para- H_2 -nek vagy orto- D_2 -nek felel meg).

Nem szabad azonban elfelejtenünk azt a tényt, hogy a molekulák ütközése során a magspin megváltozásának valószínűsége nagyon kicsi. Ezért a gyakorlatban az orto- és parahidrogén-molekulák úgy viselkednek, mint a hidrogén különböző módosulatai, melyek nem alakulhatnak át egymásba.²¹ Ezért a gyakorlatban nem egyensúlyban levő gázzal van dolgunk, hanem az orto- és para-módosulatoknak egy nem-egyensúlyi keverékével, melyben az alkotórészek viszonylagos mennyisége adott, állandó érték.²² Ilyen keverék szabad energiája az összetevők szabad energiáinak összegével egyenlő.

Ha $x = \infty$ (tiszta orto- H_2 vagy para- D_2), akkor

$$F_{\text{forg}} = -NT \ln g_u Z_u.$$

²¹ Speciális katalizátorok nélkül.

²² Egyszerű gázra, amely hosszú ideig van szobahőmérsékleten, ez az arány: $x_{H_2} = 3$, $x_{D_2} = 1/2$.

Alacsony hőmérsékleteken ($\hbar^2/2IT \gg 1$) Z_u -ban elegendő az összeg első tagját megtartani, vagyis $Z_u = 3 \exp(-\hbar^2/IT)$, és a szabad energia:

$$F_{\text{forg}} = N \frac{\hbar^2}{I} - NT \ln 3g_u.$$

Ez azt jelenti, hogy a gáz egyatomosként viselkedik ($c_{\text{forg}} = 0$), a kémiai állandóban az $\ln 3g_u$ járuléka, az energiában pedig az $N\hbar^2/I$ állandó tag jelenik meg, amely az összes olyan molekula forgási energiája, melyekre $K = 1$.

49. §. Kétatomos gáz. Az atomok rezgése

A gáz termodinamikai mennyiségeinek rezgési része jóval magasabb hőmérsékleten válik jelentőssé, mint a forgási rész, mivel a rezgési spektrumban az energiaszintek távolsága nagy a forgási spektrum nívóinak távolságához képest.²³

Feltesszük azonban, hogy a hőmérséklet csak annyira nagy, hogy csupán az első néhány rezgési nívó gerjesztődik. Ekkor a rezgések kicsik (és ezért harmonikusak), és az energianívókat a szokásos $\hbar\omega \left(v + \frac{1}{2}\right)$ kifejezés határozza meg, amelyet (47,4)-ben használtunk.

A (47,4) Z_{rezg} rezgési állapotösszeg kiszámítása elemi úton elvégezhető. A sor gyors konvergenciája következtében az összegeztést formálisan $v = \infty$ -ig kiterjeszthetjük. Mérjük az energiát a legalacsonyabb rezgési nívótól ($v = 0$) [azaz (47,1)-ben az e_0 állandó most a $\hbar\omega/2$ tényezőt is magában foglalja].

Ekkor

$$Z_{\text{rezg}} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega v/T} = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/T}},$$

ahonnan a szabad energia:

$$F_{\text{rezg}} = NT \ln(1 - e^{-\hbar\omega/T}), \quad (49,1)$$

az entrópia:

$$S_{\text{rezg}} = -N \ln(1 - e^{-\hbar\omega/T}) + \frac{N\hbar\omega}{T(e^{\hbar\omega/T} - 1)}, \quad (49,2)$$

az energia:

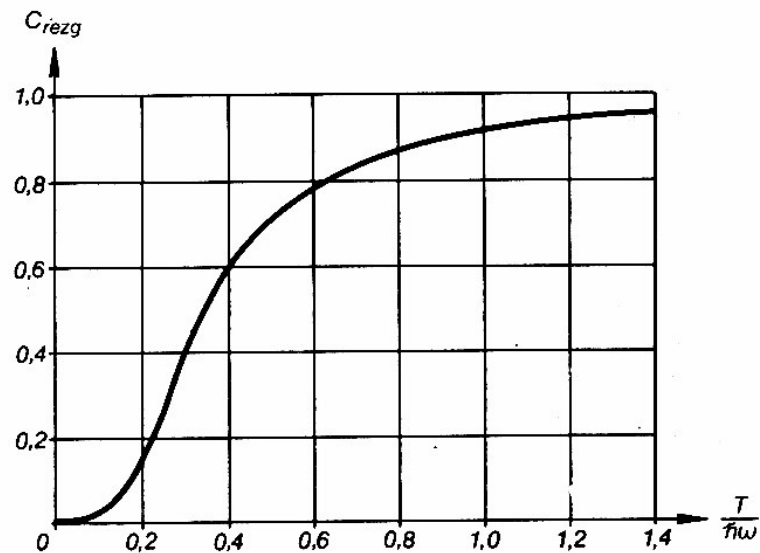
$$E_{\text{rezg}} = \frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1} \quad (49,3)$$

²³ Példaként megadjuk a $\hbar\omega/k$ értékeket néhány kétatomos gázra: H_2 : 6100°; N_2 : 3340°; O_2 : 2230°; NO : 2690°; HCl : 4140°.

és a fajhő:

$$c_{\text{rezg}} = \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/T}}{(e^{\hbar\omega/T} - 1)^2}. \quad (49,4)$$

Az 5. ábrán a c_{rezg} fajhőt ábrázoltuk $T/\hbar\omega$ függvényében.



5. ábra

Alacsony hőmérsékleteken ($\hbar\omega \gg T$) a fenti mennyiségek mindegyike exponenciálisan nullához tart:

$$F_{\text{rezg}} = -NTe^{-\hbar\omega/T}, \quad c_{\text{rezg}} = \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 e^{-\hbar\omega/T}. \quad (49,5)$$

Magas hőmérsékleten pedig ($\hbar\omega \ll T$):

$$F_{\text{rezg}} = -NT \ln T + NT \ln \hbar\omega - N \frac{\hbar\omega}{2}, \quad (49,6)$$

aminek állandó $c_{\text{rezg}} = 1$ fajhő²⁴ és $\zeta_{\text{rezg}} = -\ln \hbar\omega$ kémiai állandó felel meg. Hozzáadva ezeket a (47,11), (47,12) értékekhez, azt kapjuk, hogy $T \gg \hbar\omega$ hőmérsékleteken

²⁴ Újból összhangban a 44. § klasszikus eredményeivel.

a kétatomos gáz teljes fajhője:²⁵

$$c_v = \frac{7}{2}, \quad c_p = \frac{9}{2}, \quad (49,7)$$

kémiai állandója pedig

$$\zeta = \ln \left[\frac{(2)I}{\omega \hbar^6} \left(\frac{m}{2\pi} \right)^{3/2} \right]. \quad (49,8)$$

Azonos atomokból álló molekulák esetén a fenti kifejezésből el kell hagyni a (2) szorzót. Az E_{rezg} energia sorfejtésének első két tagja:

$$E_{\text{rezg}} = NT - \frac{1}{2} N \hbar \omega. \quad (49,9)$$

A $-\frac{1}{2} N \hbar \omega$ állandó megjelenése azzal kapcsolatos, hogy az energiát a legalacsonyabban fekvő kvantumnívótól (azaz a „zéruspont-energiától”) mérjük, a klasszikus energiát pedig a potenciális energia minimumától kell mérni.

A szabad energia (49,6) kifejezését természetesen klasszikus úton is megkaphatjuk, mivel $T \gg \hbar \omega$ esetén a nagy v kvantumszámok lényegesek, amelyekre a rezgés kvázi-klasszikus. Az ω frekvenciájú kis rezgések klasszikus energiájának alakja:

$$\varepsilon_{\text{rezg}}(p, q) = \frac{p^2}{2m'} + \frac{m' \omega^2 q^2}{2}$$

(m' a redukált tömeg). Az ε mennyiségnek ezzel a kifejezésével elvégezve az integrálást, az állapotösszegre a

$$Z_{\text{rezg}} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon_{\text{rezg}}/T} dp dq = \frac{T}{\hbar\omega} \quad (49,10)$$

értéket kapjuk, ami megfelel (49,6)-nak²⁶ (az integrál gyors konvergenciája következtében a q szerinti integrálás határait kiterjeszthetjük $-\infty$ -től $+\infty$ -ig).

Elegendően magas hőmérsékleten, amikor a nagy v kvantumszámú rezgések gerjesztődnek, az anharmonikus rezgések, valamint a molekula rezgése és forgása közti kölcsönhatás szerepe jelentőssé válhat (ezek elvileg azonos nagyságrendű hatások).

²⁵ Ahogy az 5. ábrából látható, c_{rezg} az 1 határértéket valójában már a $T \approx \hbar \omega$ értéknél megközelelti (annyira, hogy $T/\hbar \omega = 1$ esetén $c_{\text{rezg}} = 0,93$). A klasszikus kifejezések alkalmazhatóságának gyakorlati feltételét a $T \gg \hbar \omega / 3$ alakba írhatjuk.

²⁶ Ezt az értéket úgy is megkaphatjuk, hogy a v szerinti összegezést v szerinti integrálással helyettesítjük.

Mivel v nagy, a termodinamikai mennyiségek megfelelő korrekciója klasszikus úton meghatározható.

Tekintsük most a molekulát mint két részecskéből álló mechanikai rendszert; a részecskék kölcsönhatását az $U(r)$ potenciál írja le olyan koordináta-rendszerben, amelyben a részecskék tömegközéppontja nyugalomban van. A rendszer forgását és rezgését klasszikusan egzakt módon leíró energia (Hamilton-függvény) a kinetikus energia (egy redukált m' tömegű részecske energiája) és az $U(r)$ potenciális energia összege. Az állapotösszegben az impulzusok szerinti integrálás után az

$$\int e^{-U(r)/T} dV$$

koordináták szerinti integrált kapjuk, a szögek szerinti integrálás után (gömbi polárkoordinátákban) pedig az

$$\int_0^\infty e^{-U(r)/T} r^2 dr$$

integrál marad. A molekula független harmonikus rezgéseinek és forgásainak megfelelő közelítést akkor kapjuk, ha feltételezzük, hogy $U(r) = U_0 + \frac{1}{2} m' \omega^2 (r - r_0)^2$, és az integrálban a lassan változó r^2 szorzót r_0^2 -tel helyettesítjük, ahol r_0 a részecskék közötti egyensúlyi távolság, és $U_0 = U(r_0)$. Az anharmonikus rezgéseket és a molekula rezgéseinek és forgásainak kölcsönhatását most úgy vehetjük figyelembe, hogy az $U(r)$ potenciált az

$$U(r) = U_0 + \frac{m' \omega^2 r_0^2}{2} (\xi^2 - \alpha \xi^3 + \beta \xi^4) \quad (49,11)$$

alakba írjuk [$\xi = (r/r_0) - 1$, α és β állandók²⁷], ezután az integrandusból kiemeljük az

$$\exp \left\{ -\frac{1}{T} \left(U_0 + \frac{1}{2} m' \omega^2 r_0^2 \xi^2 \right) \right\}$$

szorzót, és a visszamaradó részt ξ hatványai szerint sorba fejtjük. A kifejtésben csak azokat a tagokat tartjuk meg, amelyek az integrálás után a hőmérséklet legalacsonyabb és annál eggyel magasabb hatványával arányosak; a ξ szerint $-\infty$ -től $+\infty$ -ig integrálunk. A sor nulladrendű tagja az állapotintegrál szokásos értékét adja meg, a többi tag pedig a keresett járulékot szolgáltatja. A különböző számításokat elhagyva,

²⁷ Ezeket az állandókat kifejezhetjük a molekula spektroszkópiái állandóival (I. III. 82. §).

a szabad energia korrekciójára végül az

$$F_{\text{anh}} = -NT^2 \frac{1}{2I\omega^2} \left[1 + 3\alpha - \frac{3}{2}\beta + \frac{15}{8}\alpha^2 \right] \quad (49,12)$$

eredményt kapjuk.

Az anharmonikus rezgések (és a rezgés – forgás kölcsönhatás) tehát a szabad energiában a hőmérséklet négyzetével arányos korrekcióra vezetnek. Ennek megfelelően a fajhőhöz a hőmérséklet első hatványával arányos tag járul.

50. §. Kétatomos gáz. Az elektronok impulzusmomentumának hatása

Néhány molekulának (ha nem is túl soknak) alapállapotában a pálya-impulzusmomentuma vagy spinje nem zérus.

Egy ilyen nemnulla Δ pálya-impulzusmomentum létezése, mint ismeretes, az elektronterm kétszeres elfajulásához vezet az impulzusmomentumnak a molekula tengelyéhez viszonyított két lehetséges irányának megfelelően.²⁸ Ez a körülmény oly módon befolyásolja a gáz termodinamikai tulajdonságait, hogy az állapotösszeg megkettőződése következtében a kémiai állandóhoz a

$$\zeta_A = \ln 2 \quad (50,1)$$

mennyiség járul.

Egy nemnulla S spin jelenléte a nívó $(2S+1)$ -szeres felhasadására vezet; a nívótávolságok azonban ebben a finomszerkezetben olyan jelentéktelenek (ha $\Delta = 0$), hogy a termodinamikai mennyiségek számításában mindig elhanyagolhatók. A spin egyetlen hatása abban áll, hogy a nívók elfajultságát $(2S+1)$ -szeresére növeli. Ennek megfelelően a kémiai állandóhoz a

$$\zeta_S = \ln(2S+1) \quad (50,2)$$

mennyiség adódik.

Az $S \neq 0$, $\Delta \neq 0$ esetben létrejövő finomszerkezet külön vizsgálatot igényel. A finomszerkezet nívótávolságai ebben az esetben olyan nagyok is lehetnek, hogy figyelembe kell venni a termodinamikai mennyiségek számításában. A képleteket

²⁸ Szigorúan véve a term két nívóra hasad fel (az úgynevezett Δ -kettőződés), de ezek között a távolság olyan kicsi, hogy itt ezt teljesen elhanyagolhatjuk.

dublett elektronállapot esetére vezetjük le.²⁹ Az elektrondublett mindegyik komponensének saját rezgési és forgási szerkezete van, melyek paramétereit azonosnak tekinthetjük a két komponensre. Ezért a $(47,2)$ állapotösszegben megjelenik még egy

$$Z_{e1} = g_0 + g_1 e^{-\Delta/T}$$

szorzó, ahol g_0 , g_1 a dublett összetevőinek elfajultsági foka, Δ a köztük levő távolság. Így a szabad energiához egy

$$F_{e1} = -NT \ln(g_0 + g_1 e^{-\Delta/T}) \quad (50,3)$$

„elektronrész” adódik. Felírhatjuk az „elektronfajhőt” is, amelyet a fajhő többi részéhez kell hozzáadnunk:

$$c_{e1} = \frac{(\Delta/T)^2}{\left[1 + \frac{g_0}{g_1} e^{\Delta/T}\right] \left[1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\Delta/T}\right]} \quad (50,4)$$

A $T \rightarrow 0$ és $T \rightarrow \infty$ határesetekben a fajhő nyilvánvalóan nullához tart, valamilyen $T \sim \Delta$ hőmérsékleten pedig maximuma van.

Feladat

Határozzuk meg az oxigén szabad energiájának korrekcióját, melyet az O_2 -molekula első gerjesztett elektronállapota okoz (l. 29. lábjegyzet). A hőmérséklet nagy a rezgési kvantumhoz képest, kicsi a ${}^3\Sigma$ alapállapot és a ${}^1\Delta$ gerjesztett állapot Δ távolságához viszonyítva.

Megoldás. Az állapotösszeg:

$$Z = 3 \frac{T}{\hbar\omega} \frac{T}{\hbar^2} + 2e^{-\Delta/T} \frac{T}{\hbar\omega'} \frac{T}{\hbar^2},$$

ahol az első és második tag az alapállapot és a gerjesztett állapot állapotösszege és mindkét tag elektron-, rezgési és forgási tényezők szorzata. Így a szabad energia keresett korrekciója:

$$F_{1\Delta} = -NT \ln \left(1 + \frac{2\omega\omega'^2}{3\omega'^2} e^{-\Delta/T} \right) \approx -NT \frac{2\omega\omega'^2}{3\omega'^2} e^{-\Delta/T},$$

ahol ω , ω' és ω'' a frekvencia és a magok közti egyensúlyi távolság alapállapotban és gerjesztett állapotban.

²⁹ Ez az eset valósul meg a NO-ban: a NO-molekula alapállapotú elektrontermje $\Pi_{1/2, 3/2}$ dublett, amelynek szélessége (fokokban) $\Delta = 178^\circ$. A dublett mindkét összetevője kétszeresen degenerált.

Sajátos az oxigén esete. Az O_2 -molekula alapállapotú elektrontermje nagyon keskeny ${}^3\Sigma$ triplett, amelynek szélessége elhanyagolható. De a következő (gerjesztett, kétszeresen elfajult) ${}^1\Delta$ term véletlenül viszonylag közel, $\Delta = 11\,300^\circ$ távolságra van, és magas hőmérsékleten gerjesztődhet, ami befolyásolja a termodinamikai mennyiségeket.

51. §. Többatomos gáz

Többatomos gáz szabad energiája, éppúgy, mint a kétatomos gázé, három tag – translációs, forgási és rezgési részek – összegeként fejezhető ki. A translációs részt jellemző fajhő és kémiai állandó, úgy mint eddig:

$$c_{tr} = \frac{3}{2}, \quad \zeta_{tr} = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2}. \quad (51,1)$$

A többatomos molekulák forgása, a molekulák nagy tehetetlenségi nyomatéka (és ennek megfelelő kis forgási kvantuma) következtében mindig klasszikusnak tekinthető.³⁰ Egy többatomos molekulának három forgási szabadsági foka és három (általában különböző) I_1, I_2, I_3 főtehetetlenségi nyomatéka van; ezért forgásának kinetikus energiája:

$$\epsilon_{\text{forg}} = \frac{M_\xi^2}{2I_1} + \frac{M_\eta^2}{2I_2} + \frac{M_\zeta^2}{2I_3}, \quad (51,2)$$

ahol ξ, η, ζ olyan forgó rendszer koordinátái, melynek tengelyei egybeesnek a molekula főtehetetlenségi tengelyeivel (egyelőre nem foglalkozunk az egy egyenes mentén fekvő atomokból álló molekulák speciális esetével). Ezt a kifejezést kell behelyettesíteni az állapotösszegbe:

$$Z_{\text{forg}} = \int e^{-\epsilon_{\text{forg}}/T} d\tau_{\text{forg}}, \quad (51,3)$$

ahol

$$d\tau_{\text{forg}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} dM_\xi dM_\eta dM_\zeta d\varphi_\xi d\varphi_\eta d\varphi_\zeta,$$

az integrál jele melletti vessző pedig, mint rendszerint, azt jelenti, hogy az integrálást csak a molekula fizikailag megkülönböztethető helyzeteire kell elvégezni.

Ha a molekulának vannak szimmetriatengelyei, akkor az ezek körüli forgások a molekulát önmagába viszik át, és azonos atomok áthelyezésére vezetnek. Nyilvánvaló, hogy a molekula fizikailag megkülönböztethetetlen helyzeteinek száma egyenlő a szimmetriatengely körüli megengedett forgásainak számával (beleértve az azonos transzformációt, a 360°-os forgást). Jelöljük ezt a számot σ -val;³¹ így (51,3)-ban az integrálást egyszerűen minden helyzetre elvégezhetjük, és az egész kifejezést osztjuk σ -val.

³⁰ A forgás kvantáltságának hatásait csak metánban (CH_4) figyelhetnénk meg, ahol ezek 50 K körüli hőmérsékleten jelentkeznének (lásd ennek a szakasznak a feladatát).

³¹ Így H_2O molekulára (egyenlőszárú háromszög) $\sigma = 2$; NH_3 molekulára (szabályos háromszög alapú gúla) $\sigma = 3$; CH_4 -re (tetraéder) $\sigma = 12$; C_6H_6 -ra (szabályos hatszög) $\sigma = 12$.

A három infinitezimális forgás $d\varphi_\xi d\varphi_\eta d\varphi_\zeta$ szorzatában $d\varphi_\xi d\varphi_\eta$ úgy tekinthető, mint a ζ tengelyre vonatkozó $d\Omega_\zeta$ térszögelem. Az Ω_ζ szerinti integrálás a ζ tengely körüli $d\varphi_\zeta$ forgás szerint vett integrálástól függetlenül elvégezhető, és az eredmény 4π . Ezután a $d\varphi_\zeta$ szerinti integrálás értéke 2π . A $dM_\xi dM_\eta dM_\zeta$ szerinti integrálást is elvégezve ($-\infty$ és $+\infty$ határok között),

$$Z_{\text{forg}} = \frac{8\pi^2}{\sigma(2\pi\hbar)^3} (2\pi T)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} = \frac{(2T)^{3/2} (\pi I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma\hbar^3}.$$

Ebből a szabad energia:

$$F = -\frac{3}{2} NT \ln T - NT \ln \frac{(8\pi I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma\hbar^3}. \quad (51,4)$$

Így a forgási fajhő, a 44. §-ban mondottaknak megfelelően:

$$c_{\text{forg}} = \frac{3}{2}, \quad (51,5)$$

a kémiai állandó pedig

$$\zeta_{\text{forg}} = \ln \frac{(8\pi I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma\hbar^3}. \quad (51,6)$$

Ha a molekulában minden atom ugyanazon egyenes mentén helyezkedik el (kollineáris molekula), akkor a molekulának csak két forgási szabadsági foka és egyetlen I tehetetlenségi nyomatéka van, éppúgy, mint egy kétatomos molekulának. A forgási fajhő és a kémiai állandó értéke, mint kétatomos gáz esetén is,

$$c_{\text{forg}} = 1, \quad \zeta_{\text{forg}} = \ln \frac{2I}{\sigma\hbar^2}, \quad (51,7)$$

ahol $\sigma = 1$ aszimmetrikus molekulára (pl. NNO), és $\sigma = 2$ olyan molekula esetében, amely a középpontja körül szimmetrikus (pl. OCO).

Többatomos gáz szabad energiájának rezgési része hasonlóan számítható ki, mint a kétatomosé. Az egyetlen különbség az, hogy a kétatomos molekulának nem egy, hanem több rezgési szabadsági foka van. Egy n -atomos (nem kollineáris) molekulának például nyilvánvalóan $r_{\text{rezg}} = 3n - 6$ rezgési szabadsági foka van; n -atomos kollineáris molekulára $r_{\text{rezg}} = 3n - 5$ (l. 44. §). A rezgési szabadsági fokok száma meghatározza a molekula úgynevezett normálrezgéseinek számát, amelyek mindegyikének megfelel egy ω_α sajátfrekvencia (α a normálrezgések indexe). Tekintetbe kell vennünk, hogy az ω_α frekvenciák közül néhány egybeeshet; ilyenkor többszörös frekvenciáról beszélünk.

Harmonikus közelítésben, amikor a rezgéseket kicsinek tekintjük (csak olyan hőmérsékleteket vizsgálunk, melyekre ez fennáll), a normálrezgések egymástól függetlenek, és a rezgési energia az egyes rezgések energiáinak összege. Ezért a rezgési állapotösszeg az egyes rezgések állapotösszegeinek szorzatára bontható, és az F_{rezg} szabad energiára (49,1) típusú kifejezések összegét kapjuk.

$$F_{\text{rezg}} = NT \sum_{\alpha} \ln(1 - e^{-\hbar\omega_{\alpha}/T}). \quad (51,8)$$

Ebben az összegben minden frekvencia annyiszor lép fel, amennyi a multiplicitása a normálrezgések szerinti felbontásban. Ugyanilyen típusú összegeket kapunk más termodinamikai mennyiségek rezgési részére.

A normálrezgések mindegyike $c_{\text{rezg}}^{(\alpha)} = 1$ járulékot ad a fajhőhöz a $T \gg \hbar\omega_{\alpha}$ klasszikus határesetben; a legnagyobb $\hbar\omega_{\alpha}$ -nál nagyobb T hőmérsékleten a

$$C_{\text{rezg}} = F_{\text{rezg}} \quad (51,9)$$

összefüggést kapnánk. Ez a határeset azonban a gyakorlatban nem érhető el, mivel a többatomos molekulák rendszerint ennél lényegesen alacsonyabb hőmérsékleteken felbomlanak.

Egy többatomos molekula ω_{α} frekvenciáinak különböző értékei rendszerint nagyon széles tartományon oszlanak el. A hőmérséklet növekedésével a különböző normálrezgések fokozatosan „kapszolódnak be” a fajhőbe. Ez a körülmény arra vezet, hogy gyakran a többatomos gázok fajhője széles hőmérséklet-tartományokban közelítőleg állandónak tekinthető.

Megemlítjük még azt a lehetőséget, hogy a rezgések sajátos módon átmehetnek forgásba, melyre példa a C_2H_6 etánmolekula. Ez a molekula két CH_3 csoportból épül fel, amelyek távolsága és egymáshoz viszonyított iránya meghatározott. A molekula normálrezgéseinek egyike egy „torziós rezgés”, amelyben a CH_3 csoportok elfordulnak egymáshoz képest. A rezgés energiájának növelésével az amplitúdó növekszik, míg végül elegendően magas hőmérsékleten a rezgés szabad forgássá válik. Ennek eredményeként ennek a szabadsági foknak a járuléka a fajhőhöz – amely a rezgés teljes gerjesztésekor az 1 értékhez közelít – a hőmérséklet további növelésekor csökkenni kezd, és aszimptotikusan a forgásra jellemző $1/2$ értékhez tart.

Végül felhívjuk a figyelmet arra, hogy ha a molekula S spinje nem nulla (például NO_2 , ClO_2), akkor a kémiai állandóhoz a következő mennyiséget kell hozzáadni:

$$\zeta_S = \ln(2S+1). \quad (51,10)$$

Feladat

Határozzuk meg a metánmolekula forgási állapotösszegét alacsony hőmérsékleten.

Megoldás. Mint a 30. lábjegyzetben már említettük, elegendően alacsony hőmérsékleten Z_{forg} kiszámítását a metán esetén kvantummechanikai módszerekkel kell elvégezni.

A CH_4 -molekula tetraéder alakú, és úgy viselkedik, mint egy gömbi pörgettyű, vagyis forgási nívóinak értéke $\frac{\hbar^2}{2I}(J+1)J$, ahol I a három főtehetlenségi nyomaték közös értéke, J a forgási kvantumszám. Mivel a H-atom magspinje $i = 1/2$, a C^{12} szénatom magspinje pedig nulla, a CH_4 -molekula eredő magspinje 0, 1, 2 lehet (a megfelelő 1, 3 és 5 statisztikus súlyokkal; I. III. 105. §, 5. feladat). A J kvantumszám minden adott értékére meghatározott számú állapot létezik különböző jelű magspinnel. A következő táblázatban megadjuk ezeket a számokat J első öt értékére:

magspin:	0	1	2
$J = 0$	–	–	1
$J = 1$	–	1	–
$J = 2$	2	1	–
$J = 3$	–	2	1
$J = 4$	2	2	1

A forgás impulzusmomentuma és a magspin iránya szerinti elfajulás teljes figyelembevételével számított Z_{forg} összeg értékét még el kell osztanunk 16-tal, ha úgy állapodunk meg, hogy az entrópiát az $\ln(2i+1)^4 = \ln 16$ értéktől mérjük (I. 20. lábjegyzet). Így az eredmény:

$$Z_{\text{forg}} = \frac{5}{16} + \frac{9}{16} e^{-\frac{\hbar^2}{2IT}} + \frac{25}{16} e^{-\frac{4\hbar^2}{2IT}} + \frac{77}{16} e^{-\frac{9\hbar^2}{2IT}} + \frac{117}{16} e^{-\frac{16\hbar^2}{2IT}} + \dots$$

52. §. Gázok mágnessége

Külső H mágneses térbe helyezett testet még egy makroszkopikus mennyiség, a térben a test által nyert mágneses momentum (\mathfrak{M}) jellemez. Ideális gázra ez a momentum $\mathfrak{M} = N\bar{m}$ (ahol \bar{m} a különálló részecskék, az atomok vagy molekulák átlagos mágneses momentuma), úgyhogy kiszámításához elegendő a gáz egyes részecskéinek viselkedését vizsgálni mágneses térben. Hangsúlyozzuk azt is, hogy ha a ritka közeg – a gáz – mágnessége sűrűségével együtt kicsi, akkor elhanyagolhatjuk a közeg térre gyakorolt hatását, azaz bármely, részecskére ható tér egyenlőnek tekinthető a H külső térével.

A gáz Hamilton-operátorának megváltozása a külső tér kis δH megváltozása esetén $\delta \hat{H} = -\mathfrak{M} \delta H$, ahol \mathfrak{M} a gáz mágneses momentumának operátora.³² A (15,11) össze-

³² A klasszikus mechanikában egy részecskerendszer Lagrange-függvényének kis változása a tér δH megváltozása esetén $\delta L = \mathfrak{M}(q, \dot{q}) \delta H$, ahol $\mathfrak{M}(q, \dot{q})$ a rendszer mágneses momentuma a dinamikai változók (a koordináták és sebességek) függvényében [I. II. (45,3)]. A Hamilton-függvény megváltozása pedig (adott q koordináták és p impulzusok mellett) csak előjelben különbözik δL -tól [I. I. (40,7)]: $\delta H = -\mathfrak{M}(q, p) \delta H$. Ennek megfelelően a kvantummechanikában hasonló kifejezés áll fenn a Hamilton-operátor megváltozására, ahol most \mathfrak{M} a mágneses momentum operátora a részecskék koordinátaival és impulzusoperátoraival (valamint a spinjükkel) kifejezve.

függésnek [lásd még (11,4)] megfelelően, amelyben most a külső λ paraméter a \mathbf{H} mágneses teret jelenti,

$$\mathfrak{M} = - \left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{H}} \right)_{T, \nu, N} \quad (52,1)$$

A gáz mágneses térbeli szabad energiájának meghatározásához előzőleg ki kell számítani a gáz részecskéinek energianívóihoz adódó, a térrel kapcsolatos járulékokat; először feltételezzük, hogy a gáz egyatomos. Egyetlen atom Hamilton-operátora mágneses térben:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \hat{\mathbf{m}}\mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_a (\mathbf{H} \times \mathbf{r}_a)^2, \quad (52,2)$$

ahol \hat{H}_0 az atom Hamilton-operátora tér nélkül, e és m az elektron töltése és tömege, \mathbf{r}_a az elektronok koordinátái (az összes elektronra összegezni kell), $\hat{\mathbf{m}} = -\beta(2\hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{L}})$ az atom saját mágneses momentumának operátora [$\hat{\mathbf{S}}$ és $\hat{\mathbf{L}}$ az atom spin- és pályaimpulzusmomentumának operátora, $\beta = |e\hbar/2mc$ a Bohr-magneton (I. III. 113. §)]. A második és harmadik tagot (52,2)-ben \hat{H}_0 -hoz képest kis perturbációnak tekintve, meghatározzuk az energianívók megváltozását H -ban másodrendű pontossággal. A szintek eltolódása:

$$\Delta \varepsilon_k \equiv \varepsilon_k - \varepsilon_k^{(0)} = -A_k H - \frac{1}{2} B_k H^2, \quad (52,3)$$

ahol

$$A_k = (m_z)_{kk}, \quad (52,4)$$

$$B_k = 2 \sum_{k'} \frac{|(m_z)_{kk'}|^2}{\varepsilon_k^{(0)} - \varepsilon_{k'}^{(0)}} - \frac{e^2}{4mc^2} \sum_a (x_a^2 + y_a^2)_{kk}, \quad (52,5)$$

itt a z tengely \mathbf{H} irányú; (52,5) első tagja (52,2)-nek \mathbf{H} -ban lineáris tagjából származik a perturbációszámítás másodrendjében a második tag pedig a Hamilton-operátor négyzetes tagjából elsőrendben.

A szabad energia kiszámításakor feltételezzük, hogy a gáz hőmérséklete nem túlságosan alacsony, továbbá azt is, hogy $\Delta \varepsilon_k \ll T$. Ekkor az állapotösszeget sorba fejthetjük H hatványai szerint. A H -ban másodrendű tagokig bezárólag azt kapjuk, hogy

$$Z \equiv \sum_k e^{-\varepsilon_k/T} = \sum_k e^{-\varepsilon_k^{(0)}/T} \left[1 + \frac{A_k H}{T} + \frac{A_k^2 H^2}{2T^2} + \frac{B_k H^2}{2T} \right].$$

A k szerinti összegezés többek között magában foglalja az atom \mathbf{m} saját mágneses momentumának iránya szerinti átlagolást (amitől a perturbálatlan nívók nem függe-

nek); szimmetriaokokból nyilvánvaló, hogy az \bar{A} átlagérték nullává válik, úgyhogy a

$$Z = \left[1 + \frac{H^2}{2T} \left(\frac{\bar{A}^2}{T} + \bar{B} \right) \right] \sum_k e^{-\varepsilon_k^{(0)}/T}$$

kifejezést kapjuk, ahol a vonás (perturbálatlan) Boltzmann-eloszlás szerinti átlagolást jelent. Ha ezt a kifejezést behelyettesítjük (41,4)-be, majd differenciáljuk a szabad energiát \mathbf{H} szerint, akkor a mágneses momentumra az $\mathfrak{M} = N\chi\mathbf{H}$ alakot kapjuk, ahol

$$\chi = \frac{1}{T} \bar{A}^2 + \bar{B} \quad (52,6)$$

a gáz molekuláris mágneses szuszceptibilitása (*J. H. Van Vleck*, 1927). Tekintsünk most néhány speciális esetet.

Feltételezzük, hogy a T hőmérséklet kicsi az alapállapot és a hozzá legközelebb eső gerjesztett nívó (az alapállapot finomszerkezetének komponenseit is figyelembe véve) közötti távolsághoz képest. Ekkor úgy tekinthetjük, hogy az \bar{A}^2 és \bar{B} átlagértékekhez csak az atom alapállapota ($k=0$) ad járulékot.

A legegyszerűbb esetben, ha az atom (alapállapot) spinje és pályaimpulzusmomentuma nulla, akkor az atom saját mágneses momentumának összes mátrixeleme is nullával egyenlő (ilyenek a nemesgázok atomjai). Ekkor $A_0 = 0$, B_0 -ban pedig csak a második tag különbözik nullától. Tekintettel az $L = S = 0$ állapot hullámfüggvényének gömbszimmetriájára, a diagonális mátrixelemek (azaz az atom állapota szerinti átlagértékek): $(x_a^2)_{00} = (y_a^2)_{00} = (r_a^2)_{00}/3$. Eredményül azt kapjuk, hogy

$$\chi = -\frac{e^2}{6mc^2} \sum_a (r_a^2)_{00}, \quad (52,7)$$

azaz a gáz diamágneses és szuszceptibilitása független a hőmérséklettől (*P. Langevin*, 1905).³³

³³ Hangsúlyozzuk, hogy ez a diamágnesség (amelyet a III. 113. §-ban már említettünk) kvantummechanikai eredetű: bár (52,7)-ben a \hbar kvantumállandó explicit módon nem lép fel, az atom „méreteit” valójában ez a \hbar állandó határozza meg. Ezzel kapcsolatban megjegyezzük, hogy a klasszikus statisztikában az anyag makroszkopikus mágneses tulajdonságai egyáltalán nem jelennek meg. A klasszikus statisztikában ugyanis a rendszer Hamilton-függvénye mágneses térben a tér nélküli megfelelő eset mennyiségétől csak abban különbözik, hogy a részecskék \mathbf{p} impulzusait a $\mathbf{P} - e\mathbf{A}(\mathbf{r})/c$ különbséggel kell helyettesíteni, ahol \mathbf{P} az általánosított impulzus, $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ pedig a tér vektorpotenciálja. Az állapotintegrálban minden \mathbf{P} impulzus (és \mathbf{r} koordináta) szerint integrálni kell. A változók megfelelő helyettesítése után (\mathbf{P} szerinti integrálásról $\mathbf{p} = \mathbf{P} - e\mathbf{A}/c$ szerinti integrálásra áttérve) azt kapjuk, hogy a mágneses tér kiesik az állapotösszezből, és így az összes termodinamikai mennyiségből is.

Ha viszont az atom saját mágneses momentuma különbözik nullától, akkor $A_0 \neq 0$ és (a hőmérsékletre tett feltételezés mellett) (52,6)-ban az első tag nagy a másodikhoz képest. Az (52,4) definíciónak megfelelően az elvégzett számítás az

$$A_0 = -\beta g M_J, \quad g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

eredményre vezet, ahol g a Landé-faktor, M_J pedig az atom J teljes impulzusmomentumának vetülete (I. III. 113. §). Az (52,6) összefüggésben az átlagolás az M_J értékek szerinti átlagolásra redukálódik. Az

$$\overline{M_J^2} = \frac{1}{2J+1} \sum_{M_J=-J}^J M_J^2 = \frac{1}{3} J(J+1)$$

összefüggést figyelembe véve, azt kapjuk, hogy

$$\chi = \frac{\beta^2 g^2}{3T} J(J+1). \quad (52,8)$$

A gáz tehát paramágneses, szuszceptibilitása a Curie-törvényt követi: fordítva arányos a hőmérséklettel (*P. Langevin, 1905*).³⁴

Ha az atom pályá-impulzusmomentuma és spinje különbözik nullától, de egyenlő nagyságú ($L = S \neq 0$), és az eredő teljes impulzusmomentum $J = 0$, akkor a saját mágneses momentum diagonális mátrixelemei eltűnnek, ugyanakkor a nemdiagonálisak (az egy multipletten belüli $L, S, J \rightarrow L, S, J \pm 1$ átmenetekre) különböznek nullától. Ekkor $A_0 = 0$, B_0 (52,5) kifejezésében pedig a második (diamágneses) tag kicsi az elsőhöz képest, amelynek nevezőiben az alapállapot finomszerkezetének viszonylag kis nívótávolságai állnak. Ekkor $B_0 > 0$: az alapállapotra a k' szerinti összeg minden tagjában a számláló és a nevező egyaránt pozitív. Így ebben az esetben a gáz paramágneses, a hőmérséklettől független szuszceptibilitással: $\chi = B_0$ (*J. H. Van Vleck, 1928*).³⁵

³⁴ Az (52,8) képlet nemcsak gázokra, hanem kondenzált testekre is alkalmazható, amelyekben az atomok mágneses momentuma valamilyen okból „szabadnak” tekinthető. Ez vonatkozik például a ritka földfémek mágnességére szilárd rétegekben vagy oldatokban. Ezeknek az ionoknak a paramágnessége a betöltetlen $4f$ héjjal van kapcsolatban. Ezeket a viszonylag mélyen elhelyezkedő elektronokat a külső elektronok a szomszédos atomok szempontjából leányékolják, és ennek eredményeként az ionok mágneses szempontból úgy viselkedhetnek, mint egy ritka gáz atomjai.

³⁵ Ez az eset valósul meg a szilárd európium-rétegekben levő Eu^{++} -ionoknál (lásd az előző lábjegyzetet).

Hasonlóan számíthatjuk ki a molekuláris gázok mágneses szuszceptibilitását. A szokásos hőmérsékleteken a molekulák forgása klasszikus. Ezért a mágneses momentum mátrixelemeinek kiszámítását először elvégezhetjük rögzített magokra, majd ezután a molekula irányai szerint úgy átlagolunk, mintha a molekula merev, klasszikus mágneses dipólus volna (lásd: feladatok).³⁶

Feladatok

1. Határozzuk meg egyatomos gáz mágneses szuszceptibilitását, ha az atom alapállapotának finomszerkezetében a nívók távolsága kicsi T -hez képest.

Megoldás. Ebben az esetben (52,6)-ban az átlagolást az atom alapállapotú multiplettjének minden komponensére el kell végezni, miközben az $\exp(-\varepsilon_i^{(0)}/T)$ Boltzmann-szorzókat az összetevők mind-egyikére azonosnak vehetjük. Ekkor

$$\overline{A^2} = |\langle JM_J | m_z | JM_J \rangle|^2,$$

ahol J és M_J minden lehetséges értékére átlagolunk (adott S és L mellett). Ilyen átlagolás eredménye azonban nem függ attól, hogy azt az S és L momentumok J -vé való összeadása előtt vagy után végezzük-e el; más szóval, az átlagot az

$$\overline{A^2} = |\langle M_L M_S | m_z | M_L M_S \rangle|^2$$

kifejezés M_L és M_S szerinti független átlagolásával is kiszámíthatjuk. Az

$$\overline{M_S M_L} = \overline{M_S} \overline{M_L} = 0, \quad \overline{M_S^2} = \frac{1}{3} S(S+1), \quad \overline{M_L^2} = \frac{1}{3} L(L+1)$$

összefüggéseket figyelembe véve, azt kapjuk, hogy

$$\overline{A^2} = \beta^2 [4S(S+1) + L(L+1)].$$

B (52,5) kifejezésében a második tagot elhanyagolhatjuk; az első tag pedig (amely nagy lehetne, tekintettel nevezőinek, a multiplett nívótávolságainak kicsinségére) a multiplett komponensei szerinti átlagoláskor válik nullává: a

$$\sum' \frac{|\langle JM_J | m_z | J' M_J' \rangle|^2}{\varepsilon_i^{(j)} - \varepsilon_j^{(j)}}$$

összegben, amelyet most J, J', M_J, M_J' összes értékére kell venni, az egymástól J és J' cseréjében különböző tagok kölcsönösen kiejtik egymást. Így a szuszceptibilitás:

$$\chi = \frac{\beta^2}{3T} [4S(S+1) + L(L+1)].$$

2. Határozzuk meg egy kétatomos gáz mágneses szuszceptibilitását, ha a molekula alapállapotú elektrontermjének finomszerkezetében a nívók távolsága nagy T -hez képest.³⁷

³⁶ A mag mozgásából származó mágneses momentum nagyon kicsi az elektronok mágneses momentumához képest, és így mindig elhanyagolható.

³⁷ Szokásos hőmérsékleten a finomszerkezet nívótávolságai feltétlenül nagyok a forgási szerkezet nívóinak távolságához képest, és így a molekula termje az a kötési típushoz tartozik (I. III. 83. §).

Megoldás. Ebben az esetben elegendő csak a molekula alapállapotát, az alapállapotú multipllett legalacsonyabban fekvő összetevőjét vizsgálni. A molekula mágneses momentumának átlagértéke olyan állapotban, amelyben a pályá-impulzusmomentum és a spin vetülete a molekula tengelyére Δ és Σ :

$$\langle \Delta \Sigma | m | \Delta \Sigma \rangle = -\beta n (\Delta + 2\Sigma),$$

ahol \mathbf{n} a molekula tengelyének irányába mutató egységvektor. Klasszikus forgás esetén $n_z^2 = 1/3$, és a mágneses szuszceptibilitás:

$$\chi = \frac{\beta^2}{3T} (\Delta + 2\Sigma)^2.$$

3. Oldjuk meg az előző feladatot, ha a finomszerkezet nívótávolságai kicsik T -hez képest, és a molekulatér a típusba tartozik.

Megoldás. Ebben az esetben az átlagolást a multipllett összes komponense szerint el kell végezni. A mágneses momentum z irányú vetületének diagonális mátrixelemei Δ és az M_s spin z -irányú vetületének adott értékénél:

$$\langle \Delta M_s | m_z | \Delta M_s \rangle = -\beta (n_z \Delta + 2M_s).$$

Ennek négyzetét átlagolva M_s értékei és az \mathbf{n} irányok szerint, a szuszceptibilitás:

$$\chi = \frac{\beta^2}{3T} [\Delta^2 + 4S(S+1)].$$

4. Határozzuk meg a NO gáz mágneses szuszceptibilitását. A molekula alapállapotú elektrontermje $^2\Pi$ (azaz $\Delta = 1$, $S = 1/2$), a dublett komponenseinek Δ távolsága pedig T -vel összemérhető³⁰ (J. H. Van Vleck, 1928).

Megoldás. Itt (52,6)-ban az átlagoláskor mindkét dublett komponenseit figyelembe kell vennünk különböző Boltzmann-szorzókkal. A mágneses momentum diagonális mátrixelemei a két $|\Delta \Sigma\rangle$ állapokra:

$$\langle 1, -1/2 | \mathbf{L} + 2\mathbf{S} | 1, -1/2 \rangle = \mathbf{n} - 2 \frac{1}{2} \mathbf{n} = 0,$$

$$\langle 1, 1/2 | \mathbf{L} + 2\mathbf{S} | 1, 1/2 \rangle = 2\mathbf{n}.$$

Ebből

$$\overline{\Delta^2} = \frac{4\beta^2}{3} \frac{e^{-\Delta/T}}{1 + e^{-\Delta/T}}.$$

Az \hat{L} operátornak nincsenek mátrixelemei e két állapot közötti átmenetekre (mivel az átmenetnél Σ változik Δ megváltozása nélkül). A $2\hat{S}_z$ operátor nemdiagonális mátrixelemei viszont:

$$\langle 1, 1/2 | 2S_z | 1, -1/2 \rangle = \langle 1, -1/2 | 2S_z | 1, 1/2 \rangle = -1 \cdot \sin \theta,$$

³⁰ Ennek értéke $\Delta = 180^\circ$. A dublett alsó komponense a $\Sigma = -1/2$ spinvetületnek felel meg, a felső pedig $\Sigma = 1/2$ -nek. A term a típusú.

ahol θ az \mathbf{n} és a z tengely közti szög.³⁰ (52,5)-nek megfelelően (ahol a második tagot ismét elhanyagoljuk):

$$\overline{B} = \frac{2\beta^2}{\Delta} \frac{2}{3} \frac{1 - e^{-\Delta/T}}{1 + e^{-\Delta/T}}$$

(a $2/3$ szorzó $\sin^2 \theta$ átlagolásából ered). A szuszceptibilitás teljes kifejezése a következő alakú:

$$\chi = \frac{\beta^2}{3T} f\left(\frac{\Delta}{T}\right), \quad f(x) = \frac{4[1 - e^{-x}(1-x)]}{x(1 + e^{-x})}.$$

³⁰ Az \hat{S} operátor definíciója $\hat{S} = \frac{1}{2} \sigma$, ahol σ a Pauli-mátrixok a molekula tengelyének irányával megegyező kvantálási iránnyal [azaz $\sigma_\zeta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$, ha ξ, η, ζ koordinátatengelyek közül a ζ tengely mutat \mathbf{n} irányába].

A FERMI- ÉS A BOSE-ELOSZLÁS

53. §. A Fermi-eloszlás

Ha egy ideális gáz hőmérséklete (adott sűrűségnél) elegendően alacsony, akkor a Boltzmann-statisztika már nem alkalmazható, és egy olyan statisztikát kell felépítenünk, amelyben nem tételezzük fel, hogy a részecskék különböző kvantumállapotainak betöltési számai kicsik.

Ez a statisztika azonban különböző, attól függően, hogy milyen típusú hullámfüggvénnyel írjuk le az N azonos részecske rendszerének tekintett gázt. Ismeretes, hogy a hullámfüggvények bármely két részecske felcserélésével szemben szimmetrikusak vagy antiszimmetrikusak aszerint, hogy a részecskék spinje egész vagy félegész.

Antiszimmetrikus hullámfüggvénnyel leírt rendszer esetén a Pauli-elv szerint egy adott kvantumállapotban nem tartózkodhat egyidejűleg egynél több részecske. A Pauli-elven alapuló statisztikát *Fermi-statisztikának* (vagy Fermi–Dirac-statisztikának) nevezzük.¹

Mint a 37. §-ban is tettük, alkalmazzuk a Gibbs-eloszlást az adott kvantumállapotban levő gázcsepp részecskék összességére; ahogy azt a 37. §-ban már megmutattuk, ezt megtehetjük a részecskék közötti kicserélődési hatások jelenléte esetében is. Jelöljük a részecskerendszer termodinamikai potenciálját megint Ω_k -val; a (35,3) általános összefüggésből ekkor

$$\Omega_k = -T \ln \sum_{n_k} \left(e^{-\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \right)^{n_k}, \quad (53,1)$$

mivel a k -adik állapotban levő n_k darab részecske energiája egyszerűen $n_k \epsilon_k$. A Pauli-elv következtében bármely állapot betöltési száma csak 0 vagy 1 lehet. Így

$$\Omega_k = -T \ln \left(1 + e^{-\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \right).$$

¹ Ezt a statisztikát *Fermi* javasolta elektronokra (*E. Fermi*, 1926), a kvantummechanikával való kapcsolatát pedig *Dirac* értelmezte (*P. A. M. Dirac*, 1926).

Mivel a rendszer átlagos részecskeszáma az Ω potenciálnak a μ kémiai potenciál szerinti deriváltjával egyenlő, de negatív előjellel véve, az adott esetben a keresett k -adik kvantumállapotbeli átlagos részecskeszámot az

$$\bar{n}_k = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} = \frac{e^{(\mu - \epsilon_k)/T}}{1 + e^{(\mu - \epsilon_k)/T}}$$

derivált adja meg, vagyis végül

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/T} + 1}. \quad (53,2)$$

Ez a Fermi-statisztikát követő ideális gáz, vagy röviden *Fermi-gáz* eloszlásfüggvénye. A várakozásnak megfelelően, az összes $\bar{n}_k \leq 1$. Az $\exp[(\mu - \epsilon_k)/T] \ll 1$ esetben (53,2) természetesen átmegy a Boltzmann-eloszlásfüggvénybe.

A Fermi-eloszlásra a normálási feltétel

$$\sum_k \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/T} + 1} = N, \quad (53,3)$$

ahol N a gázban levő részecskék teljes száma. Ez az egyenlet implicit alakban meghatározza a kémiai potenciált T és N függvényében.

A gáz egészének Ω termodinamikai potenciálját az Ω_k mennyiségeknek az összes kvantumállapotra vett összege adja.

$$\Omega = -T \sum_k \ln \left(1 + e^{-\frac{\mu - \epsilon_k}{T}} \right). \quad (53,4)$$

54. §. A Bose-eloszlás

Most áttérünk a szimmetrikus hullámfüggvényekkel leírható részecskékből álló ideális gázra alkalmazható statisztika, az úgynevezett *Bose-statisztika* (vagy Bose–Einstein-statisztika) tanulmányozására.²

Szimmetrikus hullámfüggvények esetén a kvantumállapotok betöltési számait semmi sem korlátozza, tetszőleges értékeket felvehetnek. Az eloszlásfüggvényt most

² Ezt a statisztikát *Bose* vezette be fénykvantumokra (*S. N. Bose*, 1924), majd *Einstein* általánosította.

is meghatározhatjuk úgy, mint az előző szakaszban; az alábbi egyenlőségből indulunk ki:

$$\Omega_k = -T \ln \sum_{n_k=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right)^{n_k}.$$

Az itt álló geometriai sor csak $e^{(\mu - \varepsilon_k)/T} < 1$ esetén konvergens. Mivel ennek minden ε_k -ra (beleértve az $\varepsilon_k = 0$ -t is) teljesülnie kell, nyilvánvaló, hogy minden esetben

$$\mu < 0. \quad (54,1)$$

Ezzel kapcsolatban emlékeztetünk arra, hogy a Boltzmann-statisztikában a kémiai potenciál mindig (nagy abszolút értékű) negatív értékeket vesz fel; a Fermi-statisztikában μ egyaránt lehet pozitív vagy negatív.

A geometriai sort összegezve,

$$\Omega_k = T \ln \left(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right).$$

Innen az $\bar{n}_k = -\partial\Omega_k/\partial\mu$ betöltési számok:

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/T} - 1}. \quad (54,2)$$

Ez a Bose-statisztikát követő ideális gáz (vagy röviden *Bose-gáz*) eloszlásfüggvénye. Ez a függvény a nevezőben szereplő 1 előjelében különbözik a Fermi-statisztika eloszlásfüggvényétől. Úgy, mint az előző esetben, $\exp[(\mu - \varepsilon_k)/T] \ll 1$ esetén természetesen ez az eloszlás is a Boltzmann-eloszlásfüggvénybe megy át. A gáZRészecskék teljes számát az

$$N = \sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/T} - 1} \quad (54,3)$$

kifejezés adja meg, a gáz egészének Ω termodinamikai potenciálját pedig az Ω_k mennyiségeknek valamennyi kvantumállapotra vett összege szolgáltatja:

$$\Omega = T \sum_k \ln \left(1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right). \quad (54,4)$$

55. §. Nemegyensúlyi Fermi- és Bose-gáz

A 40. §-ban bemutatott eljáráshoz hasonlóan, kiszámíthatjuk a nemegyensúlyi Fermi- és Bose-gáz entrópiáját is. Az entrópiamaximum feltételéből megkaphatjuk a Fermi- és Bose-eloszlásfüggvényeket.

A Fermi-gáz esetében a kvantumállapotok egyikében sem lehet egynél több részecske, az N_j számok azonban nem kicsik, hanem általában ugyanolyan nagyságrendűek, mint a G_j számok (a 40. §-ban bevezetett jelöléseket használjuk).

Az N_j számú azonos részecskét a G_j állapotba annyiféleképpen oszthatjuk el (egyik állapotba sem téve egynél többet), ahányféleképpen a G_j állapotból N_j -t kiválaszthatunk. Ez G_j N_j -ed osztályú kombinációinak a száma. Így

$$\Delta\Gamma_j = \frac{G_j!}{N_j! (G_j - N_j)!}. \quad (55,1)$$

A fenti kifejezés logaritmusát véve, és mindhárom faktoriális logaritmusára felhasználva a (40,3) összefüggést, az

$$S = \sum_j \{G_j \ln G_j - N_j \ln N_j - (G_j - N_j) \ln (G_j - N_j)\} \quad (55,2)$$

kifejezésre jutunk. Újból bevezetve a kvantumállapotok $\bar{n}_j = N_j/G_j$ átlagos betöltési számait, a nemegyensúlyi Fermi-gáz entrópiájára végül a következő kifejezést kapjuk:

$$S = - \sum_j G_j [\bar{n}_j \ln \bar{n}_j + (1 - \bar{n}_j) \ln (1 - \bar{n}_j)]. \quad (55,3)$$

Az entrópia maximumának feltételéből (40,8) segítségével könnyen megkaphatjuk az egyensúlyi eloszlás kifejezését:

$$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{\alpha + \beta\varepsilon_j} + 1},$$

ami a várakozásnak megfelelően megegyezik a Fermi-eloszlással.

Végül a Bose-statisztika esetében minden kvantumállapotban tetszőleges számú részecske lehet, és így a $\Delta\Gamma_j$ statisztikus súly azon lehetséges módok számával egyenlő, ahányféleképpen el tudjuk osztani az N_j részecskét a G_j állapotokban. Ez a szám:³

$$\Delta\Gamma_j = \frac{(G_j + N_j - 1)!}{(G_j - 1)! N_j!}. \quad (55,4)$$

³ Ez nem más, mint G_j N_j -ed osztályú ismétléses kombinációinak száma.

Ennek a kifejezésnek a logaritmusát véve, és a nagyon nagy $G_j + N_j$ és G_j számok mellett az 1-et elhanyagolva, az

$$S = \sum_j \{(G_j + N_j) \ln (G_j + N_j) - N_j \ln N_j - G_j \ln G_j\} \quad (55,5)$$

kifejezést kapjuk. Az \bar{n}_j számokat bevezetve a nemegyensúlyi Bose-gáz entrópiáját az

$$S = \sum_j G_j [(1 + \bar{n}_j) \ln (1 + \bar{n}_j) - \bar{n}_j \ln \bar{n}_j] \quad (55,6)$$

alakba írhatjuk.

Könnyen beláthatjuk, hogy az (55,6) kifejezés maximumának feltételéből valóban megkapjuk a Bose-eloszlást.

Az entrópia (55,2) és (55,5) pontos kifejezése az $N_j \ll G_j$ határesetben természetesen a (40,4) Boltzmann-képletbe megy át. A Fermi- és Bose-statisztika (55,1) és (55,4) alatti statisztikus súlyai szintén a (40,2) Boltzmann-kifejezésbe mennek át; ehhez fel kell használni a

$$G_j! \approx (G_j - N_j)! G_j^{N_j}, \quad (G_j + N_j - 1)! \approx (G_j - 1)! G_j^{N_j}$$

közelítő összefüggéseket. Ezzel kapcsolatban meg kell azonban jegyeznünk, hogy ilyen határátmenet során a statisztikus súlyban N_j^2/G_j nagyságrendű tagokat hanyagolunk el, amelyek önmagukban általában nem kicsik; a logaritmus képzésekor azonban ezek a tagok viszonylag kicsi, N_j/G_j nagyságrendű járulékot adnak az entrópiához.

Végül felírjuk a Bose-gáz entrópiájának kifejezését abban a fontos határesetben, amikor a részecskeszám minden kvantumállapotban nagy ($N_j \gg G_j$, $\bar{n}_j \gg 1$). A kvantummechanikából tudjuk, hogy ez az eset a tér klasszikus hullámképeének felel meg. Az (55,4) statisztikus súly alakja:

$$\Delta \Gamma_j = \frac{N_j^{G_j-1}}{(G_j-1)!}, \quad (55,7)$$

az entrópiáé pedig

$$S = \sum_j G_j \ln \frac{e N_j}{G_j}. \quad (55,8)$$

Ezt a kifejezést később, a 71. §-ban felhasználjuk.

56. §. Elemi részecskékből álló Fermi- és Bose-gáz

Tekintsünk most olyan gázt, amely elemi részecskékből vagy olyan részecskékből áll, amelyeket az adott feltételek mellett elemieknek tekinthetünk. Ahogy azt a korábbiakban már megmutattuk, a szokásos atomos vagy molekuláris gázokra soha nem kell alkalmazni a Fermi- vagy Bose-eloszlást, mivel ezek a gázok gyakorlatilag mindig kielégítő pontossággal leírhatók a Boltzmann-eloszlással.

A most levezetésre kerülő képletek a Fermi-, ill. Bose-statisztikára teljesen megegyező alakúak, mindössze egyetlen előjelben különböznek egymástól. A továbbiakban mindig a felső előjel vonatkozik a Fermi-, az alsó a Bose-statisztikára.

Egy elemi részecske energiája egyszerűen haladó mozgásának kinetikus energiája, ami mindig kváziklasszikus. Ezért

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2), \quad (56,1)$$

az eloszlásfüggvényben pedig a szokásos módon a részecske fázistéren vett eloszlására térünk át. Figyelembe kell venni, hogy az impulzus adott értékénél a részecske állapotát spinjének iránya határozza meg. Ezért a fázistér $dp_x dp_y dp_z dV$ térfogatelemében levő részecskék számát úgy kapjuk meg, hogy az (53,2) vagy az (54,2) eloszlás függvényt megszorozzuk a

$$g d\tau = g \frac{dp_x dp_y dp_z dV}{(2\pi\hbar)^3}$$

tényezővel, ahol $g = 2s + 1$, s a részecske spinje; azaz a részecskeszám:

$$dN = \frac{g d\tau}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} \pm 1}. \quad (56,2)$$

Ha dV szerint integrálunk (ami azt jelenti, hogy dV helyett a gáz teljes V térfogatát írjuk), megkapjuk a részecskék impulzuskomponensei szerinti eloszlást. Ezután gömbi polárkoordinátákra áttérve az impulzustérben és a szögek szerint integrálva, az impulzus abszolút értéke szerinti eloszlásra a

$$dN_p = \frac{gV p^2 dp}{2\pi^2 \hbar^3 (e^{(\varepsilon - \mu)/T} \pm 1)} \quad (56,3)$$

(ahol $\varepsilon = p^2/2m$), az energia szerinti eloszlásra pedig a

$$dN_\varepsilon = \frac{gV m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} \pm 1} \quad (56,4)$$

kifejezést kapjuk. Ezek az összefüggések helyettesítik a klasszikus Maxwell-eloszlást.

Ha (56,4)-et ε szerint integráljuk, megkapjuk a gázban levő részecskék teljes számát:

$$N = \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1}.$$

Vezessük be az $\varepsilon/T = z$ új integrációs változót; ekkor a fenti kifejezést az

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mT)^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z} dz}{e^{z-\mu/T} \pm 1} \quad (56,5)$$

alakba írhatjuk át. Ez az összefüggés implicit alakban meghatározza a gáz μ kémiai potenciálját mint a T hőmérséklet és az N/V sűrűség függvényét.

Ha az (53,4), (54,4) összefüggésekben ugyanígy áttérünk az összegezésről az integrálásra, akkor az Ω potenciálra a következő kifejezést kapjuk:

$$\Omega = \mp \frac{VgTm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} \ln(1 \pm e^{(\mu-\varepsilon)/T}) d\varepsilon.$$

Parciálisan integrálva, az

$$\Omega = -\frac{2}{3} \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1} \quad (56,6)$$

képletre jutunk. Ez a kifejezés, a $-2/3$ szorzótól eltekintve, megegyezik a gáz teljes energiájával, ami

$$E = \int_0^\infty \varepsilon dN_\varepsilon = \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1}. \quad (56,7)$$

Figyelembe véve az $\Omega = -PV$ azonosságot is, ily módon a következő összefüggést kapjuk:

$$PV = \frac{2}{3} E. \quad (56,8)$$

Mivel ez az összefüggés egzakt, fennáll a Boltzmann-gáz határesetében is; valóban, az $E = 3NT/2$ Boltzmann-értéket behelyettesítve, a Clapeyron-egyenletre jutunk.

Az (56,6) egyenlőségből az $\varepsilon/T = z$ helyettesítéssel az

$$\Omega = -PV = VT^{5/2} f\left(\frac{\mu}{T}\right) \quad (56,9)$$

kifejezést kapjuk, ahol f valamilyen egyváltozós függvény. Ez azt jelenti, hogy Ω/V homogén $5/2$ rendű függvénye μ -nek és T -nek.⁴ Ezért

$$\frac{S}{V} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{\nu, \mu} \quad \text{és} \quad \frac{N}{V} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, \nu}$$

μ és T homogén $3/2$ rendű függvényei, hányadosuk pedig a fenti változók homogén nulladrendű függvénye: $S/N = \varphi(\mu/T)$. Ebből látható, hogy adiabatikus folyamat során ($S = \text{const}$) μ/T állandó marad, és mivel $N/VT^{3/2}$ is csak μ/T -től függ, a

$$VT^{3/2} = \text{const} \quad (56,10)$$

összefüggés is fennáll. Ekkor (56,9)-ből következik, hogy

$$PV^{5/3} = \text{const}, \quad (56,11)$$

és hogy $T^{5/2}/P = \text{const}$. Ezek az egyenletek megegyeznek a közönséges egyatomos gáz (43,9) Poisson-adiabatáinak egyenleteivel. Megjegyezzük azonban, hogy az (56,10) és az (56,11) képletekben a hatványkitevők most nincsenek kapcsolatban a fajták hányadosaival (minthogy a $c_p/c_v = 5/3$ és $c_p - c_v = 1$ összefüggések sem állnak fenn).

Az (56,6) képletet a

$$P = \frac{g\sqrt{2}m^{3/2}T^{5/2}}{3\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{z^{3/2} dz}{e^{z-\mu/T} \pm 1} \quad (56,12)$$

alakba átírva, figyelembe véve (56,5)-öt paraméteres formában (μ a paraméter), megkapjuk a gáz állapotegyenletét, azaz a P , V és T közötti kapcsolatot. A Boltzmann-gáz határesetében (ami $e^{\mu/T} \ll 1$ -nek felel meg) ezekből az összefüggésekből a várakozásnak megfelelően megkapjuk a Clapeyron-egyenletet. Most ezt fogjuk megmu-

⁴ Ha az (56,9) kifejezés felhasználásával kiszámítjuk az energiát az

$$E = N\mu + TS - PV = -\mu \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} - T \frac{\partial \Omega}{\partial T} + \Omega$$

képlet alapján, akkor újból az (56,8) összefüggést kapjuk.

tatni, és egyúttal kiszámítjuk az állapotegyenlet sorfejtésében az elsőrendű korrekciót is.

Az $e^{\mu/T} \ll 1$ esetben (56,12)-ben sorba fejthetjük az integrandust $e^{(\mu/T)-z}$ hatványai szerint; az első két tagot megtartva, az

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{3/2} dz}{e^{z-(\mu/T)} \pm 1} \approx \int_0^{\infty} z^{3/2} e^{\frac{\mu}{T}-z} \left(1 \mp e^{\frac{\mu}{T}-z}\right) dz = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} e^{\mu/T} \left(1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} e^{\mu/T}\right)$$

eredményt kapjuk. Ezt (56,12)-be helyettesítve:

$$\Omega = -PV = -\frac{gVm^{3/2}\Gamma^{5/2}}{(2\pi)^{3/2}\hbar^3} e^{\mu/T} \left(1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} e^{\mu/T}\right).$$

Ha csak a sorfejtés első tagját vesszük figyelembe, akkor pontosan megkapjuk az egyatomos gáz kémiai potenciáljának Boltzmann-értékét [(46,1a) képlet]. A következő tag a keresett korrekciót adja, és így

$$\Omega = \Omega_{\text{Bol}} \pm \frac{gVm^{3/2}\Gamma^{5/2}}{16\pi^{3/2}\hbar^3} e^{2\mu/T}. \quad (56,13)$$

A megfelelő változókkal kifejezett termodinamikai függvények kis növekményei azonban egyenlők [1. (24,16)]. Ezért ha Ω korrekcióját kifejezzük T és V segítségével (amit ebben a közelítésben megtehetünk a Boltzmann-féle kifejezés segítségével), akkor közvetlenül megkapjuk a szabad energia korrekcióját:

$$F = F_{\text{Bol}} \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N\hbar^3}{VT^{1/2}m^{3/2}}. \quad (56,14)$$

Végül a térfogat szerint differenciálva, megkapjuk a keresett állapotegyenletet:

$$PV = NT \left[1 \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N\hbar^3}{V(mT)^{3/2}} \right]. \quad (56,15)$$

Annak a feltétele, hogy a korrekció kicsi legyen, természetesen egybeesik a Boltzmann-statisztika alkalmazhatóságának (45,6) feltételével. Adott sűrűség mellett a hőmérséklet csökkenésével az ideális gáz tulajdonságai egyre inkább eltérnek a klasszikusaktól, a gáz *elfajul*. A Fermi-statisztikában ezek az eltérések azt eredményezik, hogy a gáz nyomása a közönséges gáz nyomásához képest nő; azt mondhatjuk, hogy

a kvantummechanikai kicserélődési hatások ebben az esetben a részecskék között egy további effektív taszítás megjelenésére vezetnek.

A Bose-statisztikában a gáz nyomásának értéke ellentétes irányban változik meg: lecsökken a klasszikus értékhez képest. Ekkor azt mondhatjuk, hogy a részecskék között valamilyen effektív vonzás lép fel.

57. §. Az elfajult elektrongáz

A Fermi-gáz tulajdonságainak vizsgálata elegendően alacsony hőmérsékleteken alapvető elméleti jelentőségű. A későbbiekben látni fogjuk, hogy azok a hőmérsékletek, amelyekről itt beszélünk, más szempontból még egészen magasak lehetnek.

A továbbiakban rátérünk az elektrongáz vizsgálatára, figyelembe véve, hogy ez a Fermi-statisztika legfontosabb alkalmazása; ennek megfelelően feltételezzük, hogy $g = 2$ (a spin: $s = 1/2$).

Kezdjük először az elektrongáz vizsgálatát abszolút nulla fokon (*teljesen elfajult* Fermi-gáz). Ilyen gázban az elektronok a különböző kvantumállapotokban úgy oszlanak el, hogy a gáz teljes energiája a lehető legkisebb legyen. Mivel egy adott kvantumállapotban egynél több elektron nem tartózkodhat, az elektronok minden olyan kvantumállapotot betöltenek, amelyek energiája a legkisebb (nulla) és valamilyen legnagyobb érték között fekszik, és ezt a maximális értéket a gázt alkotó elektronok száma határozza meg.

Az energianívók spin szerinti kétszeres elfajultságát figyelembe véve ($g = 2$), azon elektronok kvantumállapotainak a száma, melyek a V térfogatban vannak, és amelyek impulzusának abszolút értéke p és $p + dp$ közé esik:

$$2 \frac{4\pi p^2 dp \cdot V}{(2\pi\hbar)^3} = V \frac{p^2 dp}{\pi^2 \hbar^3}. \quad (57,1)$$

Az elektronok minden olyan állapotot betöltenek, amelyeknek impulzusa nulla és valamilyen $p = p_F$ érték közé esik; ezt az értéket az impulzustérbeli *Fermi-gömb* sugarának szokás nevezni. A betöltött állapotokban levő elektronok teljes száma:

$$N = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{V p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3},$$

ahonnan a legnagyobb impulzus:*

$$p_F = (3\pi^2)^{1/3} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \hbar, \quad (57,2)$$

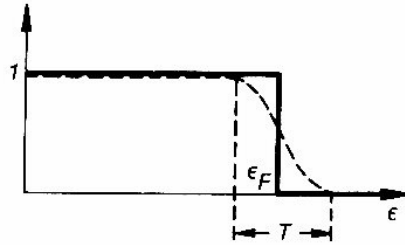
és a legnagyobb energia:**

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \quad (57,3)$$

Ennek az energiának egyszerű termodinamikai jelentése van. A fent mondottak szerint a (p impulzus és a spin vetületének meghatározott értékeivel jellemzett) kvantumállapotok szerinti Fermi-eloszlásfüggvény,

$$\bar{n}_p = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} + 1} \quad (57,4)$$

a $T \rightarrow 0$ határesetben „lépcsős függvénybe” megy át: értéke $\varepsilon < \mu$ esetén 1, $\varepsilon > \mu$



6. ábra

esetén pedig 0 (ezt a függvényt a 6. ábrán folytonos vonallal ábráztuk). Ebből nyilvánvaló, hogy a $T = 0$ hőmérsékleten a gáz kémiai potenciálja megegyezik az elektronok Fermi-energiájával:

$$\mu = \varepsilon_F. \quad (57,5)$$

A gáz teljes energiáját megkapjuk, ha az állapotok (57,1) számát megszorozzuk $p^2/2m$ -mel, és a betöltött állapotokra az impulzusok szerint integrálunk:

$$E = \frac{V}{2m\pi^2\hbar^3} \int_0^{p_F} p^4 dp = \frac{V p_F^5}{10m\pi^2\hbar^3}$$

* Megjegyzés. Ennek szokásos neve: Fermi-impulzus. (A ford.)

** Megjegyzés. Ennek szokásos neve: Fermi-energia. (A ford.)

vagy (57,2)-t behelyettesítve:

$$E = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} N, \quad (57,6)$$

Az (56,8) általános összefüggés felhasználásával végül azt kapjuk, hogy a gáz állapot-egyenlete:

$$P = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}. \quad (57,7)$$

Így abszolút nulla hőmérsékleten a Fermi-gáz nyomása sűrűségének 5/3-ik hatványával arányos.

A levezetett (57,6) és (57,7) összefüggések közelítőleg alkalmazhatók olyan hőmérsékleteken is, amelyek (a gáz adott sűrűsége mellett) elegendően közel vannak az abszolút nulla fokhoz. Ennek alkalmazhatósági feltétele (a gáz „erős elfajultságának” feltétele) nyilvánvalóan az, hogy a T hőmérséklet kicsi legyen az ε_F Fermi-energiához képest:

$$T \ll \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \quad (57,8)$$

Ez a feltétel — a várakozásnak megfelelően — a Boltzmann-statisztika (45,6) alkalmazhatósági feltételének ellentéte. A $T_F \approx \varepsilon_F$ hőmérsékletet az *elfajulás hőmérsékletének* nevezzük.

Az elfajult elektrongáznak az a sajátos tulajdonsága van, hogy minél nagyobb a sűrűsége, annál ideálisabbá válik. Ezt könnyen beláthatjuk a következő módon.

Tekintsünk *plazmaállapotú* anyagot, vagyis elektronokból és ezek töltését semlegesítő pozitív töltésű magokból álló gázt (a csak elektronokból álló gáz nyilvánvalóan nem stabil; a fentiekben nem beszéltünk a magokról, mivel ezek nem befolyásolják az elektrongáz termodinamikai mennyiségeit, ha a gáz ideális). Az elektronok és a magok közti Coulomb-kölcsönhatási energia Ze^2/a nagyságrendű (egyetlen elektronra vonatkoztatva), ahol Ze a magtöltés, az $a \sim (ZV/N)^{1/3}$ mennyiség pedig az elektronok és a magok közti átlagos távolság. A gáz ideális voltának az a feltétele, hogy ez az energia kicsi legyen az elektronok átlagos kinetikus energiájához képest, amely a Fermi-energia nagyságrendjébe esik. A

$$\frac{Ze^2}{a} \ll \varepsilon_F$$

egyenlőtlenségből az $a \sim (ZV/N)^{1/3}$ és ε_F -re az (57,3) kifejezés behelyettesítése után az

$$\frac{N}{V} \gg \left(\frac{e^2 m}{\hbar^2}\right)^3 Z^2 \quad (57,9)$$

feltételt kapjuk. Látható, hogy ez az egyenlőtlenség annál inkább teljesül, minél nagyobb a gáz N/V sűrűsége.⁵

Feladat

Határozzuk meg az elektrongáz fallal való ütközéseinek számát abszolút nulla fokon.

Megoldás. Azoknak az elektronoknak a száma (egységnyi térfogatban), amelyek impulzusa a dp tartományba esik, és a fal normálisához viszonyítva $d\theta$ szögintervallumban haladnak:

$$\frac{2 \cdot 2\pi \sin \theta d\theta p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3}$$

Az ütközések keresett ν számát (a fal 1 cm^2 felületére vonatkoztatva) úgy kaphatjuk meg, hogy a fenti kifejezést $\nu \cos \theta$ -val megszorozzuk ($\nu = p/m$), és θ szerint 0-tól $\pi/2$ -ig, p szerint pedig 0-tól p_F -ig integrálunk. Az eredmény:

$$\nu = \frac{3(3\pi^2)^{1/3}}{16} \frac{\hbar}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{4/3}$$

58. §. Elfajult elektrongáz fajhője

Ha a hőmérséklet az elfajultság T_F hőmérsékletéhez képest alacsony, akkor az (57,4) eloszlásfüggvényt a 6. ábra szaggatott görbéje ábrázolja: ez az eloszlásfüggvény az ε energiának csak az ε_F Fermi-energia közelében levő szűk tartományában különbözik lényegesen nullától, ill. egytől. A Fermi-eloszlás fenti, úgynevezett *határtartományának* a szélessége T -vel azonos nagyságrendű.

Az (57,6) és (57,7) kifejezések a megfelelő mennyiségek (E és P) kis T/T_F hányados szerinti hatványsorának az első tagjai. Határozzuk meg e sorok következő tagjait.

Az (56,6) képletben fellép az

$$I = \int_0^{\infty} \frac{f(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} + 1}$$

alakú integrál, ahol $f(\varepsilon)$ valamilyen függvény (olyan, hogy az integrál konvergens legyen); (56,6)-ban $f(\varepsilon) = \varepsilon^{3/2}$. Alakítsuk át ezt az integrált az $\varepsilon - \mu = Tz$ helyettesítéssel:

$$I = \int_{-\mu/T}^{\infty} \frac{f(\mu+Tz)}{e^z+1} T dz = T \int_0^{\mu/T} \frac{f(\mu-Tz) dz}{e^{-z}+1} + T \int_0^{\infty} \frac{f(\mu+Tz) dz}{e^z+1}$$

⁵ Egy $(e^3 m/\hbar^3)^{2/3} Z^2$ sűrűségű elektrongáznak megfelelő degenerációs hőmérséklet $40 Z^{4/3} \text{ eV} \approx 0,5 \cdot 10^9 Z^{4/3}$ fok.

Az első integrálban az

$$\frac{1}{e^{-z}+1} = 1 - \frac{1}{e^z+1}$$

átalakítást elvégezve:

$$I = \int_0^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon - T \int_0^{\mu/T} \frac{f(\mu-Tz) dz}{e^z+1} + T \int_0^{\infty} \frac{f(\mu+Tz) dz}{e^z+1}$$

A második integrálban a felső határt végtelennek vehetjük, mivel $\mu/T \gg 1$, és az integrál gyorsan konvergál.⁶ Így

$$I = \int_0^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon + T \int_0^{\infty} \frac{f(\mu+Tz) - f(\mu-Tz)}{e^z+1} dz$$

Fejtsük most Taylor-sorba z hatványai szerint a második integrálban az integrandus számlálóját, és integráljunk tagonként:

$$I = \int_0^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon + 2T^2 f'(\mu) \int_0^{\infty} \frac{z dz}{e^z+1} + \frac{1}{3} T^4 f'''(\mu) \int_0^{\infty} \frac{z^3 dz}{e^z+1} + \dots$$

Az integrálok értékét⁷ behelyettesítve, végül a következő kifejezést kapjuk:

$$I = \int_0^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} T^2 f'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} T^4 f'''(\mu) + \dots \quad (58,1)$$

A sorfejtés harmadik tagját a teljesség kedvéért adtuk meg; itt nem lesz rá szükségünk.

⁶ Ez a helyettesítés azt jelenti, hogy az exponenciálisan kis tagokat elhanyagoljuk. Nem szabad elfelejtenünk, hogy az ebből kapott (58,1) kifejezés aszimptotikus sorfejtés, nem pedig egy konvergens sor.

⁷ Az ilyen típusú integrálokat a következő módon számíthatjuk ki:

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{s-1} dz}{e^z+1} = \int_0^{\infty} z^{s-1} e^{-z} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n e^{-nz} dz = \Gamma(s) \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{1}{n^s} = (1-2^{1-s}) \Gamma(s) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s}$$

vagy

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{s-1} dz}{e^z+1} = (1-2^{1-s}) \Gamma(s) \zeta(s) \quad (x > 0)$$

Ha (58,1)-ben elvégezzük az $f = \varepsilon^{3/2}$ helyettesítést, majd behelyettesítünk (56,6)-ba, megkapjuk az Ω potenciál sorfejtésének keresett következő tagját alacsony hőmérsékleten:

$$\Omega = \Omega_0 - VT^2 \frac{\sqrt{2\mu m^{3/2}}}{6\hbar^3}. \quad (58,2)$$

Itt Ω_0 -val az Ω mennyiség értékét jelöltük abszolút nulla fokon.

A második tagot Ω_0 -hoz képest kis korrekciónak tekintve, s a benne szereplő μ -t (57,5) segítségével T -vel és V -vel „nulladik közelítésben” kifejezve, közvetlenül felírhatjuk a szabad energia kifejezését [a (24,16), a kis változások tételének megfelelően].

$$F = F_0 - \frac{\beta}{2} NT^2 \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3}, \quad (58,3)$$

ahol $\zeta(x)$ a Riemann-féle ζ -függvény. Ha $x = 1$, akkor ez a kifejezés nem alkalmazható; az integrál értéke ekkor

$$\int_0^{\infty} \frac{dz}{e^z + 1} = \ln 2.$$

Páros x esetén ($x = 2n$, n egész szám) a ζ -függvény kifejezhető az úgynevezett Bernoulli-számokkal (B_n), és azt kapjuk, hogy

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{2n-1}}{e^z + 1} dz = \frac{2^{2n-1} - 1}{2n} \pi^{2n} B_n.$$

Hasonló módon számíthatjuk ki a következő integrálokat:

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{x-1}}{e^z - 1} dz = \Gamma(x) \zeta(x) \quad (x > 1).$$

Páros x esetén ($x = 2n$, n egész szám):

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{2n-1}}{e^z - 1} dz = \frac{(2\pi)^{2n} B_n}{4n}.$$

Tájékoztatásul közöljük az első néhány Bernoulli-számot és a ζ -függvény néhány értékét:

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \quad B_4 = \frac{1}{30};$$

$$\zeta(3/2) = 2,612, \quad \zeta(5/2) = 1,341, \quad \zeta(3) = 1,202, \quad \zeta(5) = 1,037;$$

$$\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2, \quad \Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4.$$

ahol a rövidség kedvéért bevezettük a

$$\beta = \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} \frac{m}{\hbar^2} \quad (58,4)$$

jelölést. Ebből az elektrongáz entrópiája:

$$S = \beta NT \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3}, \quad (58,5)$$

és fajhője:⁸

$$C = \beta NT \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3}, \quad (58,6)$$

végül az energiája:

$$E = E_0 + \frac{\beta}{2} NT^2 \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} = E_0 \left[1 + 0,18 \left(\frac{mT}{\hbar^2}\right)^2 \left(\frac{V}{N}\right)^{4/3}\right]. \quad (58,7)$$

Az elfajult Fermi-gáz fajhője tehát alacsony hőmérsékleten arányos a hőmérséklet első hatványával.

59. §. Az elektrongáz mágnessége. Gyenge terek

Az elektrongáz mágnessége gyenge terekben két független részből tevődik össze: egy paramágneses részből, amely az elektronok saját mágneses momentumával (spinjével) kapcsolatos (*Pauli-paramágnesség*; *W. Pauli*, 1927) és egy diamágneses részből, amely mágneses térben az elektronok pályamozgásának kvantáltságából ered (*Landau-diamágnesség*, 1930). Számítsuk ki a megfelelő mágneses szuszceptibilitásokat, feltételezve, hogy a gáz elfajult: $T \ll \varepsilon_F$. A mágneses tér gyengesége azt jelenti, hogy (lásd később) $\beta H \ll T$, ahol $\beta = |e| \hbar / 2mc$ a Bohr-magneton.⁹

⁸ A fajhőnél nem írtuk ki a v vagy p indexet, mivel ebben a közelítésben C_v és C_p megegyezik. Valóban, a 23.§-ban láttuk, hogy ha $T \rightarrow 0$ esetén S a T^m függvény szerint tart nullához, akkor a $C_p - C_v$ különbség T^{m+1} szerint tart nullához; az adott esetben tehát

$$C_p - C_v \propto T^3.$$

⁹ Az ellenkező esetben, magas hőmérsékleten ($T \gg \varepsilon_F$) az elektronok Boltzmann-gázt alkotnak, és az egységnyi térfogatra vonatkozó szuszceptibilitásuk paramágneses része: $\chi_{\text{para}} = N \beta^2 / VT$ [az (52,8) képlet, $g = 2$ és $J = 1/2$ helyettesítéssel].

Elfajult gáz esetén a termodinamikai számításokat célszerű a T , V és μ független változókkal végezni (a T , V , N változók helyett). Ennek megfelelően a Boltzmann-gáz mágneses momentumának kiszámításakor használt (52,1) képlet helyett most a mágneses momentumot az Ω termodinamikai potenciálnak a mágneses térerősség szerinti deriváltjaként fogjuk meghatározni:

$$\mathfrak{M} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mathbf{H}} \right)_{T, V, \mu} \quad (59,1)$$

Határozzuk meg először a szuszceptibilitás paramágneses részét. Egy elektron (spinjéből eredő) energiajáruléka mágneses térben $\pm \beta H$, ahol a két előjel a spin térirányú vetülete két értékének ($\pm 1/2$) felel meg. Ennek megfelelően az elektronok statisztikus eloszlása mágneses térben abban különbözik a tér nélküli eset eloszlásától, hogy az energia $\varepsilon = p^2/2m$ helyett $\varepsilon = p^2/2m \pm \beta H$. Mivel azonban az eloszlásban ε csak a kémiai potenciállal együtt az $\varepsilon - \mu$ kombinációban szerepel, a fenti változtatás a $\mu \rightarrow \mu \mp \beta H$ helyettesítéssel ekvivalens. Ezért az elektrongáz Ω potenciálja mágneses térben kifejezhető az

$$\Omega(\mu) = \frac{1}{2} \Omega_0(\mu + \beta H) + \frac{1}{2} \Omega_0(\mu - \beta H) \quad (59,2)$$

alakban, ahol $\Omega_0(\mu)$ a potenciál, a tér nélküli esetben (a rövideg kedvéért nem írtuk ki a T és V változókat). A fenti összegben a két tag a különböző spinvetületű elektronok összességének felel meg, az $1/2$ szorzó pedig azt veszi figyelembe, hogy az elektron kvantumállapotainak száma felére csökken, ha spinvetületének értékét rögzítjük.

Az (59,2) képletet βH hatványai szerint sorbafejtve, az

$$\Omega(\mu) \approx \Omega_0(\mu) + \frac{1}{2} \beta^2 H^2 \frac{\partial^2 \Omega_0(\mu)}{\partial \mu^2} \quad (59,3)$$

kifejezést kapjuk, amiből a mágneses momentum: $\mathfrak{M} = -\mathbf{H} \beta^2 \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \mu^2}$. De $\partial \Omega_0 / \partial \mu = -N$, úgyhogy a paramágneses szuszceptibilitás, amely ebben a szakaszban egységnyi térfogatú gázra vonatkozik:

$$\chi_{\text{para}} = -\frac{\beta^2}{V} \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \mu^2} = \frac{\beta^2}{V} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V} \quad (59,4)$$

Ha elhanyagoljuk a kis hőmérsékleti hatásokat ($T \ll \mu$ esetén), azaz a gázt teljesen elfajultnak tekintjük, akkor (57,3)-ból

$$N = V \frac{(2m\mu)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3},$$

és ezt differenciálva:

$$\chi_{\text{para}} = \frac{\beta^2 (2m)^{3/2} \sqrt{\mu}}{2\pi^2 \hbar^3} = \frac{\beta^2 p_{Fm}}{\pi^2 \hbar^3} \quad (59,5)$$

Térjünk át a diamágneses szuszceptibilitás kiszámítására. Mágneses térben az elektron pályamozgásának energianívóit az

$$\varepsilon = \frac{p_z^2}{2m} + (2n+1)\beta H \quad (59,6)$$

kifejezés határozza meg, ahol $n = 0, 1, 2, \dots$, p_z pedig a tér irányába eső impulzuskomponens, ami $-\infty$ -tól $+\infty$ -ig folytonosan minden értéket felvehet (I. III. 112. §). Így a dp_z tartományba eső állapotok száma n bármely adott értékére

$$2 \frac{V |e| H}{(2\pi \hbar)^2 c} dp_z, \quad (59,7)$$

ahol a 2 szorzó a spin két irányát veszi figyelembe. Az Ω potenciál (53,4) kifejezése a következő alakú:

$$\Omega = 2\beta H \sum_{n=0}^{\infty} f[\mu - (2n+1)\beta H], \quad (59,8)$$

$$f(\mu) = -\frac{TmV}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu}{T} - \frac{p_z^2}{2mT} \right) \right] dp_z, \quad (59,9)$$

Az (59,8) összeget a kívánt pontossággal kiszámíthatjuk a

$$\sum_{n=0}^{\infty} F\left(n + \frac{1}{2}\right) \approx \int_0^{\infty} F(x) dx + \frac{1}{24} F'(0) \quad (59,10)$$

képlet segítségével.¹⁰

¹⁰ Az ismert Euler–Maclaurin-összegképlet szerint

$$\frac{1}{2} F(a) + \sum_{n=1}^{\infty} F(a+n) \approx \int_a^{\infty} F(x) dx - \frac{1}{12} F'(a). \quad (59,10a)$$

Az (59,10) képletet ebből úgy kaphatjuk meg, hogy behelyettesítjük az $a = 1/2$ értéket, és az $F(x)$ függvényt a $0 \leq x \leq 1/2$ tartományban az $F(x) \approx F(0) + xF'(0)$ alakban vesszük fel.

Ez az összefüggés akkor alkalmazható, ha az F függvény relatív változása egy lépésben ($n \rightarrow n+1$) elég kicsi. Az (59,9) függvény esetén ez a $\beta H \ll T$ feltétel megkövetelésére vezet.¹¹

Az (59,10) képletet az (59,8) összegre alkalmazva, azt kapjuk, hogy

$$\Omega = 2\beta H \int_0^{\infty} f(\mu - 2\beta Hx) dx + \frac{2\beta H}{24} \left. \frac{\partial f(\mu - 2\beta Hx)}{\partial n} \right|_{n=0} =$$

$$= \int_{-\infty}^{\mu} f(x) dx - \frac{(2\beta H)^2}{24} \frac{\partial f(\mu)}{\partial \mu}.$$

Az első tag nem tartalmazza H -t, vagyis ez a gáz $\Omega_0(\mu)$ potenciálja a tér nélküli esetben. Így

$$\Omega = \Omega_0(\mu) - \frac{1}{6} \beta^2 H^2 \frac{\partial^2 \Omega_0(\mu)}{\partial \mu^2}, \quad (59,11)$$

és ebből a szuszceptibilitás:¹²

$$\chi_{\text{dia}} = \frac{\beta^2}{3V} \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \mu^2} = -\frac{1}{3} \chi_{\text{para}}. \quad (59,12)$$

Az egész gáz paramágneses szuszceptibilitása $\chi = 2\chi_{\text{para}}/3$. Azért számítottuk ki a szuszceptibilitás két részét külön-külön, hogy megvilágítsuk eredetüket. Természetesen kiszámíthatunk volna közvetlenül az eredő χ szuszceptibilitást is. Ennek érdekében az elektronok energianívóit az $\varepsilon = p_z^2/2m + (2n+1)\beta H \pm \beta H$ alakba kellett volna írunk, amelyet úgy kapunk, hogy (59,6)-hoz hozzáadjuk a $\pm \beta H$ spin-mágneses energiát. Az ε értékét képviselő összeget az

$$\varepsilon = \frac{p_z^2}{2m} + 2n\beta H, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (59,13)$$

¹¹ Ellenkező esetben az n értékek „veszélyes” tartományában, ahol a $\mu - (2n+1)\beta H$ különbség közel van a nullához, ez a feltétel nem teljesülne. Ebben a tartományban Ω -ban gyorsan oszcilláló tagok jelennek meg (lásd a következő szakaszt). Ezek a tagok eltűnnek, ha (59,8)-at olyan ΔH tartományra átlagoljuk, hogy a $\mu - 2\beta nH$ argumentum változása (közel ahhoz a ponthoz, ahol $\mu - 2\beta nH \approx 0$) lényegesen nagyobb, mint két szomszédos értékének a különbsége: $\beta H \ll n\beta \Delta H \sim \mu \Delta H/H$, vagy $\Delta H/H \gg \beta H/\mu$. Ezután az (59,10) képlet ismét alkalmazható, és a segítségével kapott eredményre már csak a $\beta H < \mu$ feltétel vonatkozik.

¹² Megjegyezzük, hogy ez az összefüggés tetszőleges degenerációs fokú gázra érvényes.

alakba írhatjuk, ahol $n \neq 0$ -ra minden érték kétszer, $n = 0$ -ra pedig egyszer fordul elő; más szóval az állapotok számának sűrűsége az $n \neq 0$ esetben a korábbi (59,7) képletnek megfelelő, $n = 0$ esetén pedig kétszer kisebb. Az Ω potenciált ekkor az

$$\Omega = 2\beta H \left\{ \frac{1}{2} f(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} f(\mu - 2\beta Hn) \right\} \quad (59,14)$$

összeg határozza meg, ennek kiszámításakor pedig az

$$\frac{1}{2} F(0) + \sum_{n=1}^{\infty} F(n) = \int_0^{\infty} F(x) dx - \frac{1}{12} F'(0) \quad (59,15)$$

összefüggést kell felhasználnunk.¹³

60. §. Az elektrongáz mágnessége. Erős terek

Tekintsünk most olyan tereket, amelyekre a βH érték, éppúgy, mint eddig, kicsi μ -höz képest, de T -hez viszonyítva már nem feltétlenül az:

$$T \lesssim \beta H \ll \mu. \quad (60,1)$$

Ilyen feltételek mellett a pályamozgás kvantáltóságának és a spinnek a hatását már nem kezelhetjük egymástól függetlenül külön-külön, hanem egyidejűleg kell figyelembe vennünk ezeket; más szóval, Ω kiszámításakor az (59,14) kifejezésből kell kiindulnunk.

Látni fogjuk, hogy az elektrongáz mágnesezettségének kifejezésében $\beta H \gtrsim T$ esetén van egy olyan tag, amely H függvényében nagy amplitúdóval oszcillál; a mágnesezettségnek éppen ez az oszcilláló része érdekel bennünket.

Annak érdekében, hogy a termodinamikai mennyiségekből az oszcilláló részeket leválasszuk, az (59,14) összeget célszerű átalakítani az

$$\frac{1}{2} F(0) + \sum_{n=1}^{\infty} F(n) = \int_0^{\infty} F(x) dx + 2 \operatorname{Re} \sum_{k=1}^{\infty} \int_0^{\infty} F(x) e^{2nikx} dx \quad (60,2)$$

¹³ Ezt az Euler–Maclaurin-képletből kaphatjuk meg, az $a = 0$ helyettesítéssel.

Poisson-képlet¹⁴ segítségével. Az átalakítás után az Ω potenciál

$$\Omega = \Omega_0(\mu) + \frac{TmV}{\pi^2 \hbar^3} \operatorname{Re} \sum_{n=1}^{\infty} I_k \quad (60,3)$$

alakú lesz, ahol

$$I_k = -2\beta H \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu}{T} - \frac{p_z^2}{2mT} - \frac{2x\beta H}{T} \right) \right] e^{2\pi i k x} dx dp_z, \quad (60,4)$$

$\Omega_0(\mu)$ pedig a termodinamikai potenciál, a tér nélküli esetben.

Az I_k integrálokban helyettesítsük az x változót az $\varepsilon = p_z^2/2m + 2x\beta H$ kifejezéssel. Az integrálok bennünket érdeklő oszcilláló részeire (amelyeket I_k -val jelölünk)

$$I_k = - \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon}{T} \right) \right] \exp \left(\frac{i\pi k \varepsilon}{\beta H} \right) \exp \left(-\frac{i\pi k p_z^2}{2m\beta H} \right) d\varepsilon dp_z.$$

A p_z szerinti integrálban a $p_z^2/2m \sim \beta H$ körüli tartomány lényeges. Az integrál oszcilláló részét pedig a μ közelében fekvő ε értékek határozzák meg (lásd később); ezért az ε szerinti integrálás alsó határát nullának vehetjük ($p_z^2/2m$ helyett).

A p_z szerinti integrálást az

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\alpha p^2} dp = e^{-i\pi/4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

képlet¹⁵ segítségével végezhetjük el, így azt kapjuk, hogy

$$I_k = -e^{-i\pi/4} \sqrt{\frac{2m\beta H}{k}} \int_0^{\infty} \ln [1 + e^{(\mu - \varepsilon)/T}] e^{i\pi k \varepsilon / \beta H} d\varepsilon.$$

¹⁴ Ez a képlet a

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x-n) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} e^{2\pi i k x}$$

egyenlőségből következik; ennek az egyenlőségnek a bal oldalán δ -függvények összege áll, amely az x változó periodikus függvénye 1 periódushosszal, a jobb oldali összeg pedig e függvény Fourier-sora. Az egyenlőséget egy tetszőleges $F(x)$ függvénnyel megszorozva és x szerint 0-tól ∞ -ig integrálva, (60,2)-t kapjuk [ekkor az $\int_0^{\infty} F(x)\delta(x)dx$ integrál (az összeg $n=0$ -s tagja), amely csak az $x=0$ pont egyik oldalán levő tartományra terjed ki, $F(0)/2$ -t ad eredményül].

¹⁵ Ezt a képletet úgy kaphatjuk meg, hogy a p komplex változó síkjában az integrálás útját elforgatjuk: tegyük fel, hogy $p = e^{-i\pi/4} u$, és integráljunk az u valós változó szerint $-\infty$ -tól $+\infty$ -ig.

Kétszer integrálunk parciálisan, majd a kapott integrálban elvégezzük az $(\varepsilon - \mu)/T = \xi$ helyettesítést. A nem oszcilláló részt elhagyva,

$$I_k = \frac{\sqrt{2m}(\beta H)^{3/2}}{T\pi^2 k^{5/2}} \exp \left(\frac{i\pi k \mu}{\beta H} - \frac{i\pi}{4} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{\xi}}{(e^{\xi} + 1)^2} \exp \left(\frac{i\pi k T}{\beta H} \xi \right) d\xi.$$

A ξ szerinti integrálás $-\mu/T$ alsó határa helyett a $\mu \gg T$ feltétel figyelembevételével $-\infty$ -t írunk. A $\beta H \gtrsim T$ esetben az integrálban a $\xi \sim 1$ értékek játszanak meghatározó szerepet, azaz ε -nak μ környezetében levő értékei ($\varepsilon - \mu \sim T$). Az integrált az

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{\xi}}{(e^{\xi} + 1)^2} e^{i\alpha \xi} d\xi = \frac{\pi \alpha}{\operatorname{sh} \pi \alpha}$$

összefüggés¹⁶ alapján számíthatjuk ki. Végül Ω oszcilláló részére a következő kifejezést kapjuk:

$$\tilde{\Omega} = \frac{\sqrt{2}(m\beta H)^{3/2} T V}{\pi^2 \hbar^3} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos \left(\frac{\pi \mu}{\beta H} k - \frac{\pi}{4} \right)}{k^{3/2} \operatorname{sh}(\pi^2 k T / \beta H)}. \quad (60,5)$$

A mágneses momentumot a (60,5) kifejezés H szerinti deriválásával kapjuk. Eleget csak a leggyorsabban változó tényezőket, az összeg tagjainak számlálójában szereplő cosinusokat differenciálni. Így

$$\tilde{\mathfrak{M}} = -\frac{\sqrt{2}\beta m^{3/2} \mu T V}{\pi \hbar^3 \sqrt{H}} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin \left(\frac{\pi \mu}{\beta H} k - \frac{\pi}{4} \right)}{\sqrt{k} \operatorname{sh}(\pi^2 k T / \beta H)}. \quad (60,6)$$

¹⁶ Az $(e^{\xi} + 1)^{-1} = u$ helyettesítéssel ez az integrál az Euler-féle B -integrálra vezet:

$$\int_0^1 (1-\mu)^{\alpha} u^{-\alpha} du = \Gamma(1+\alpha) \Gamma(1-\alpha) / \Gamma(2),$$

és így a

$$\Gamma(1-z) \Gamma(1+z) = \pi z / \sin \pi z$$

összefüggés alapján megkapjuk a szövegben szereplő eredményt.

(L. D. Landau, 1939). Ez a függvény nagy frekvenciával oszcillál; $1/H$ szerinti „periódusa” a

$$\Delta \frac{1}{H} = \frac{2\beta}{\mu} \quad (60,7)$$

állandó mennyiség, amely nem függ a hőmérséklettől. Emellett $\Delta H/H \sim \beta H/\mu \ll 1$.¹⁷

A mágneses momentum oszcillációjának amplitúdója $\beta H \sim T$ esetén $\overline{\mathfrak{M}} \sim V \mu H^{1/2} (m\beta)^{3/2} \hbar^{-3}$. A mágneszettség „monoton” része ($\overline{\mathfrak{M}}$) pedig az előző szakaszban kiszámított szuszceptibilitás segítségével meghatározható: $\overline{\mathfrak{M}} \sim V \mu^{1/2} H m^{3/2} \beta^2 \hbar^{-3}$. Ezért $\overline{\mathfrak{M}}/\overline{\mathfrak{M}} \sim (\mu/\beta H)^{1/2}$, tehát az oszcilláció amplitúdója nagy a monoton részhez képest. Ezzel szemben a $\beta H \ll T$ esetben ez az amplitúdó exponenciálisan csökken [mint $\exp(-\pi^2 T/\beta H)$], és elhanyagolhatóan kicsivé válik.

61. §. A relativisztikus elfajult elektrongáz

A gáz összenyomásakor nő az elektronok átlagos energiája (ε_F növekszik); mikor ez az energia mc^2 -tel összemérhetővé válik, jelentős relativisztikus hatások lépnek fel. Most olyan, teljesen elfajult ultrarelativisztikus elektrongázt vizsgálunk meg részletesen, amelyben a részecskék energiája nagy mc^2 -hez képest. Mint ismeretes, ebben az esetben a részecskék energiáját és impulzusát az

$$\varepsilon = cp \quad (61,1)$$

egyenlet kapcsolja össze.

A kvantumállapotok számát és így a Fermi-impulzust is, a korábban levezetett (57,1) és (57,2) képletek adják. A Fermi-energia (a gáz kémiai potenciálja) pedig ebben az esetben

$$\varepsilon_F = cp_F = (3\pi^2)^{1/3} \hbar c \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3}. \quad (61,2)$$

A gáz teljes energiája:

$$E = \frac{cV}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} p^3 dp = V \frac{cp_F^4}{4\pi^2 \hbar^3},$$

vagy

$$E = \frac{3(3\pi^2)^{1/3}}{4} \hbar c N \left(\frac{N}{V} \right)^{1/3}. \quad (61,3)$$

¹⁷ A mágneszettség oszcillációinak hatását kvalitatíven Landau jósolta meg (1930). Ezt a jelenséget fémekben *de Haas-van Alphen-effektusnak* nevezik.

A gáz nyomását úgy kapjuk meg, hogy az energiát térfogat szerint differenciáljuk (állandó – nullával egyenlő – entrópia mellett):

$$P = \frac{E}{3V} = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4} \hbar c \left(\frac{N}{V} \right)^{4/3}. \quad (61,4)$$

Az ultrarelativisztikus elektrongáz nyomása tehát sűrűségének 4/3-ik hatványával arányos.

Megjegyezzük, hogy a

$$PV = \frac{E}{3} \quad (61,5)$$

összefüggés az ultrarelativisztikus gáz esetén valójában nemcsak abszolút nulla fokon, hanem minden hőmérsékleten fennáll. Erről könnyen meggyőződhetünk éppúgy, ahogy az (56,8) összefüggést levezettük, csak most az ε energiára az $\varepsilon = cp$ kifejezést kell használnunk a nemrelativisztikus $\varepsilon = p^2/2m$ helyett. Valóban, $\varepsilon = cp$ esetén (53,4)-ből az

$$\Omega = -\frac{TV}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \varepsilon^2 \ln \left(1 + e^{-\frac{\mu - \varepsilon}{T}} \right) d\varepsilon$$

összefüggést, és ebből parciális integrálással az

$$\Omega = -\frac{V}{3\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} + 1} = -\frac{E}{3} \quad (61,6)$$

kifejezést kapjuk. Így az ultrarelativisztikus Fermi-gázban a nyomás eléri azt a határértéket, amekkora valamilyen makroszkopikus testnek a nyomása (adott E mellett) egyáltalán lehet (1. 27. §).

Az $\varepsilon/T = z$ integrációs változót bevezetve:

$$\Omega = -\frac{VT^4}{3\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{z^3 dz}{e^{z - (\mu/T)} + 1}.$$

Ebből látható, hogy

$$\Omega = VT^4 f\left(\frac{\mu}{T}\right). \quad (61,7)$$

Éppúgy, ahogy azt az 56. §-ban tettük, ebből megkaphatjuk az ultrarelativisztikus

Fermi-gáz térfogatát, nyomását és hőmérsékletét összekapcsoló összefüggéseket adiabatikus folyamatra:

$$PV^{4/3} = \text{const}, \quad VT^3 = \text{const}, \quad \frac{T^4}{P} = \text{const}. \quad (61,8)$$

Ezek az egyenletek egybeesnek a Poisson-adiabaták szokásos egyenleteivel $\gamma = 4/3$ értékre; hangsúlyozzuk azonban, hogy γ most nem a gáz fajhőinek arányát jelenti.

Feladatok

1. Határozzuk meg az elektronok fallal való ütközéseinek számát egy ultrarelativisztikus, teljesen elfajult elektrongázban.

Megoldás. A számítást éppúgy végezzük el, mint az 57. § feladatában, figyelembe véve, hogy az elektronok sebessége most $v \approx c$. Az eredmény:

$$\nu = \frac{c}{4} \frac{N}{V}.$$

2. Határozzuk meg az elfajult ultrarelativisztikus elektrongáz fajhőjét.

Megoldás. Használjuk fel az (58,1) képletet a (61,6)-ban fellépő integrál kiszámításakor; így

$$\Omega = \Omega_0 - \frac{(\mu T)^2}{6(c\hbar)^3} V.$$

Ebből az entrópia:

$$S = \frac{\mu^2}{3(c\hbar)^3} VT = N \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{3c\hbar} T \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3},$$

és a fajhő:

$$C = N \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{3c\hbar} \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} T.$$

3. Határozzuk meg a relativisztikus, teljesen elfajult elektrongáz állapotegyenletét (az elektron energiája és impulzusa között az $\varepsilon^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4$ összefüggés áll fenn).

Megoldás. Az állapotok számát és a Fermi-impulzust az előző, (57,1) és (57,2) képletek határozzák meg, a teljes energia pedig

$$E = \frac{Vc}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^{p_F} p^2 \sqrt{m^2 c^2 + p^2} \cdot dp,$$

ahonnan

$$E = \frac{cV}{8\pi^2 \hbar^3} \left\{ p_F (2p_F^2 + m^2 c^2) \sqrt{p_F^2 + m^2 c^2} - (mc)^4 \operatorname{Arsh} \frac{p_F}{mc} \right\}.$$

A $P = -(\partial E / \partial V)_{E=0}$ nyomásra azt kapjuk, hogy

$$P = \frac{c}{8\pi^2 \hbar^3} \left\{ p_F \left(\frac{2}{3} p_F^2 - m^2 c^2 \right) \sqrt{p_F^2 + m^2 c^2} + (mc)^4 \operatorname{Arsh} \frac{p_F}{mc} \right\}.$$

A fenti képleteket célszerű paraméteres alakban felírni a

$$\xi = 4 \operatorname{Arsh} \frac{p_F}{mc}$$

paraméter bevezetésével. Ekkor az

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \left(\frac{mc}{\hbar}\right)^3 \frac{1}{3\pi^2} \operatorname{sh}^3 \frac{\xi}{4}, \\ P &= \frac{m^4 c^5}{32\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{1}{3} \operatorname{sh} \xi - \frac{8}{3} \operatorname{sh} \frac{\xi}{2} + \xi \right), \\ \frac{E}{V} &= \frac{m^4 c^5}{32\pi^2 \hbar^3} (\operatorname{sh} \xi - \xi) \end{aligned}$$

összefüggéseket kapjuk.

A gáz μ kémiai potenciálja (a részecskék nyugalmi energiáját is beleértve) az $\varepsilon_p = \varepsilon(p_p)$ Fermi-energiával egyezik meg. A kémiai potenciál és a sűrűség közti összefüggés:

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{\mu^2}{c^2} - m^2 c^2 \right)^{3/2}.$$

62. §. Az elfajult Bose-gáz

Alacsony hőmérsékleten a Bose-gáz és a Fermi-gáz tulajdonságai között semmi hasonlóság nincs. Ez eleve nyilvánvaló abból, hogy a Bose-gáz a legalacsonyabb energiájú állapotában ($T = 0$ -nál) az $E = 0$ állapotban van (minden részecske az $\varepsilon = 0$ energiájú kvantumállapotban található), a Fermi-gáz energiája viszont abszolút nulla fokon nullától különbözik.

Ha a gáz adott N/V sűrűsége mellett a hőmérsékletét csökkentjük, akkor a μ kémiai potenciál [amelyet az (56,5) egyenlet határoz meg az alsó előjellel] növekszik, azaz – mivel negatív – abszolút értéke csökken. A $\mu = 0$ értéket az

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mT)^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{z} dz}{e^z - 1} \quad (62,1)$$

egyenlettel meghatározott hőmérsékletnél éri el. Az itt fellépő integrált kifejezhetjük a ζ -függvény segítségével (I. 7. lábjegyzet); a keresett hőmérsékletet T_0 -val jelölve, azt kapjuk, hogy

$$T_0 = \frac{3,31}{g^{2/3}} \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (62,2)$$

Ha $T < T_0$, az (56,5) egyenletnek nincsenek negatív megoldásai, pedig – mint tudjuk – a Bose-statisztikában a kémiai potenciál minden hőmérsékleten negatív.

Ez a látszólagos ellentmondás azzal kapcsolatos, hogy az adott feltételek mellett az [(54,3)-beli] összegezésről nem térhetünk át az integrálásra [(56,5)-ben]. Valóban,

ennél az átmenetnél az összeg első tagja ($\varepsilon_k = 0$) $\sqrt{\varepsilon} = 0$ -val szorzódik, azaz kiesik az összegből. Pedig a hőmérséklet csökkenésekor a részecskék éppen ebben a legalacsonyabb energiájú állapotban gyűlnek össze, míg végül a $T = 0$ hőmérsékleten az összes ide kerül. Matematikailag ez a körülmény abban nyilvánul meg, hogy az (54,3) összegben a $\mu \rightarrow 0$ határátmenetnél a sor tagjainak összege a második tagtól kezdve, véges határértékhez tart [amelyet az (56,5) integrál határoz meg], az első tag pedig ($\varepsilon_k = 0$) a végtelenhez tart. Ha μ -vel nem nullához, hanem valamilyen kis véges értékhez tartunk, akkor meghatározhatjuk az összeg említett első tagjának keresett véges értékét.

Ezért, ha $T < T_0$, a helyzet valójában a következő. Az $\varepsilon > 0$ energiájú részecskék a $\mu = 0$ -val felírt (56,4) képlet szerint oszlanak el:

$$dN_\varepsilon = \frac{g m^{3/2} V}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{\varepsilon/T} - 1}. \quad (62,3)$$

Az $\varepsilon > 0$ energiájú részecskék teljes száma tehát

$$N_{\varepsilon > 0} = \int dN_\varepsilon = \frac{g V (mT)^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z} dz}{e^z - 1} = N \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}.$$

A fennmaradó

$$N_{\varepsilon = 0} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right] \quad (62,4)$$

számú részecske a legalacsonyabban fekvő, tehát az $\varepsilon = 0$ energiájú állapotokban van.¹⁸ A gáz energiáját $T < T_0$ esetén természetesen csak az $\varepsilon > 0$ energiájú részecskék határozzák meg; (56,7)-be a $\mu = 0$ értéket írva,

$$E = \frac{g V (mT)^{3/2} T}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{z^{3/2} dz}{e^z - 1}.$$

Ez az integrál a $\zeta(5/2)$ értékre vezet (l. 7. lábjegyzet), és így

$$E = 0,770 NT \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} = 0,128g \frac{m^{3/2} T^{5/2}}{\hbar^3} V. \quad (62,5)$$

¹⁸ A részecskék felhalmozódását az $\varepsilon = 0$ állapotban *Bose–Einstein-kondenzációnak* nevezzük. Hangsúlyozzuk, hogy itt csak az „impulzustérben végbemenő kondenzációról” beszélhetünk; a gázban természetesen semmilyen valódi kondenzáció nem történik.

Ebből a fajhő:

$$C_v = \frac{5E}{2T}, \quad (62,6)$$

tehát a fajhő $T^{3/2}$ -nel arányos. A fajhőt integrálva, megkapjuk az entrópiát:

$$S = \frac{5E}{3T}, \quad (62,7)$$

és az $F = E - TS$ szabad energiát:

$$F = -\frac{2}{3} E. \quad (62,8)$$

Ez az utóbbi eredmény magától értetődő, mivel $\mu = 0$ -nál

$$F = \Phi - PV = N\mu + \Omega = \Omega.$$

A $P = -(\partial F / \partial V)_T$ nyomás:

$$P = 0,0851 g \frac{m^{3/2} T^{5/2}}{\hbar^3}. \quad (62,9)$$

Látjuk, hogy $T < T_0$ esetén a nyomás $T^{5/2}$ -nel arányos, és egyáltalán nem függ a térfogattól. Ez a tény természetes következménye annak, hogy az $\varepsilon = 0$ állapotokban levő részecskéknek nincs impulzusa, és így nem adnak járulékot a nyomáshoz.

Magában a $T = T_0$ pontban minden említett termodinamikai mennyiség folytonos. Megmutatható azonban, hogy a fajhő hőmérséklet szerinti deriváltjának ugrása van ebben a pontban (lásd a szakasz utáni feladatot). A fajhő hőmérsékletfüggvénye a $T = T_0$ pontban török, miközben a fajhő maximális ebben a pontban (és $1,28 \cdot \frac{3}{2} N$ -nel egyenlő).¹⁹

Feladat

Határozzuk meg a $(\partial C_v / \partial T)_V$ derivált ugrását a $T = T_0$ pontban.

Megoldás. A feladat megoldása érdekében határozzuk meg először a gáz energiáját $T - T_0$ kis pozitív értékeinél. Írjuk az (56,5) egyenletet az

$$N = N_0(T) + \frac{g V m^{3/2}}{2^{1/2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \left[\frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/T} - 1} - \frac{1}{e^{\varepsilon/T} - 1} \right] \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon$$

¹⁹ Hangsúlyozzuk azonban, hogy a fajhőnek ez a viselkedése a gáz részecskéi közötti kölcsönhatás teljes elhanyagolásának az eredménye; a helyzet már tetszőlegesen gyenge kölcsönhatás bevezetésekor megváltozik.

alakba, ahol az $N_0(T)$ függvényt a (62,1) egyenlet határozza meg. Fejtsük sorba az integrandust, figyelembe véve, hogy a $T = T_0$ pont közelében μ kicsi, és ezért az integrálban ε kis értékei lényegesek; így a fenti integrál:

$$T\mu \int_0^{\infty} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon(\varepsilon + |\mu|)}} = -\pi T \sqrt{|\mu|}. \quad (1)$$

Ha ezt az értéket behelyettesítjük, és μ -t kifejezzük $N - N_0$ segítségével, akkor a

$$-\mu = \frac{2\pi^2 \hbar^6}{g^2 m^3} \left(\frac{N_0 - N}{TV} \right)^2$$

összefüggést kapjuk. Ugyanilyen pontossággal írhatjuk, hogy

$$\frac{\partial E}{\partial \mu} = -\frac{3}{2} \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \frac{3}{2} N \approx \frac{3}{2} N_0,$$

amiből

$$E = E_0 + \frac{3}{2} N_0 \mu = E_0 - \frac{3\pi^2 \hbar^6}{g^2 m^3} N_0 \left(\frac{N_0 - N}{TV} \right)^2$$

adódik, ahol $E_0 = E_0(T)$ az energia $\mu = 0$ -nál, azaz a (62,5) függvény. A fajhő deriváltjának keresett ugrását nyilvánvalóan a második tag hőmérséklet szerinti második deriváltja adja meg. A számítást elvégezve, azt kapjuk, hogy

$$\Delta \left(\frac{\partial C_v}{\partial T} \right)_V = -\frac{6\pi^2 \hbar^6}{g^2 m^3 V^2} \left[N_0 \left(\frac{1}{T} \frac{\partial N_0}{\partial T} \right)^2 \right]_{T=T_0} = -3,66 \frac{N}{T_0}. \quad (2)$$

A $(\partial C_v / \partial T)_V$ derivált értéke $T = T_0 - 0$ esetén (62,5)-nek megfelelően $+2,89 N/T_0$, így tehát, ha $T = T_0 + 0$, akkor ez az érték $-0,77 N/T_0$.

63. §. A hőmérsékleti sugárzás

A Bose-statisztika egyik legfontosabb alkalmazási területe a termikus egyensúlyban levő elektromágneses sugárzás, az úgynevezett *hőmérsékleti sugárzás*.

A hőmérsékleti sugárzást fotonokból álló gáznak tekinthetjük. Az elektrodinamika egyenleteinek linearitása azt tükrözi, hogy a fotonok nem állnak kölcsönhatásban egymással (az elektromágneses térre érvényes a szuperpozíció-elv), és így a fotongázt ideálisnak tekinthetjük. Mivel a fotonok impulzusmomentuma egész szám, ez a gáz Bose-statisztikát követ.

Ha a sugárzás nem vákuumban, hanem anyagi közegben van, a fotongázt akkor tekinthetjük ideálisnak, ha a sugárzás és az anyag kölcsönhatása is kicsi. Ez a feltétel gázokra teljesül (a sugárzás teljes frekvenciatartományában, az anyag abszorpciós vonalaihoz közel eső frekvenciákat kivéve), nagy sűrűségű anyagnál azonban csak igen magas hőmérsékleteken teljesül.

Megjegyezzük, hogy kis mennyiségű anyagra szükség van ahhoz, hogy a sugárzás termikus egyensúlyba kerülhessen, mert a fotonok közti kölcsönhatás valóban teljesen elhanyagolható.²⁰

Az egyensúly ebben az esetben úgy jön létre, hogy az anyag fotonokat nyel el, és bocsát ki. Ez a körülmény a fotongáz egy sajátos tulajdonságára vezet: a gázban levő részecskék N száma változó mennyiség, nem pedig adott állandó érték, mint a szokásos értelemben vett gázok esetében. Ezért az N részecskeszámot a termikus egyensúly feltételéből kell meghatározni. Ha megköveteljük, hogy a gáz szabad energiája (adott T és V mellett) minimális legyen, azt kapjuk, hogy ennek egyik szükséges feltétele $\partial F / \partial N = 0$. Mivel azonban $(\partial F / \partial N)_{T, V} = \mu$, arra az eredményre jutottunk, hogy a fotongáz kémiai potenciálja nullával egyenlő:

$$\mu = 0. \quad (63,1)$$

A fotonoknak a $\hbar k$ impulzus és az $\varepsilon = \hbar \omega = \hbar c k$ energia meghatározott értékeivel (és adott polarizációval) jellemzett kvantumállapotok szerinti eloszlását tehát az (54,2) képlet adja meg a $\mu = 0$ helyettesítéssel:

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\hbar \omega / T} - 1}. \quad (63,2)$$

Ez az úgynevezett *Planck-eloszlás*.

Ha a térfogatot elegendően nagyoknak tekintjük, akkor a szokásos módon (I. II. 52. §) áttérhetünk a sugárzás sajátfrekvenciáinak diszkrét sorozatáról a folytonos eloszlásra. A k hullámvektor komponenseivel jellemzett rezgések száma a

$$d^3 k = dk_x dk_y dk_z$$

tartományban $V d^3 k / (2\pi)^3$, a hullámvektor abszolút értékéhez tartozó rezgések száma pedig ennek megfelelően:

$$\frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk.$$

Bevezetve az $\omega = ck$ frekvenciát és a fenti kifejezést 2-vel megszorozva (a rezgés polarizációja két független irányának megfelelően), megkapjuk a fotonok azon kvantumállapotainak a számát, amelyek frekvenciája ω és $\omega + d\omega$ közé esik:

$$\frac{V \omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}. \quad (63,3)$$

²⁰ Eltekintve egy alapjában véve jelentéktelen kölcsönhatástól (a fény fényen történő szóródásától), amely a virtuális elektron–pozitron párok keletkezésének lehetőségével van kapcsolatban.

A (63,2) eloszlást megszorozva ezzel a mennyiséggel, megkapjuk az adott frekvenciatartományban levő fotonok számát:

$$dN_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1}, \quad (63,4)$$

ha pedig ezt még $\hbar\omega$ -val megszorozzuk, megkapjuk a sugárzás energiáját a spektrumnak ebben a tartományában:

$$dE_\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1}. \quad (63,5)$$

A hőmérsékleti sugárzás spektrális energiaeloszlásának fenti képletét *Planck-féle sugárzási törvénynek* nevezzük.²¹ Ennek alakja a $\lambda = 2\pi c/\omega$ hullámhosszal kifejezve:

$$dE_\lambda = \frac{16\pi^2 \hbar^3 V}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{2\pi\hbar c/T\lambda} - 1}. \quad (63,6)$$

Kis frekvenciák esetén ($\hbar\omega \ll T$) (63,5)-ből a *Rayleigh–Jeans-féle sugárzási törvényt* kapjuk:

$$dE_\omega = V \frac{T}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega. \quad (63,7)$$

Felhívjuk a figyelmet arra, hogy ez a kifejezés nem tartalmazza a \hbar kvantumállandót, és megkaphatjuk úgy, hogy a sajátrezgések (63,3) számát T -vel megszorozzuk; ebben az értelemben (63,7) összhangban van a klasszikus statisztikával, amelyben minden rezgési szabadsági fokra T energia jut (ekvipartíció-tétel, 44. §).

Az ellentétes határesetben, nagy frekvenciák esetében ($\hbar\omega \gg T$) (63,5)-ből a *Wien-féle sugárzási törvényt* kapjuk:

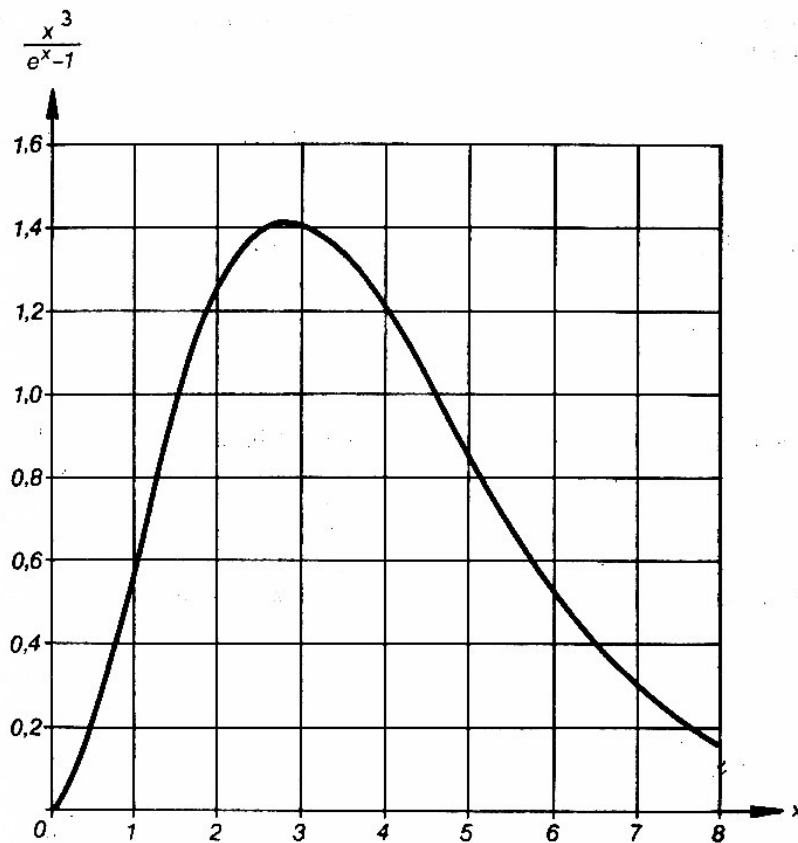
$$dE_\omega = V \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \omega^3 e^{-\hbar\omega/T} d\omega. \quad (63,8)$$

A 7. ábrán az $x^3/(e^x - 1)$ függvényt ábráztunk, amely a (63,5) eloszlásnak felel meg.

A hőmérsékleti sugárzás energiaeloszlása spektrális sűrűségének, a $dE_\omega/d\omega$ mennyiségnek az $\omega = \omega_m$ frekvenciánál maximuma van, melyet a

$$\frac{\hbar\omega_m}{T} = 2,822 \quad (63,9)$$

²¹ E törvény felfedezése (*M. Planck*, 1900) vezetett a kvantumelmélet kialakulásához.



7. ábra

egyenlet határoz meg. Ez azt jelenti, hogy a hőmérséklet növelésével az eloszlás maximumának helyzete, T -vel arányosan, a magasabb frekvenciák felé tolódik el (*Wien-féle eltolódási törvény*).²²

Számítsuk most ki a hőmérsékleti sugárzás termodinamikai mennyiségeit. A $\mu = 0$ értékre a szabad energia: $F = \Omega$ (mivel $F = \Phi - PV = N\mu + \Omega$). Az (54,4) képletben

²² A hullámhossz szerinti eloszlás $dE_\lambda/d\lambda$ sűrűségének is van maximuma, de a fenti arány egy másik értékénél:

$$2\pi\hbar c/T\lambda_m = 4,965.$$

Így tehát a hullámhossz szerinti eloszlás maximuma (λ_m) a hőmérséklettel fordítottan arányosan tolódik el.

elvégezve a $\mu = 0$ helyettesítést és a szokásos módon [(63,3) segítségével] az összegezésről integrálásra áttérve, az

$$F = T \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \omega^3 \ln(1 - e^{-\hbar\omega/T}) d\omega \quad (63,10)$$

eredményt kapjuk. Az $x = \hbar\omega/T$ változót bevezetve, majd parciálisan integrálva, az

$$F = -V \frac{T^4}{3\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

kifejezést kapjuk. Ebben az integrál értéke $\pi^4/15$ (l. 7. lábjegyzet). Így

$$F = -V \frac{\pi^2 T^4}{45(\hbar c)^3} = -\frac{4\sigma}{3c} VT^4. \quad (63,11)$$

Ha T -t fokokban mérjük, akkor a σ együtthatóra (a *Stefan–Boltzmann-állandóra*) a

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5,67 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g}}{\text{s}^3 \text{ fok}^4} \quad (63,12)$$

értéket kapjuk. Az entrópia

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{16\sigma}{3c} VT^3. \quad (63,13)$$

Ez a hőmérséklet köbével arányos. A sugárzás teljes $E = F + TS$ energiája:

$$E = \frac{4\sigma}{c} VT^4 = -3F. \quad (63,14)$$

Ezt a kifejezést természetesen a (63,5) eloszlás közvetlen integrálásával is megkaphatnánk. Így tehát a hőmérsékleti sugárzás teljes energiája a hőmérséklet negyedik hatványával arányos (*Stefan–Boltzmann-törvény*).

A sugárzás fajhője:

$$C_o = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{16\sigma}{c} T^3 V. \quad (63,15)$$

Végül a nyomás:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{4\sigma}{3c} T^4, \quad (63,16)$$

$$PV = \frac{E}{3}. \quad (63,17)$$

Így tehát a fotongáz nyomására (adott E és V mellett) ugyanazt a felső határértéket kaptuk, mint az ultrarelativisztikus elektrongázéra (61. §); a (63,17) összefüggés a részecskék energiája és impulzusa közötti lineáris kapcsolat ($\epsilon = cp$) közvetlen következménye.

A hőmérsékleti sugárzásban a fotonok teljes száma:

$$N = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1} = \frac{VT^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Az itt álló integrál $\zeta(3)$ -mal fejezhető ki (l. 7. lábjegyzet). Így

$$N = \frac{2\zeta(3)}{\pi^2} \left(\frac{T}{\hbar c} \right)^3 V = 0,244 \left(\frac{T}{\hbar c} \right)^3 V. \quad (63,18)$$

Adiabatikus kiterjedés (vagy összenyomás) során a fotongáz térfogatát és hőmérsékletét a $VT^3 = \text{const}$ egyenlet kapcsolja össze. Ennél a folyamatnál a nyomás és a térfogat közti összefüggés (63,16) értelmében a $PV^{4/3} = \text{const}$. Ezt (61,8)-cal összehasonlítva, láthatjuk, hogy (a várakozásnak megfelelően) a fotongáz és az ultrarelativisztikus elektrongáz adiabatáinak egyenletei megegyeznek.

Tekintsünk most valamilyen testet, amely hőmérsékleti egyensúlyban van az öt körülvevő hőmérsékleti sugárzással. A test folyamatosan visszaveri és elnyeli a ráeső fotonokat, és ugyanakkor újakat bocsát ki; egyensúlyban ezek a folyamatok kölcsönösen úgy semlegesítik egymást, hogy a fotonok frekvencia és irány szerinti eloszlása átlagosan változatlan marad.

A hőmérsékleti sugárzás teljes izotropiája következtében bármely térfogatelemből kibocsátott energia minden irányban egyenletesen oszlik el. Vezessük be az

$$e_0(\omega) = \frac{1}{4\pi V} \frac{dE_\omega}{d\omega} = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^3 c^3 (e^{\hbar\omega/T} - 1)} \quad (63,19)$$

jelölést a hőmérsékleti sugárzás egységnyi térfogatra és egységnyi térszögre vonatkozó spektrális sűrűségére. Ekkor a $d\omega$ frekvenciatartományba eső és a $d\Omega$ térszögben

levő pontokból kiinduló energiaáram sűrűsége:

$$ce_0(\omega) d\Omega d\omega.$$

Ezért a ($d\omega$ frekvenciatartományba eső) sugárzás energiája, amely egységnyi idő alatt a felület normálisától mért θ szögben a test felületének egységnyi területére esik:

$$ce_0(\omega) \cos \theta d\Omega d\omega, \quad d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta.$$

Jelöljük $A(\omega, \theta)$ -val a test *abszorpcióképességét*, ami a sugárzás frekvenciájától és beesési irányának szögétől függ. Ezt a mennyiséget úgy definiáljuk, mint adott frekvenciatartomány sugárzási energiájának a test felületére eső és a test által elnyelt részét; így ez nem tartalmazza a testen áthaladó sugárzást, ha van ilyen. Ekkor az elnyelt sugárzás mennyisége (a felület 1 cm^2 -én 1 másodperc alatt):

$$ce_0(\omega) A(\omega, \theta) \cos \theta d\Omega d\omega. \quad (63,20)$$

Tegyük fel, hogy a test nem szórja a sugárzást és nem fluoreszkál, azaz a sugárzás a θ szög és a frekvencia megváltozása nélkül verődik vissza. Ezenkívül feltételezzük, hogy a sugárzás nem megy át a testen; más szóval, a sugárzásnak az a része, amelyik nem verődik vissza, teljes egészében elnyelődik. Ekkor a beeső sugárzás (63,20) mennyisége csak magából a testből ugyanabban az irányban kibocsátott ugyanolyan frekvenciájú sugárzással helyettesíthető. Ha a kibocsátott sugárzás intenzitását (1 cm^2 felületről) $J(\omega, \theta) d\omega d\Omega$ -val jelöljük, és ezt egyenlővé tesszük az elnyelt energiával, akkor a következő összefüggést kapjuk:

$$J(\omega, \theta) = ce_0(\omega) A(\omega, \theta) \cos \theta. \quad (63,21)$$

A $J(\omega, \theta)$ és $A(\omega, \theta)$ függvények természetesen különböző testekre különbözőek. Arányuk azonban csak a frekvenciának és az iránynak a függvénye, a test tulajdonságaitól független:

$$\frac{J(\omega, \theta)}{A(\omega, \theta)} = ce_0(\omega) \cos \theta.$$

Ezt az arányt a hőmérsékleti sugárzás energiájának frekvencia szerinti eloszlása határozza meg a test hőmérsékletével azonos hőmérsékleten; ez a *Kirchhoff-törvény*.

Ha a test szórja a fényt, akkor Kirchhoff-törvényt csak kevésbé általánosan fogalmazhatjuk meg. Mivel ebben az esetben a visszaverődés a θ szög megváltozásával jár együtt, az egyensúlyi feltételből kiindulva csak azt követelhetjük meg, hogy a teljes térszögből elnyelt (adott frekvenciájú) sugárzás egyenlő legyen a test által minden

irányba kibocsátott sugárzással:

$$\int J(\omega, \theta) d\Omega = ce_0(\omega) \int A(\omega, \theta) \cos \theta d\Omega. \quad (63,22)$$

A θ szög általában abban az esetben is változik, amikor a sugárzás átmehet a testen (a testbe való belépéskor, ill. a kilépéskor bekövetkező törés folytán). Ebben az esetben a (63,22) összefüggést még integrálni kell a test egész felületére; ekkor az $A(\omega, \theta)$ és a $J(\omega, \theta)$ függvény nemcsak a test anyagától, hanem alakjától és a felület vizsgált pontjától is függ.

Végül abban az esetben, ha a frekvencia megváltozásával együttjáró szóródás (*fluoreszcencia*) lép fel, a Kirchhoff-törvény csak a sugárzás irányai és frekvenciái szerinti teljes integrálokra áll fenn:

$$\int \int J(\omega, \theta) d\Omega d\omega = c \int \int e_0(\omega) A(\omega, \theta) \cos \theta d\Omega d\omega. \quad (63,23)$$

Azt a testet, amely a ráeső sugárzást teljes mértékben elnyeli, *abszolút fekete testnek* nevezzük.²³ Ilyen testre definíció szerint $A(\omega, \theta) = 1$, és emisszióképességét a

$$J_0(\omega, \theta) = ce_0(\omega) \cos \theta \quad (63,24)$$

függvény, amely minden abszolút fekete testre ugyanaz, teljes mértékben meghatározza. Megjegyezzük, hogy egy abszolút fekete test által kibocsátott sugárzás intenzitása nagyon egyszerűen függ az iránytól: a test felületének normálisával bezárt szög cosinusával arányos. Egy abszolút fekete test emissziójának teljes J_0 intenzitását úgy kaphatjuk meg, hogy (63,24)-et a frekvencia szerint a teljes frekvenciatartományra, a térszög szerint pedig egy félgömbre integráljuk:

$$J_0 = c \int_0^{\infty} e_0(\omega) d\omega \cdot \int_0^{\pi/2} 2\pi \cos \theta \sin \theta d\theta = \frac{cE}{4V},$$

ahol az E mennyiséget a (63,14) képlet határozza meg. Így

$$J_0 = \sigma T^4, \quad (63,25)$$

²³ Ilyen test jól elnyelő belső falú üreggel valósítható meg, amelyen kis nyílás van. Ha erre a nyílásra kívülről sugárzás esik, akkor ez csak úgy tud újra kikerülni az üregből, ha az üreg falán többszörösen visszaverődik. Ezért ha a nyílás elég kicsi, akkor az üreg gyakorlatilag a nyílásra eső teljes sugárzást elnyeli, és így a nyílás abszolút fekete testként viselkedik.

vagyis az abszolút fekete test emissziójának teljes intenzitása hőmérsékletének negyedik hatványával arányos.

Végül tekintsünk egy olyan sugárzást, amely nincs termikus egyensúlyban, amelyben a sugárzásnak mind a spektrális eloszlása, mind az irány szerinti eloszlása lehet nemegyensúlyi. Legyen $e(\omega, \mathbf{n}) d\omega d\Omega$ ennek a sugárzásnak a térbeli sűrűsége a $d\omega$ frekvenciatartományban és a $d\Omega$ térszögelemben fekvő \mathbf{n} hullámvektor-irányokban. Bevezethetjük a hőmérséklet fogalmát minden kis frekvenciatartományra és irányra úgy, mint azt a hőmérsékletet, amelynél az $e(\omega, \mathbf{n})$ sűrűség a Planck-féle sugárzási törvény által meghatározott értékkel egyenlő, azaz

$$e(\omega, \mathbf{n}) = e_0(\omega).$$

Ezt a hőmérsékletet $T_{\omega\mathbf{n}}$ -nel jelölve, kapjuk a

$$T_{\omega\mathbf{n}} = \frac{\hbar\omega}{\ln\left\{1 + \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^3c^3} \frac{1}{e(\omega, \mathbf{n})}\right\}} \quad (63,26)$$

összefüggést.

Képzeljünk el egy abszolút fekete testet, amely a körülötte levő (üres) térbe sugároz. A sugárzás egyenesek mentén sugarasan, szabadon terjed, és a testen kívül már nincs termikus egyensúlyban; irány szerint már egyáltalán nem izotrop, amilyennek egy egyensúlyi sugárzásnak kellene lennie. Mivel a fotonok vákuumban kölcsönhatás nélkül terjednek, így a Liouville-tételt szigorú értelemben véve alkalmazhatjuk a fotonok eloszlásfüggvényére a fázisterükben, azaz a koordináták és a hullámvektor komponensei szerinti eloszlásra.²⁴ E tétel értelmében az eloszlásfüggvény a fázisgörbék mentén állandó marad. Az eloszlásfüggvény azonban — egy frekvenciafüggő tényezőtől eltekintve — megegyezik az adott frekvenciájú és irányú sugárzás $e(\omega, \mathbf{n}, \mathbf{r})$ térbeli sűrűségével. Mivel a sugárzás terjedésekor annak frekvenciája sem változik, a következő fontos eredményt fogalmazhatjuk meg: minden olyan térszögelemben, amelyben a sugárzás terjed (a tér adott pontjából), a sugárzás $e(\omega, \mathbf{n}, \mathbf{r})$ sűrűsége akkora, mint amekkora az őt kibocsátó fekete test belsejében volt, azaz a hőmérsékleti sugárzás $e_0(\omega)$ sűrűségével egyenlő. Az egyensúlyi sugárzásban ilyen sűrűség minden irányban létezik, itt viszont ez csak néhány kitüntetett irány esetében áll fenn.

Ha a nemegyensúlyi sugárzás hőmérsékletét (63,26)-nak megfelelően definiáljuk, akkor ezt az eredményt más szóval kifejezhetjük úgy, hogy a $T_{\omega\mathbf{n}}$ hőmérséklet egyenlő a sugárzó fekete test T hőmérsékletével minden olyan irányban, amelyben (a tér bármely adott pontjából) egyáltalán terjed sugárzás. Ha pedig a sugárzás hőmérsékletét

a sűrűségnek az összes irány szerinti átlagolásából határozzuk meg, akkor ez természetesen alacsonyabb lesz, mint a fekete test hőmérséklete.

A Liouville-tételnek e következményei teljes mértékben érvényesek abban az esetben is, ha tükrök és fénytörő lencsék vannak jelen, természetesen olyan feltételek mellett, amikor a geometriai optika alkalmazható. Lencsék vagy tükrök segítségével fókuszálhatjuk a sugárzást, azaz megnövelhetjük azt az irányintervallumot (a tér egy adott pontjában), amelynek mentén sugarak terjednek. Ezzel megnövelhetjük a sugárzás átlagos hőmérsékletét ebben a pontban; ez a hőmérséklet azonban — mint ez a fent mondottakból következik — sohasem lehet magasabb, mint a sugárzást kibocsátó test hőmérséklete.

²⁴ A geometriai optika határesetében beszélhetünk a foton koordinátáiról.

VI. FEJEZET

SZILÁRD TESTEK

64. §. Szilárd testek alacsony hőmérsékleten

A statisztikus módszerek eredményesen alkalmazhatók a szilárd testek termodinamikai mennyiségeinek meghatározására is. E testeknek jellegzetes tulajdonsága, hogy atomjaik meghatározott egyensúlyi helyzet — a kristályrács pontjai — körül csak kis rezgéseket végeznek. A rácspontok elhelyezkedése termikus egyensúlyban kitüntetett, különbözik minden más lehetséges elrendeződéstől, és ezért szabályos*. Más szóval, termikus egyensúlyban a szilárd testek *kristályos szerkezetűek*.

A klasszikus mechanika szerint abszolút nulla fokon az atomok mozdulatlanok, kölcsönhatásuk potenciális energiája pedig egyensúlyban minimális. Ezért elegendően alacsony hőmérsékleten az atomok minden esetben csak kis rezgéseket végezhetnek, azaz minden test szilárd. A valóságban azonban a kvantumhatások következtében előfordulhatnak kivételek a fenti szabály alól. Ilyen a folyékony hélium, az egyetlen anyag, amely abszolút nulla fokon cseppfolyós marad (nem túl nagy nyomáson); minden más anyag jóval a kvantumhatások jelentőssé válása előtt megfagy.¹

Egy test akkor lehet szilárd, ha hőmérséklete minden esetben kicsi az atomok kölcsönhatási energiájához képest (magasabb hőmérsékleteken gyakorlatilag minden szilárd test megolvad vagy felbomlik). Ezzel kapcsolatos az a tény is, hogy a szilárd testek atomjainak egyensúlyi helyzetük körüli rezgései mindig kicsik.

A kristályok mellett a természetben *amorf* szilárd testek is léteznek, amelyekben a atomok rendezetlenül elhelyezkedő pontok körül rezegnek. Termodinamikai szempontból ezek a testek metastabilak, és idővel kristályosodniuk kellene. A relaxációs idők azonban valójában olyan nagyok, hogy ezek a testek gyakorlatilag korlátlanul hosszú ideig megmaradnak amorf állapotban. A most következő számítások egy-

* A rácspontok szabálytalan elrendeződése esetén ugyanis egy makroszkopikus (határesetben végtelen nagy) szilárd test kicsiny, de makroszkopikus részeiben termodinamikai egyensúlyban a rácspontok végtelen sokféle különböző elrendeződése valósulna meg. (*A fordító.*)

¹ A kvantummechanikai hatások akkor válnak jelentőssé, ha az atomok termikus mozgásának megfelelő de Broglie-hullámhossz már összemérhető az atomok közötti távolságokkal. Folyékony héliumban ez 2–3 K-nél következik be.

formán vonatkoznak az amorf és a kristályos testekre. Különbség csak abban van, hogy az amorf testek esetében nem alkalmazhatjuk a Nernst-tételt (mivel ezek nincsenek egyensúlyban), és $T \rightarrow 0$ esetén entrópiájuk nullától különböző értékhez tart. Ezért amorf testekre az entrópia később levezetendő (64,7) kifejezéséhez hozzá kellene adnunk valamilyen S_0 állandót (a szabad energiához pedig a megfelelő $-TS_0$ tagot); ez a tag, amely például a test fajhőjét nem befolyásolja, nem túl lényeges, és a továbbiakban elhagyjuk.

A $T \rightarrow 0$ esetén nem eltűnő maradékentrópiát a kristályos testek esetében is megfigyelhetjük a kristályok *rendeződésével* kapcsolatban. Ha a kristályrács azon helyeinek a száma, amelyet egy adott típusú atom elfoglalhat, megegyezik az ilyen atomok számával, akkor minden rácspontban egyetlen atom lesz; más szóval, 1 annak a valószínűsége, hogy valamilyen rácspont közelében egy adott típusú atomot találjunk. Az ilyen kristályokat *teljesen rendezetteknek* nevezzük. Vannak azonban kristályok, amelyekben az atomok nemcsak a „saját” helyükön lehetnek (vagyis azokon a helyeken, amelyeket a teljes rendeződéskor foglalnak el), hanem valamilyen „idegen” helyeken is. Ebben az esetben azon rácspontok száma, amelyekben egy adott fajtájú atom elhelyezkedhet, nagyobb, mint az ilyen atomok száma, és nyilvánvaló, hogy annak a valószínűsége, hogy akár a régi, akár az új rácspontok valamelyikében egy adott fajtájú atomot találunk, 1-nél kisebb.

Így például a szilárd szénmonoxid olyan molekulakristály, amelyben a CO-molekula két, ellentétes irányban állhat, melyeket a C- és O-atomok felcserélésével kaphatunk meg egymásból; a C- (vagy O-) atomok lehetséges helyeinek a száma ebben az esetben ezen atomok számának a kétszerese.

A teljes termodinamikai egyensúly állapotában, abszolút nulla hőmérsékleten, minden kristálynak teljesen rendezettnek kell lennie, és minden atom szükségképpen teljesen meghatározott helyet foglal el.² A rács szerkezetét megváltoztató folyamatok lassúsága következtében azonban — különösen az alacsony hőmérsékleteken — a magas hőmérsékleten nem teljesen rendezett kristály valójában nagyon alacsony hőmérsékleteken is ilyen maradhat. A rendezetlenségnek ez a „befagyása” vezet az állandó maradéktag megjelenésére a kristály entrópiájában. Így a CO-kristály fenti példájában, ha a CO-molekulák egyenlő valószínűséggel állhatnak mindkét irányban, a maradékentrópia $S_0 = \ln 2$.

² Szigorúan véve ez az állítás is csak akkor érvényes, ha a kvantummechanikai hatásokat elhanyagoljuk. Ezek akkor válnak jelentőssé ($T = 0$), ha a rácsban az atomok zérusponti rezgéseinek amplitúdója az atomok közötti távolsággal összemérhető. Egy ilyen „kvantumkristályban” elvileg lehetséges olyan helyzet, amikor alapállapotban (a $T = 0$ mellett) a rácspontok száma meghaladja az atomok számát. Így a rácsban „zérusponti” hibák (szabad vakanciák) vannak, ezek azonban nem lokalizálódnak valamilyen meghatározott rácspontokban (ahogy ez egy „klasszikus” kristályban lenne), hanem a rács kollektív tulajdonságai, nem sértve annak szigorú periodicitását. Lásd: *A. F. Andreev, I. M. Lifsic, ZSETF 56, 2057 (1969).*

Legyen N az elemi cellák száma a kristályban, ν az egy cellában levő atomok száma. Ekkor az atomok teljes száma $N\nu$. A szabadsági fokok $3N\nu$ teljes számából három a test egészének haladó mozgását és további három az egész test forgását írja le. Ezért a rezgési szabadsági fokok száma $3N\nu - 6$; mivel azonban $3N\nu$ hatalmas szám, a 6-ot természetesen elhanyagolhatjuk, és a rezgési szabadsági fokok számát egyszerűen $3N\nu$ -nek vehetjük.

Hangsúlyozzuk, hogy a szilárd testek vizsgálatában egyáltalán nem vesszük figyelembe az atomok „belső” (elektronszerkezeti) szabadsági fokait. Ezért, ha ezek a szabadsági fokok lényegesek (ami például a fémek esetében lehetséges), akkor a most levezetésre kerülő képletek a szilárd test termodinamikai mennyiségeinek csak azon (úgynevezett *rácsdinamikai*) részére vonatkoznak, amely az atomok rezgéseivel kapcsolatos. E termodinamikai mennyiségek teljes értékét úgy kaphatnánk meg, hogy a rácsdinamikai részhez hozzáadjuk az elektronszerkezeti részt is.

Mechanikai szempontból egy $3N\nu$ rezgési szabadsági fokú rendszer $3N\nu$ független oszcillátor összességének tekinthető, amelyek mindegyike egy különálló normálrezgésnek felel meg. Az 1 rezgési szabadsági fokú termodinamikai mennyiségeket már a 49. §-ban kiszámítottuk. E képletek alapján közvetlenül felírhatjuk a szilárd test szabad energiáját az

$$F = N\varepsilon_0 + T \sum_{\alpha} \ln(1 - e^{-\hbar\omega_{\alpha}/T}) \quad (64,1)$$

alakban.³ Az összegezést valamennyi $3N\nu$ darab α indexű normálrezgésre el kell végezni.⁴ A rezgések szerinti összeghez hozzá kell adnunk az $N\varepsilon_0$ tagot, amely a test egyensúlyi helyzetben levő atomjainak energiáját jelenti (pontosabban az energiát a „rezgések nélküli” állapotban); ez a tag függ a sűrűségtől, de nem függ a test hőmérsékletétől: $\varepsilon_0 = \varepsilon_0(N/V)$.

Vizsgáljuk most meg az alacsony hőmérsékletek határesetét. Kis T esetén az α szerinti összegben csak a kis frekvenciájú tagok lényegesek: $\hbar\omega_{\alpha} \sim T$. De a kis frekvenciájú rezgések egyszerűen a szokásos *hanghullámok*. A hanghullámok hullámhossza és frekvenciája között fennáll a $\lambda \sim u/\omega$ összefüggés, ahol u a hangsebesség. A hanghullámokban a hullámhossz nagy az a rácsállandóhoz képest ($\lambda \gg a$); ez azt jelenti, hogy $\omega \ll u/a$. Más szóval a

$$T \ll \frac{\hbar u}{a} \quad (64,2)$$

hőmérsékleteken a rezgéseket hanghullámoknak tekinthetjük.

³ A rezgések kvantálását egy szilárd test termodinamikai mennyiségeinek kiszámítására először Einstein alkalmazta (1907).

⁴ E képlet integrál-előállítását lásd (71,7)-ben.

Tételezzük fel, hogy a test izotrop (amorf szilárd test). Mint ismeretes (I. VII. 22. §), izotrop szilárd testben longitudinális hanghullámok (amelyek sebességét u_l -el jelöljük) és két független polarizációs irányú transzverzális hullámok (azonos u_t terjedési sebességgel) terjedhetnek. Ezeknek a hullámoknak a frekvenciája egyenesen arányos a \mathbf{k} hullámvektor abszolút értékével: $\omega = u_l k$ vagy $\omega = u_t k$.

A hanghullámok spektrumában az olyan, adott polarizációjú, sajátrezgések száma, amelyek hullámvektorának abszolút értéke a dk tartományba esik:

$$V \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3},$$

ahol V a test térfogata. A három független polarizációs irány körül az egyikre a $\mathbf{k} = \omega/u_l$ és a másik kettőre a $\mathbf{k} = \omega/u_t$ összefüggéseket feltételezve, azt kapjuk, hogy a $d\omega$ frekvenciatartományban levő rezgések száma összesen:

$$V \frac{\omega^2 d\omega}{2\pi^2} \left(\frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3} \right). \quad (64,3)$$

Vezessünk be valamilyen \bar{u} átlagos hangsebességet a

$$\frac{3}{\bar{u}^3} = \frac{2}{u_t^3} + \frac{1}{u_l^3}$$

definíció szerint. Ekkor a (64,3) kifejezést a

$$V \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 \bar{u}^3} \quad (64,4)$$

alakba írhatjuk. Ilyen alakban ez az összefüggés nemcsak izotrop testekre, hanem kristályokra is alkalmazható, ahol most $\bar{u} = \bar{u}(V/N)$ a kristályban terjedő hang sebességének meghatározott módon átlagolt értékét jelenti. Az átlagolás módjának a meghatározásához meg kell oldanunk egy adott szimmetriájú kristályban terjedő hanghullámok rugalmasságtani egyenleteit.⁵

A (64,4) kifejezés felhasználásával (64,1)-ben térjünk át az összegezésről integrálásra, és így az

$$F = N\varepsilon_0 + T \frac{3V}{2\pi^2 \bar{u}^3} \int_0^{\infty} \ln(1 - e^{-\hbar\omega/T}) \omega^2 d\omega \quad (64,5)$$

⁵ Emlékeztetünk arra, hogy anizotrop közegben a hanghullámok spektrumának általában három különböző ága van, amelyekben a terjedési sebesség az irány függvénye (I. VII. 23. §).

kifejezést kapjuk (az integrál gyors konvergenciája következtében kis T -nél az integrálást a 0 és ∞ határok között végezhetjük el). Ez a kifejezés (az $N\varepsilon_0$ tagtól eltekintve) a hőmérsékleti sugárzás (63,10) szabad energiájától csak a $3/2$ szorzóban és abban különbözik, hogy itt a c fénysebesség helyett az \bar{u} hangsebesség szerepel. Ez az analógia itt teljesen magától értetődő. Valóban, a hangrezgések frekvenciáját és hullámvektorukat ugyanolyan lineáris összefüggés kapcsolja össze, mint a fotonokét. A hangoscillátorok rendszerének $\sum v_\alpha \hbar \omega_\alpha$ energiájában szereplő v_α egész számokat úgy tekinthetjük, mint a különböző $\varepsilon_\alpha = \hbar \omega_\alpha$ energiájú kvantumállapotok betöltési számaát; ezek a számok tetszőleges értékeket vehetnek fel (úgy, mint a Bose-statisztikában). A $3/2$ szorzó megjelenése (64,5)-ben azzal kapcsolatos, hogy a hangrezgések lehetséges polarizációs irányainak száma három, a fotonoké pedig kettő.

További számítások nélkül felhasználhatjuk tehát a 63. §-ban a hőmérsékleti sugárzás szabad energiájára kapott (63,11) kifejezést, ha c -t \bar{u} -sal helyettesítjük, és $3/2$ -del szorzunk. Egy szilárd test szabad energiája tehát

$$F = N\varepsilon_0 - V \frac{\pi^2 T^4}{30(\hbar\bar{u})^3}. \quad (64,6)$$

A test entrópiája:

$$S = V \frac{2\pi^2 T^3}{15(\hbar\bar{u})^3}, \quad (64,7)$$

energiája:

$$E = N\varepsilon_0 + V \frac{\pi^2 T^4}{10(\hbar\bar{u})^3}, \quad (64,8)$$

a fajhő pedig

$$C = \frac{2\pi^2}{5(\hbar\bar{u})^3} T^3 V. \quad (64,9)$$

Így a szilárd test fajhője alacsony hőmérsékleten a hőmérséklet köbével arányos (*P. Debye*, 1912).⁶ A fajhőt egyszerűen C -vel jelöltük (nem téve különbséget C_p és C_v között), mivel alacsony hőmérsékleten a $C_p - C_v$ különbség T magasabb hatványával arányos (és így kisebb nagyságrendű) mint maga a fajhő (l. 23. §; az adott esetben $S \propto T^3$, és ezért $C_p - C_v \propto T^7$).

Egyszerű kristályszerkezetű szilárd testekben (elemek és egyszerű vegyületek) a fajhő néhányszor tíz K alatt kezdi követni a T^3 -ös törvényt. Bonyolultabb rácsszerkezetű testek esetén viszont e törvény teljesülését csak lényegesen alacsonyabb hőmérsékleteken várhatjuk.

⁶ Ne felejtsük el, hogy ha „elektronszerkezeti szabadsági fokok” vannak jelen, akkor ezek a képletek a termodinamikai mennyiségeknek csak a rácsrezgésekkel kapcsolatos részét határozzák meg. Azonban még ha van is elektronszerkezeti rész, a fajhőben például csak néhány fokos hőmérsékleteken mutatkozik meg.

65. §. Szilárd testek magas hőmérsékleten

Most áttérünk az ellenkező határeset, a magas hőmérsékletek vizsgálatára ($T \gg \hbar u/a$, ahol a a rácsállandó). Ebben az esetben felírhatjuk, hogy

$$1 - e^{-\hbar\omega_\alpha/T} \approx \frac{\hbar\omega_\alpha}{T},$$

és a (64,1) képlet az

$$F = N\varepsilon_0 + T \sum_\alpha \ln \frac{\hbar\omega_\alpha}{T} \quad (65,1)$$

alakot ölti. Az α szerinti összeg $3N\nu$ számú tagot tartalmaz; vezessük be a frekvenciák $\bar{\omega}$ „mértani közepét” az

$$\ln \bar{\omega} = \frac{1}{3N\nu} \sum_\alpha \ln \omega_\alpha \quad (65,2)$$

definíció szerint. Ekkor a szilárd test szabad energiájára az

$$F = N\varepsilon_0 - 3N\nu T \ln T + 3N\nu T \ln \hbar\bar{\omega} \quad (65,3)$$

kifejezést kapjuk. Az $\bar{\omega}$ átlagos frekvencia, éppúgy, mint \bar{u} , a sűrűség valamilyen függvénye: $\bar{\omega} = \bar{\omega}(V/N)$.

A test $E = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$ energiája (65,3)-ból:

$$E = N\varepsilon_0 + 3N\nu T. \quad (65,4)$$

A magas hőmérsékletek esete annak felel meg, hogy az atomok rezgéseit klasszikusnak tekintjük; ezért természetes, hogy a (65,4) képlet teljes összhangban van az ekvipartíció-tétellel (44. §): a $3N\nu$ rezgési szabadsági fokok mindegyike T -vel járul hozzá az energiához (az $N\varepsilon_0$ állandótól eltekintve).

A fajhő:

$$C = Nc = 3N\nu, \quad (65,5)$$

ahol $c = 3\nu$ az egy cellára jutó fajhő. A fajhőt újból egyszerűen C -nek írjuk, figyelembe véve, hogy szilárd testeknél a C_p és C_v közti különbség általában jelentéktelen (lásd a 67. § végét).

Elegendően magas hőmérsékleteken tehát a szilárd test fajhője állandó, és csak a testben levő atomok számától függ. Az egyszerű kristályrácsú ($\nu = 1$) különböző

elemek atomi fajhője például azonos, és 3-mal egyenlő; ez az úgynevezett *Dulong–Petit-szabály*. A szokásos hőmérsékleteken ez a szabály sok elemre kielégítő pontossággal teljesül. Magas hőmérsékleten a (65,5) képlet számos egyszerű vegyületre is teljesül; bonyolultabb vegyületeknél azonban a fajhő általában sohasem éri el ezt a határértéket (az anyag megolvadása vagy szétbomlása előbb következik be).

Ha (65,5)-öt (65,3)-ba és (65,4)-be helyettesítjük, akkor a szilárd test szabad energiáját és energiáját az

$$F = N\epsilon_0 - NcT \ln T + NcT \ln \hbar\bar{\omega}, \quad (65,6)$$

$$E = N\epsilon_0 + NcT \quad (65,7)$$

alakba írhatjuk. Az $S = -\partial F/\partial T$ entrópia:

$$S = Nc \ln T - Nc \ln \frac{\hbar\bar{\omega}}{e}. \quad (65,8)$$

A (65,1) összefüggést természetesen közvetlenül a klasszikus statisztikából is levezethetjük, a (31,5) általános képletből kiindulva:

$$F = -T \ln \int' e^{-E(p,q)/T} d\Gamma. \quad (65,9)$$

Szilárd testek esetében (65,9) jobb oldalán a koordináták szerinti integrálás a következő módon végezhető el: feltesszük, hogy az egyes atomok valamelyik meghatározott rácspont közelében tartózkodnak, ezért a koordinátáik szerinti integrálást csak az e pontot körülvevő térfogatra terjesztjük ki; világos, hogy az így definiált integrálási tartomány minden pontja fizikailag különböző mikroállapotnak felel meg, és az integrálban semmilyen szorzót nem kell bevezetni.⁷

Helyettesítsük be (65,9)-be a normálrezgések koordinátáival és impulzusaival kifejezett energiát:

$$E(p, q) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} (p_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2), \quad (65,10)$$

$d\Gamma$ -t pedig írjuk a

$$d\Gamma = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3Nv}} \prod_{\alpha} dp_{\alpha} dq_{\alpha}$$

⁷ Úgy, ahogy ezt gáz esetében tettük, ahol a részecskék koordinátái szerinti integrálást az egész térfogatra kiterjesztettük (lásd a 31.§ végét).

alakba. Ekkor az integrál $3Nv$ darab azonos típusú integrál szorzatára bontható; az integrálás eredménye:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left\{ -\frac{p_{\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2 q_{\alpha}^2}{2T} \right\} dp_{\alpha} dq_{\alpha} = \frac{2\pi T}{\omega_{\alpha}},$$

aminek felhasználásával a (65,1) képletet kapjuk (az integrál gyors konvergenciája következtében dq_{α} szerint $-\infty$ -tól $+\infty$ -ig integrálhatunk).

Elegendően magas hőmérsékleten (ha a szilárd test még nem olvad meg vagy nem bomlik fel) az atomok anharmonikus rezgéseinek hatása jelentőssé válhat. Most megvizsgáljuk, mennyiben befolyásolja az anharmonicitás a test termodinamikai mennyiségeit (a gázokra elvégzett hasonló számítást lásd a 49.§-ban). Ha a rezgések potenciális energiájának q_{α} hatványai szerinti sorfejtésében figyelembe vesszük a négyzetes tagok után következőket is, akkor az energiát az

$$E(p, q) = f_2(p, q) + f_3(q) + f_4(q) + \dots$$

alakba írhatjuk, ahol $f_2(p, q)$ a (65,10) harmonikus kifejezést jelöli (ami q_{α} és p_{α} v áltorzókban kvadratikusan), $f_3(q)$, $f_4(q)$, ... pedig a q_{α} koordináták harmad-, negyed-, ... rendű homogén függvényei. Ha a (65,9) statisztikus integrálban elvégezzük a $q_{\alpha} = q'_{\alpha} \sqrt{T}$, $p_{\alpha} = p'_{\alpha} \sqrt{T}$ helyettesítéseket, akkor a

$$Z = \int' e^{-E(p,q)/T} d\Gamma = T^{3Nv} \int' \exp \{ -f_2(p', q') - \sqrt{T} f_3(q') - T f_4(q') - \dots \} d\Gamma$$

eredményt kapjuk. Látjuk, hogy az integrandus hőmérséklet szerinti sorfejtésében \sqrt{T} -nek minden páratlan kitevős hatványa a koordináták páratlan függvényeivel van megszorozva, melyek a koordináták szerinti integrálás során eltűnnek. Ezért Z -t a $Z = Z_0 + TZ_1 + T^2 Z_2 + \dots$ alakú sor alakjában írhatjuk fel, amely csak a hőmérséklet egész kitevős hatványait tartalmazza. Ha ezt (65,9)-be helyettesítjük, akkor a szabad energiához adódó első járulékra az

$$F_{\text{anh}} = AT^2 \quad (65,11)$$

alakú kifejezést kapjuk, amely a hőmérséklet négyzetével arányos. A fajhőben ez a tag a hőmérséklet első hatványával arányos járulékot jelent.⁸ Hangsúlyozzuk, hogy a sorfejtés, amiről itt beszélünk, lényegében a mindig kicsi T/ϵ_0 hányados, és nem a $T/\hbar\bar{\omega}$ hányados hatványai szerint haladó sor, amely az adott esetben nagy.

⁸ Ez a járulék általában negatív, aminek (65,11)-ben $A > 0$ felel meg.

Feladatok

1. Határozzuk meg azt a maximális munkát, melyet két, egyforma anyagi minőségű (T_1 és T_2 hőmérsékletű) szilárd testből nyerhetünk hőmérsékletük kiegyenlítődéskor.

Megoldás. A 43. § 12. feladatának megoldásához hasonlóan:

$$|R|_{\max} = Nc(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2.$$

2. Határozzuk meg azt a maximális munkát, amelyet akkor kaphatunk, ha egy T hőmérsékletű szilárd testet a külső közeg T_0 hőmérsékletére hűtünk (állandó térfogat mellett).

Megoldás. A (20,3) képlet felhasználásával:

$$|R|_{\max} = Nc(T - T_0) + NcT_0 \ln \frac{T}{T_0}.$$

66. §. A Debye-féle interpolációs formula

Láttuk, hogy mindkét határesetben – alacsony és magas hőmérsékleteken egyaránt – a szilárd test termodinamikai mennyiségei kielégítő pontossággal meghatározhatók. A közbenső hőmérséklet-tartományban azonban ilyen számítás általános alakban nem lehetséges, mivel a (64,1)-ben szereplő frekvencia szerinti összeg lényegesen függ a frekvenciák konkrét eloszlásától az adott test egész rezgési spektrumában.

Ezért az alkalmazások szempontjából fontos olyan interpolációs képlet felállítása, amely mindkét határesetben helyesen adja a termodinamikai mennyiségek pontos értékeit. Az interpolációs képletre vonatkozó feladat természetesen többféleképpen is megoldható. Elvárhatjuk azonban, hogy a célszerűen megalkotott interpolációs képlet legalább minőségileg megfelelően írja le a test viselkedését a két határeset közötti teljes tartományban.

Alacsony hőmérsékleten a szilárd test termodinamikai mennyiségeinek alakját a rezgési spektrum (64,4) frekvenciaeloszlása határozza meg. Magas hőmérsékleteken viszont az lényeges, hogy mind a $3N\nu$ darab rezgés gerjesztett. Ezért a keresett interpolációs képlet felállításakor természetesnek látszik, hogy olyan modellből induljunk ki, amelyben a frekvenciaeloszlás a teljes rezgési spektrumban a (64,4) törvénynek megfelelő (ami valójában csak kis frekvenciákra érvényes), és amelyben az $\omega = 0$ -nál kezdődő spektrumot valamilyen véges $\omega = \omega_m$ frekvenciánál levágjuk. Az ω_m frekvenciát az a feltétel határozza meg, hogy a rezgések teljes száma $3N\nu$ legyen:

$$\frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_m} \omega^2 d\omega = \frac{V\omega_m^3}{2\pi^2 v^3} = 3N\nu,$$

ahonnan

$$\omega_m = \bar{v} \left(\frac{6\pi^2 N\nu}{V} \right)^{1/3}. \quad (66,1)$$

Így a vizsgált modellben a frekvenciák eloszlását, azaz a $d\omega$ tartományba eső rezgések számát a

$$9N\nu \frac{\omega^2 d\omega}{\omega_m^3} \quad (\omega \leq \omega_m) \quad (66,2)$$

képlet adja meg (\bar{v} -t kifejeztük ω_m -mel).

A (64,1) képletben az összegezésről integrálásra áttérve, most már azt kapjuk, hogy

$$F = N\varepsilon_0 + T \frac{9N\nu}{\omega_m^3} \int_0^{\omega_m} \omega^2 \ln(1 - e^{-\hbar\omega/T}) d\omega.$$

Vezessük be a test úgynevezett Debye-hőmérsékletét, amelyet Θ -val jelölünk, és a

$$\Theta = \hbar\omega_m \quad (66,3)$$

egyenlettel definiálunk (Θ természetesen a test sűrűségének a függvénye). Ekkor

$$F = N\varepsilon_0 + 9N\nu T \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} z^2 \ln(1 - e^{-z}) dz. \quad (66,4)$$

Integráljunk parciálisan, és vezessük be a

$$D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1} \quad (66,5)$$

Debye-függvényt, így F -et az

$$F = N\varepsilon_0 + N\nu T \left[3 \ln(1 - e^{-\Theta/T}) - D\left(\frac{\Theta}{T}\right) \right] \quad (66,6)$$

alakba írhatjuk át. Ebből az $E = F - T \partial F / \partial T$ energia:

$$E = N\varepsilon_0 + 3N\nu T D\left(\frac{\Theta}{T}\right), \quad (66,7)$$

és a fajhő:

$$C = 3N\nu \left\{ D\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \frac{\Theta}{T} D'\left(\frac{\Theta}{T}\right) \right\}. \quad (66,8)$$

A 8. ábrán a $C/3N\nu$ mennyiséget ábrázoltuk T/Θ függvényében.

A (66,6)–(66,8) összefüggések éppen a keresett interpolációs képleteket szolgáltatják a szilárd test termodinamikai mennyiségeire (P. Debye, 1912).

Könnyen beláthatjuk, hogy ezek a képletek mindkét határesetben a helyes eredményt adják. A $T \ll \Theta$ esetben (alacsony hőmérsékletek) a Debye-függvény Θ/T argumentuma nagy. A $D(x)$ függvény (66,5) definíciójában szereplő integrál felső határában első közelítésben x -et ∞ -nel helyettesíthetjük; a kapott határozott integrál értéke $\pi^4/15$, és így⁹

$$D(x) \approx \frac{\pi^4}{15x^3} \quad (x \gg 1).$$

Ezt (66,8)-ba helyettesítve, azt kapjuk, hogy

$$C = \frac{12N\nu\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3, \quad (66,9)$$

ami megegyezik (64,9)-cel. Magas hőmérsékleteken ($T \gg \Theta$) viszont a Debye-függvény argumentuma kicsi; $x \ll 1$ esetén első közelítésben $D(x) \approx 1$,¹⁰ és (66,8)-ból $C = 3N\nu$, teljes egyezésben a korábbi (66,5) eredményünkkel.¹¹

Hasznos megjegyezni, miszerint a $D(x)$ függvény tényleges menete azt mutatja, hogy a fajhőre a határesetekben kapott kifejezések alkalmazhatóságának feltételét T -

⁹ Az \int_0^x integrált $\int_0^{\infty} - \int_x^{\infty}$ -nel helyettesítve, és a második integrál integrandusában $(e^x - 1)^{-1}$ mennyiséget e^{-x} hatványai szerint sorba fejtvé, majd tagonként integrálva, azt kapjuk, hogy $x \gg 1$ esetén

$$D(x) = \frac{\pi^4}{15x^3} - 3e^{-x} \left\{ 1 + O\left(\frac{1}{x}\right) \right\}.$$

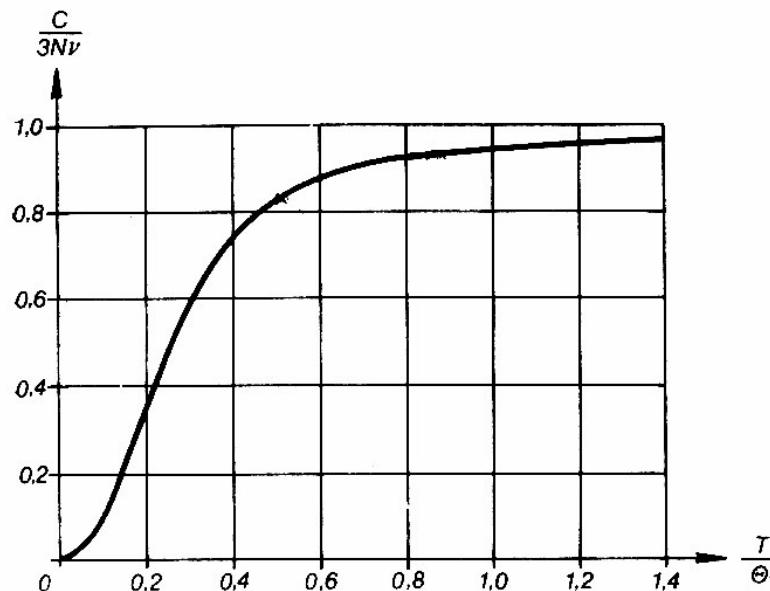
A szövegben közölt érték tehát, exponenciálisan kis tagoktól eltekintve, pontos.

¹⁰ Ha $x \ll 1$, akkor az integrandust közvetlenül x szerint sorba fejtvé, majd tagonként integrálva, azt kapjuk, hogy

$$D(x) = 1 - \frac{3}{8}x + \frac{1}{20}x^2 - \dots$$

¹¹ A sorfejtés következő tagját is figyelembe véve, a fajhőt magas hőmérsékleten a következő kifejezés adja meg:

$$C = 3N\nu \left\{ 1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \right\}.$$



8. ábra

nek $\Theta/4$ -hez viszonyított értéke határozza meg: a fajhőt $T \gg \Theta/4$ -nél állandónak, $T \ll \Theta/4$ -nél pedig T^3 -nel arányosnak tekinthetjük.¹²

A Debye-formula értelmében a fajhő a Θ/T hányadosnak valamilyen univerzális függvénye. Más szóval, e képlet szerint a megfelelő állapotokban levő, vagyis a különböző, de azonos Θ/T -jú testek fajhője egyenlő.

A Debye-formula a fajhő hőmérsékletfüggésének menetére csak az egyszerű kristályszerkezetű testekre – ilyen a legtöbb elem és számos egyszerű vegyület (pl. haloid-sók) – ad jó leírást (amennyire ez egy interpolációs formulától elvárható). Bonyolultabb szerkezetű testekre azonban gyakorlatilag nem alkalmazható; ez teljesen érthető, hiszen az ilyen testek rezgési spektruma nagyon bonyolult.

¹² Példaként közöljük a fajhőadatokból kapott Θ értékeket néhány anyagra: Pb: 90°, Ag: 210°, Al: 400°, KBr: 180°, NaCl: 280°; a gyémántról különösen nagy: ~2000°.

67. §. Szilárd testek hőtágulása

A (64,6) szabad energiában a T^4 -nel arányos tagot alacsony hőmérsékleten az $F_0 = Ne_0(V/N)$ mennyiség mellett kis járuléknak tekinthetjük. Másrészt viszont, a szabad energiához adódó kis járuléknak (adott V és T mellett) egyenlő a Φ termodinamikai potenciál kis járulékával (adott P és T esetén) [l. (15,12)]. Ezért azonnal felírhatjuk, hogy

$$\Phi = \Phi_0(P) - \frac{\pi^2 T^4 V_0(P)}{30(\hbar\bar{u})^3}. \quad (67,1)$$

Itt $\Phi_0(P)$ a termodinamikai potenciál hőmérséklet-független része, $V_0(P)$ a $P = -\partial F_0/\partial V = -Nde_0/dV$ egyenlőség alapján a nyomással kifejezett térfogat, $\bar{u} = \bar{u}(P)$ pedig az átlagos hangsebesség, amelyet ugyanezen összefüggés alapján fejeztünk ki a nyomással. A test térfogatának hőmérsékletfüggését a $V = \partial\Phi/\partial P$ összefüggés határozza meg:

$$V = V_0(P) - \frac{\pi^2 T^4}{30\hbar^3} \frac{d}{dP} \left(\frac{V_0}{\bar{u}^3} \right). \quad (67,2)$$

A hőtágulási együttható:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \frac{2\pi^2 T^3}{15\hbar^3 V_0} \frac{d}{dP} \left(\frac{V_0}{\bar{u}^3} \right). \quad (67,3)$$

Látjuk, hogy alacsony hőmérsékleten ez az együttható a hőmérséklet köbével arányos. Egyébként ez a tény a Nernst-tételből (23.§) és a fajhő T^3 -ös viselkedéséből azonnal látható.

Hasonlóan, magas hőmérsékleten (65,6)-ban a második és a harmadik tagot tekintjük kis korrekciónak az elsőhöz képest (annak feltétele, hogy a test szilárd maradjon, a $T \ll \varepsilon_0$ egyenlőtlenség teljesülése), és így

$$\Phi = \Phi_0(P) - NcT \ln T + NcT \ln \hbar\bar{\omega}(P). \quad (67,4)$$

Ebből

$$V = V_0(P) + \frac{NcT}{\bar{\omega}} \frac{d\bar{\omega}}{dP}. \quad (67,5)$$

A hőtágulási együttható:

$$\alpha = \frac{Nc}{V_0\bar{\omega}} \frac{d\bar{\omega}}{dP}, \quad (67,6)$$

amely most nem függ a hőmérséklettől.

A nyomás növelésével a szilárd testben az atomok közelebb kerülnek egymáshoz, rezgéseik amplitúdója (az energia ugyanazon értékénél) csökken; más szóval, a frekvencia megnő. Ezért $d\bar{\omega}/dP > 0$, úgyhogy α is nagyobb nullánál, vagyis a szilárd test a hőmérséklet növelésekor kitér. Hasonló módon megmutatható, hogy a (67,3) képletben előforduló α együttható is pozitív.

Végül felhasználjuk a megfelelő állapotoknak az előző szakasz végén említett törvényét. Az az állítás, hogy a fajhő csak a T/Θ hányados függvénye, ekvivalens például azzal, hogy a termodinamikai potenciál

$$\Phi = \Phi_0(P) + \Theta f\left(\frac{T}{\Theta}\right) \quad (67,7)$$

alakú függvény. Ekkor a térfogat:

$$V = V_0(P) + \frac{d\Theta}{dP} \left(f - \frac{T}{\Theta} f' \right),$$

a hőtágulási együttható pedig

$$\alpha = - \frac{T}{V_0\Theta^2} \frac{d\Theta}{dP} f''.$$

Hasonló módon kapjuk a $W = \Phi - T\partial\Phi/\partial T$ entalpiát és a $C = \partial W/\partial T$ fajhőt:

$$C = - \frac{T}{\Theta} f''.$$

A (C -re és α -ra vonatkozó) két kifejezést összehasonlítva, a következő összefüggést kapjuk:

$$\frac{\alpha}{C} = \frac{1}{\Theta V_0(P)} \frac{d\Theta}{dP}. \quad (67,8)$$

Így a megfelelő állapotok törvénye alkalmazhatóságának határain belül a szilárd test hőtágulási együtthatójának és fajhőjének a hányadosa nem függ a hőmérséklettől (*Grüneisen-szabály*).

Korábban megmutattuk, hogy a szilárd testekben a C_p és C_v fajhők közötti különbség jelentéktelen. Az alacsony hőmérsékletek tartományában ez a Nernst-tétel általános következménye, ezért minden testre érvényes. A magas hőmérsékletek esetében

a (16,9) termodinamikai összefüggés felhasználásával

$$C_p - C_v = -T\alpha^2 V_0^2 \left| \frac{dV_0}{dP} \right|$$

adódik, ahol $\alpha = \alpha(P)$ a (67,6) hőtágulási együttható. Látjuk, hogy a $C_p - C_v$ különbség T -vel arányos; ez lényegében azt jelenti, hogy ennek a különbségnek a T/ε_0 hatványai szerinti sora az elsőrendű taggal kezdődik, magának a fajhőnek a sora viszont a nulladrendű (állandó) taggal. Ebből következik, hogy szilárd testekben magas hőmérsékleten is fennáll a $C_p - C_v \ll C$ egyenlőtlenség.

68. §. Erősen anizotrop kristályok

A 66. § végén megemlítettük, hogy a Debye-képlet bonyolult szerkezetű kristályokra gyakorlatilag nem alkalmazható. Ez vonatkozik többek között az erősen anizotrop „réteges” és „láncokból” álló kristályszerkezetekre. Az elsőt úgy írhatjuk le, mint egy atomok párhuzamos rétegeiből álló szerkezetet, amelyben az atomok kölcsönhatási energiája a rétegen belül nagy a szomszédos rétegek közötti kötési energiához képest. Hasonló módon a láncokból álló szerkezetet az atomoknak egymáshoz viszonylag gyengén kötődő párhuzamos láncai építik fel. Az ilyen kristályok hangrezgéseinek spektrumát nem egy, hanem több Debye-hőmérséklet jellemzi, amelyek különböző nagyságrendűek. A fajhő T^3 -ös törvénye ebben az esetben csak a legkisebb Debye-hőmérséklethez képest is kis hőmérsékleteken áll fenn; a közbelső hőmérséklet-tartományokban viszont új határtörvények lépnek fel (I. M. Lifsic, 1952).

Kezdjük a réteges szerkezetek esetével. Egy ilyen rács a rétegek síkjában (xy sík) történő atomrezgésekkel szemben a „legkeményebb”; ehhez képest a rács ellenállása az összes réteg egymáshoz viszonyított rezgéseivel szemben nagyon kicsi. Ezek a tulajdonságok szabják meg a frekvenciák hullámvektor-függésének (diszperziós törvény) jellegét a hanghullám-spektrum három ágában, amelyek a következő képletekkel fejezhetők ki (a képleteket itt hexagonális szimmetriájú kristályra írtuk fel):

$$\begin{aligned} \omega_1^2 &= U_1^2 \kappa^2 + u_3^2 k_z^2, & \omega_2^2 &= U_2^2 \kappa^2 + u_3^2 k_z^2, \\ \omega_3^2 &= u_3^2 \kappa^2 + u_4^2 k_z^2 & (\kappa^2 &= k_x^2 + k_y^2), \end{aligned} \quad (68,1)$$

ahol $U_1, U_2 \gg u_3, u_4$. Itt U_1, U_2 az atomok rétegeken belüli rezgéseinek terjedési sebessége, u_3 a rétegek egymáshoz viszonyított párhuzamos eltolódásával kapcsola-

tos rezgéseinek terjedési sebessége (az ω_1 és ω_2 ágakban), u_4 a rétegek közötti távolság változásával kapcsolatos rezgések terjedési sebessége.¹³

A (68,1) kifejezések azonban még nem elegendőek a kristály termikus tulajdonságainak vizsgálatához. Ezek a kifejezések valójában csak az $\omega^2(\mathbf{k})$ függvény hullámvektor szerinti sorának első tagját adják. Tekintettel arra, hogy e sorok négyzetes tagjainak együtthatói bizonyos esetekben „anomálisan” kicsik, lényeges szerepet kapnak a következő, negyedrendű tagok is.¹⁴ Ezek alakjának a meghatározása érdekében megjegyezzük, hogy a rétegek közötti kapcsolat teljes elhanyagolása esetén a hullámok diszperziós törvényei a következő alakúak lennének:

$$\omega_1^2 = U_1^2 \kappa^2, \quad \omega_2^2 = U_2^2 \kappa^2, \quad \omega_3^2 = \gamma^2 \kappa^4. \quad (68,2)$$

Az ω_1 és ω_2 frekvenciák longitudinális rezgéseknek felelnek meg a réteg síkjában, az ω_3 frekvencia pedig transzverzális rezgéseknek, amelyek ebben az esetben a rétegek görbületi hullámjai (a réteget szabad, vékony rugalmas lemezek tekintjük; I. VII. 25. §). Ezért, ha a negyedrendű tagokban elhanyagoljuk azokat a kis járulékokat, amelyek a rétegek közötti csatolástól függenek, a hullámok diszperziós törvényeit végül a következő alakba írhatjuk:

$$\omega_{1,2}^2 = U_{1,2}^2 \kappa^2 + u_3^2 k_z^2, \quad \omega_3^2 = u_3^2 \kappa^2 + u_4^2 k_z^2 + \gamma^2 \kappa^4. \quad (68,3)$$

Tegyük fel, hogy $U_1 \sim U_2, u_3 \sim u_4$, és vezessük be az u/U kis hányadosra az η jelölést, amely a rétegek közötti kötési energiának, és az egy rétegen belül levő atomok közötti kötési energiának a viszonyára jellemző mennyiség. Vezessük be a Debye-hőmérsékletet is (pontosabban a Debye-hőmérsékletek közül a legnagyobbat) a $\Theta = \hbar\omega_m$ definícióval, ahol $\omega_m \sim U/a$ a „kemény” rezgések határfrekvenciája (a a rácsállandó); a „lágú” rezgések határfrekvenciája pedig ω_m -nek η -szorosa (tehát kicsi ω_m -hez képest). Végül természetes feltételezés, hogy a görbületi hullámok határ-

¹³ Annak a feltevésnek, hogy a kristály hexagonális szimmetriájú, nincs elvi jelentősége, és csak azért tettük, hogy a (68,1) képletek meghatározott alakúak legyenek. Az U_1, \dots, u_4 sebességeket ekkor a kristály λ_{ijklm} rugalmas állandóival a következő módon fejezhetjük ki:

$$U_1^2 = \lambda_{xyxy}/\rho, \quad U_2^2 = \lambda_{zzzz}/\rho, \quad u_3^2 = \lambda_{zzzz}/\rho, \quad u_4^2 = \lambda_{zzzz}/\rho,$$

ahol ρ a sűrűség (ezeket a képleteket a VII. 23. §-ának feladataiban kapott kifejezésekből határozhatjuk meg, ha ezeket sorba fejtjük a λ_{zzzz} és λ_{zzzz} állandók hatványai szerint, amelyek egy réteges kristálynál kicsik a λ_{zzzz} és λ_{xyxy} állandókhöz képest). A rezgéseknek a szövegben említett természete a λ_{ijklm} tenzor egyes komponenseinek értelmezéséből látható.

¹⁴ A hullámok diszperziós törvényét meghatározó egyenlet ω^2 -re vonatkozó algebrai egyenlet (lásd a következő szakaszt). Ezért k_x, k_y, k_z hatványai szerint éppen az $\omega^2(\mathbf{k})$ függvény fejthető regulárisan sorba. Ez a függvény páros (I. 69. §), ezért a sorfejtés csak páros kitevőjű tagokat tartalmaz.

frekvenciája ugyanolyan vagy kisebb nagyságrendű, mint ω_m ; legyen $\sim \omega_m$.¹⁵ Ilyen feltételek mellett meghatározhatjuk a kristály fajhője hőmérsékletfüggésének jellegét $T < \Theta$ esetén.¹⁶

A hangrezgések járulékának figyelembevételével a test szabad energiáját az

$$F = N\varepsilon_0 + T \sum_{\alpha=1}^3 \int \ln(1 - e^{-\hbar\omega_{\alpha}/T}) \frac{V dk_x dk_y dk_z}{(2\pi)^3} \quad (68,4)$$

összefüggés határozza meg, ahol az összegezést a spektrum három ágára, az integrálást pedig a hullámvektor változásának teljes tartományára kell elvégezni.¹⁷

Ha $T \gg \eta\Theta$, akkor elhanyagolhatjuk a rétegek közötti csatolást, és így használhatjuk a (68,2) spektrumot. A szabad energiához a legnagyobb járulékot az ω_3 „görbületi” ág adja. Ha $T \ll \Theta$, a konvergencia gyors, ezért a $dk_x dk_y$ szerinti integrálást $-\infty$ -tól $+\infty$ -ig kiterjeszthetjük. Áttérve a $2\pi\kappa d\kappa$ szerinti integrálásra, egyszerű behelyettesítéssel azt kapjuk; hogy

$$\int_0^{\infty} \ln(1 - e^{-\hbar\gamma\kappa^2/T}) 2\pi\kappa d\kappa = \frac{\pi T}{\hbar\gamma} \int_0^{\infty} \ln(1 - e^{-x}) dx.$$

A ($|k_x| \leq k_{z\max} \sim 1/a$ tartományra vonatkozó) dk_z szerinti integrálásból a hőmérséklettől független $\sim 1/a$ szorzót kapunk. Végül az adódik, hogy a szabad energia hőmérsékletfüggő része T^2 -nel arányos, és a fajhő ennek megfelelően:

$$C \propto T, \quad \text{ha } \eta\Theta \ll T \ll \Theta. \quad (68,5)$$

A $T \ll \eta\Theta$ esetben a (68,4) integrálokban az $\omega_{\alpha}(\mathbf{k})$ frekvenciákra a (68,3) kifejezéseket kell használni, a \mathbf{k} vektor komponensei szerinti integrálokat pedig minden esetben kiterjeszthetjük $-\infty$ -tól $+\infty$ -ig. Így megkapjuk a szabad energia hőmérsékletfüggő részét, ami elég bonyolult, de két határesetben viszonylag egyszerűen tárgyalható. Ha $T \gg \eta^2\Theta$, akkor a fő járulék ismét az ω_3 ágból származik, amelyben elhagyhatjuk a κ^2 -es tagot, azaz

$$\omega_3^2 = u_3^2 k_z^2 + \gamma^2 \kappa^4.$$

¹⁵ Más szóval, feltételezzük, hogy $\gamma \sim \omega_m a^2 \sim Ua$. Hangsúlyozzuk, hogy a rétegek „keresztirányú keménységével” kapcsolatos γ együttható nem fejezhető ki csupán az egyes λ_{ikm} rugalmas állandók segítségével.

¹⁶ A $T \gg \Theta$ magas hőmérsékletek pedig a klasszikus tartományt képezik, amelyben a fajhő állandó: $C = \text{const}$.

¹⁷ Ez a tartomány a reciprokrács egy cellája; lásd a (71,7) képletet.

A $\kappa d\kappa$ szerinti integrálban itt valójában a $\hbar\gamma\kappa^2 \sim T$ értékek játszanak meghatározó szerepet, ekkor pedig $\hbar u\kappa \sim \hbar u(T/\hbar\gamma)^{1/2} \sim T(\eta^2\Theta/T)^{1/2} \ll T$. Ebben az esetben

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar}{T} \sqrt{u_3^2 k_z^2 + \gamma^2 \kappa^4} \right) \right] 2\pi\kappa d\kappa dk_z = \text{const} \frac{T^2}{u_3\gamma},$$

és ennek eredményeként a fajhő

$$C \propto T^2, \quad \text{ha } \eta^2\Theta \ll T \ll \eta\Theta. \quad (68,6)$$

Végül $T \ll \eta^2\Theta$ esetén ugyanígy meggyőződhetünk arról, hogy (68,3)-ban elhagyhatjuk a κ^4 -es tagot, és így a hanghullámok (68,1) spektrumát kapjuk vissza, amelyben ω a k mennyiség lineáris függvénye, és a fajhőre a Debye-törvényt kapjuk:

$$C \propto T^3, \quad \text{ha } T \ll \eta^2\Theta. \quad (68,7)$$

Hasonló módon vizsgálhatjuk a láncszerkezetű kristályokat (a z tengelyt a láncok irányában vesszük fel). Ebben az esetben a hanghullámok három ágában a diszperziós törvények a következő alakúak:

$$\omega_{1,2}^2 = u_{1,2}^2 \kappa^2 + u_3^2 k_z^2 + \gamma^2 \kappa^4, \quad \omega_3^2 = u_3^2 \kappa^2 + U_4^2 k_z^2, \quad (68,8)$$

ahol most $u_1, u_2, u_3 \ll U_4$.¹⁸ Ha elhanyagoljuk a láncok között a kölcsönhatást, akkor a (68,8) törvények

$$\omega_{1,2}^2 = \gamma^2 \kappa^2, \quad \omega_3^2 = U_4^2 k_z^2$$

alakúak lesznek; az ω_3 ág az atomok longitudinális rezgéseinek felel meg a láncon belül, az ω_1 és ω_2 ágak pedig a láncok görbületi hullámainak (a láncokat rugalmas „fonalnak” tekintjük). Ha feltételezzük, hogy $u_1 \sim u_2 \sim u_3$, és ismét bevezetjük az $\eta \sim u/U$ kis paramétert, valamint a $\Theta \sim \hbar U/a$ Debye-hőmérsékletet, akkor a fajhő hőmérsékletfüggésére a felsorolt határesetekben a következő törvényeket kaphatjuk:

$$\begin{aligned} C &\propto T^{1/2}, & \text{ha } \eta\Theta \ll T \ll \Theta, \\ C &\propto T^{5/2}, & \text{ha } \eta^2\Theta \ll T \ll \eta\Theta, \\ C &\propto T^3, & \text{ha } T \ll \eta^2\Theta. \end{aligned} \quad (68,9)$$

¹⁸ A meghatározottság kedvéért itt ismét feltételeztük a hexagonális szimmetriát, ez alkalommal a lánccs irányra körül. Az u_1, \dots, U_4 sebességeket most is a 13. lábjegyzetben közölt képletek segítségével fejezhetjük ki a rugalmas állandókkal, de most a $\lambda_{xxxx}, \lambda_{xyxy}, \lambda_{zzzz}$ állandók kicsik λ_{xxxx} -hez képest.

69. §. Kristályrácsok rezgései

Az előző szakaszokban a szilárd test atomjainak hőmozgását a kristályrács kis normálrezgései összességének tekintettük. Vizsgáljuk most meg részletesebben ezeket a rezgéseket a mechanikus tulajdonságait.

A kristály minden elemi cellájában általában több atom található. Ezért az egyes atomokat úgy azonosítjuk, hogy megadjuk azt az elemi cellát, amelyben az atom van, és az atom cellán belüli indexét. Az elemi cella helyzetét valamelyik csúcsának \mathbf{r}_n helyvektorával adhatjuk meg; ez a vektor az

$$\mathbf{r}_n = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (69,1)$$

értékeket veheti fel, ahol n_1, n_2, n_3 egész számok, $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ pedig a rács elemi eltolásvektorai (az elemi cella élhosszúságai).

A rezgéseknél az atomok elmozdulását jelölje \mathbf{u}_s , ahol s az atomok indexe az elemi cellában ($s = 1, 2, \dots, \nu$; ν a cellában levő atomok száma). Az egyensúlyi helyzetük (a rácspontok) körül kis rezgéseket végző részecskék mechanikai rendszerének tekintett kristályrács Lagrange-függvénye:

$$L = \frac{1}{2} \sum_{ns} m_s \dot{\mathbf{u}}_s^2(\mathbf{n}) - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{n}\mathbf{n}' \\ s s'}} A_{ik}^{ss'}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') u_{si}(\mathbf{n}) u_{s'k}(\mathbf{n}'), \quad (69,2)$$

ahol $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$, m_s az atomok tömege, i, k pedig a vektorok indexei, melyek az x, y, z értékeket vehetik fel (ahol az ismétlődő indexekre szokás szerint összegezni kell). A A együtthatók csak az $\mathbf{n} - \mathbf{n}'$ különbség függvényei, mivel az atomok között ható erők csak a rács celláinak egymáshoz viszonyított helyzetétől függhetnek, de nem függenek ezek abszolút helyzetétől a térben. Ezen együtthatóknak megvan a

$$A_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}) = A_{ki}^{s's}(-\mathbf{n}) \quad (69,3)$$

szimmetriatulajdonságuk, ami a (69,2) függvény alakjából nyilvánvaló.

A (69,2) Lagrange-függvényből adódó mozgásegyenletek:

$$m_s \ddot{\mathbf{u}}_s = - \sum_{\substack{\mathbf{n}' \\ s'}} A_{ik}^{ss'}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') u_{s'k}(\mathbf{n}'). \quad (69,4)$$

Megjegyezzük, hogy a A együtthatók között meghatározott összefüggések állnak fenn, amelyek azt fejezik ki, hogy az egész rács párhuzamos eltolódásokor vagy forgásokor az atomokra semmilyen erők nem hatnak. Párhuzamos eltolódás esetén az össze-

$\mathbf{u}_s(\mathbf{n}) = \text{const}$, és ezért

$$\sum_{\mathbf{n}'} A_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}) = 0. \quad (69,5)$$

Az elforgatásokkal szembeni invarianciából következő összefüggéseket itt nem írjuk fel.

Keressük a (69,4) egyenletek megoldását monokromatikus síkhullámok alakjában:

$$\mathbf{u}_s(\mathbf{n}) = \mathbf{e}_s(\mathbf{k}) \exp [i(\mathbf{k}\mathbf{r}_n - \omega t)]. \quad (69,6)$$

Az \mathbf{e}_s (komplex) amplitúdó csak az s indextől függ, azaz csak az ugyanabban a cellában levő különböző atomokra vesz fel eltérő értékeket, de a többi cella ekvivalens atomjaira ugyanaz. Az \mathbf{e}_s vektorok a rezgések amplitúdójának nagyságát és polarizációjuk irányát egyaránt meghatározzák.

A (69,6) megoldást (69,4)-be helyettesítve,

$$\omega^2 m_s \mathbf{e}_s \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_n) = \sum_{\mathbf{n}'} A_{ik}^{ss'}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') \mathbf{e}_{s'k} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{n'})$$

adódik. Osszuk el az egyenlet mindkét oldalát $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_n)$ -nel, és az \mathbf{n}' szerinti összegezés helyett összegezzünk $\mathbf{n}' - \mathbf{n}$ szerint. Így a

$$\sum_{s'} A_{ik}^{ss'}(\mathbf{k}) \mathbf{e}_{s'k} - \omega^2 m_s \mathbf{e}_s = 0 \quad (69,7)$$

egyenletet kapjuk, ahol bevezettük a

$$A_{ik}^{ss'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{n}} A_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_n) \quad (69,8)$$

jelölést. Az amplitúdókra kapott (69,7) homogén lineáris algebrai egyenletrendszernek akkor vannak nullától különböző megoldásai, ha az egyenletrendszer determinánsa eltűnik:

$$\det | A_{ik}^{ss'}(\mathbf{k}) - \omega^2 m_s \delta_{ik} \delta_{ss'} | = 0. \quad (69,9)$$

Mivel az i, k indexek 3, az s, s' indexek pedig ν számú értéket vehetnek fel, a determináns 3ν -edrendű, azaz (69,9) egy 3ν -edfokú algebrai egyenlet ω^2 -re.

A fenti egyenlet 3ν darab megoldásának mindegyike meghatároz egy ω frekvenciát a \mathbf{k} hullámvektor függvényében; ezt a függvényt a hullámok *diszperziós törvényének*, a függvényt meghatározó (69,9) egyenletet pedig *diszperziós egyenletnek* szokás ne-

vezni. A hullámvektor minden adott értékénél tehát általános esetben a frekvencia 3ν különböző értéket vehet fel. Így a frekvencia a hullámvektor többértékű függvénye, amelynek 3ν darab ága van: $\omega = \omega_\alpha(\mathbf{k})$, ahol α a függvény ágainak indexe.

A (69,8) definícióból és a (69,3) azonosságból következik, hogy

$$A_{ik}^{ss'}(\mathbf{k}) = A_{ki}^{s's}(-\mathbf{k}) = [A_{ki}^{s's}(\mathbf{k})]^*. \quad (69,10)$$

Más szóval, a $A_{ik}^{ss'}(\mathbf{k})$ mennyiségek hermitikus mátrix elemei, a (69,7) egyenletek megoldása pedig matematikai szempontból egy ilyen mátrix sajátértékeinek és a megfelelő sajátvektoroknak a meghatározását jelenti. Az hermitikus mátrixok ismert tulajdonságai szerint a különböző sajátértékeknek megfelelő sajátvektorok kölcsönösen ortogonálisak. Ez az adott esetben azt jelenti, hogy

$$\sum_{s=1}^3 m_s u_s^{(\alpha)} u_s^{(\alpha')*} = 0, \quad \text{ha } \alpha \neq \alpha', \quad (69,11)$$

ahol az elmozdulásvektor (α) indexe azt mutatja, hogy a vektor a rezgési spektrum melyik ágára vonatkozik.¹⁹ A (69,11) egyenletek a spektrum különböző ágaiban a polarizációk ortogonalitási tulajdonságait fejezik ki.

Mivel a mechanikai mozgásegyenletek az időtükrözéssel szemben invariánsak, ezért, ha lehetséges valamilyen (69,6) hullám terjedése, akkor egy ugyanilyen hullám terjedése az ellenkező irányban is lehetséges. De az irány ilyen megváltozása \mathbf{k} előjele megváltoztatásának felel meg. Az $\omega(\mathbf{k})$ függvény tehát páros:

$$\omega(-\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k}). \quad (69,12)$$

A rácsrezgések hullámvektorának a következő fontos tulajdonsága van. A (69,6) kifejezésben a \mathbf{k} vektor csak az $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_n)$ szorzóban lép fel. De ez a szorzó nem változik a

$$\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{b}, \quad \mathbf{b} = p_1 \mathbf{b}_1 + p_2 \mathbf{b}_2 + p_3 \mathbf{b}_3 \quad (69,13)$$

helyettesítéskor, ahol \mathbf{b} a reciprokrács tetszőleges vektora ($\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ a reciprokrács elemi eltolásvektorai; p_1, p_2, p_3 egész számok).²⁰ A rács rezgéseinek hullámvektora tehát fizikailag nincs egyértelműen meghatározva: az egymástól \mathbf{b} -vel különböző \mathbf{k}

¹⁹ Az m_s „súlyfaktor” megjelenése a (69,11) összefüggésekben azzal kapcsolatos, hogy ω_α^2 nem magának a $A_{ik}^{ss'}(\mathbf{k})$ mátrixnak, hanem a $A_{ik}^{ss'}/\sqrt{m_s m_{s'}}$ mátrixnak a sajátértéke, és a megfelelő sajátfüggvények $\sqrt{m_s} u_s^{(\alpha)}$ alakúak.

²⁰ Az itt felhasznált fogalmakat később, a 133. §-ban vizsgáljuk részletesen.

értékek fizikailag ekvivalensek. Az $\omega(\mathbf{k})$ függvény periodikus a reciprokrácsban:

$$\omega(\mathbf{k} + \mathbf{b}) = \omega(\mathbf{k}),$$

és ezért bármelyik ágát elegendő azon \mathbf{k} értékekre vizsgálni, amelyek valamilyen meghatározott véges tartományban, a reciprokrács egy elemi cellájában fekszenek. Ha a koordinátatengelyeket a reciprokrács három elemi eltolásvektorának irányában vesszük fel (ez általános esetben ferdeszögű koordináta-rendszer), akkor például a következő tartományt választhatjuk:

$$-\frac{1}{2} b_i < k_i \leq \frac{1}{2} b_i. \quad (69,14)$$

Amikor \mathbf{k} a fenti tartományba eső értékeken fut végig, az $\omega(\mathbf{k})$ frekvencia a spektrum minden ágában olyan értékeket vesz fel, amelyek valamilyen véges szélességű sávban (zónában) fekszenek. A különböző sávok, természetesen, részben átfedhetik egymást.

A geometria nyelvén azt mondhatjuk, hogy az $\omega = \omega(\mathbf{k})$ funkcionális függés egy négydimenziós hiperfelületet ír le, amelynek különböző „levelei” a függvény különböző ágainak felelnek meg. Előfordulhat, hogy ezek a levelek nem különülnek el teljesen egymástól, azaz átmetszhetik egymást. Az ilyen metszetek lehetséges típusai alapvető módon függenek a kristályrács konkrét szimmetriájától. Ennek a kérdésnek a tanulmányozása csoportelméleti módszerek felhasználásával lehetséges, ahogy ezt később a 136. §-ban kifejtjük.

A rezgési spektrumok 3ν ága között kell lenniük olyanoknak, amelyeknek (a rácsállandóhoz képest) nagy hullámhosszaknál a kristály szokásos rugalmas (azaz hang-) hullámai felelnek meg. A rugalmasságtanból tudjuk (I. VII. 23. §), hogy a folytonos közegnek tekintett kristályban három különböző típusú hullám terjedhet, melyek diszperziós törvényei különbözőek. Mindhárom típusnál ω a \mathbf{k} vektor komponenseinek olyan homogén elsőrendű függvénye, amely $\mathbf{k} = 0$ esetén eltűnik. Tehát az $\omega(\mathbf{k})$ függvény 3ν számú ága között kell lenni három olyanoknak, amelyekben kis \mathbf{k} -ra a diszperziós törvény

$$\omega = kf \left(\frac{\mathbf{k}}{k} \right) \quad (69,15)$$

alakú. A hullámoknak ezt a három típusát *akusztikus* (hang-) hullámoknak nevezzük; ezeket az jellemzi, hogy (kis \mathbf{k} -ra) az egész rács folytonos közegként rezeg. A $\mathbf{k} \rightarrow 0$ határátmenetben ezek a rezgések az egész rács egyszerű eltolódásába mennek át.

A bonyolult szerkezetű rácsokban, amelyek elemi celláknak egynél több atomot tartalmaznak, van még további $3(\nu - 1)$ típusú hullám. A spektrumnak ezekben az

ágaiban a frekvencia nem tűnik el a $\mathbf{k} = 0$ esetben, hanem állandó értékhez tart. Ezeket a rács *optikai rezgéseinek* nevezzük. Ebben az esetben az atomok minden elemi cellában egymáshoz képest mozognak, és a $\mathbf{k} = 0$ határesetben a cella súlypontja nyugalomban marad.²¹

A $3(\nu-1)$ darab optikai rezgés *határfrekvenciája* (a frekvencia $\mathbf{k} = 0$ esetén) nem mind feltétlenül különbözik. A kristály szimmetriájának meghatározott tulajdonságai esetén a spektrum néhány optikai ágának határfrekvenciája megegyezhet, vagy ahogy mondani szokás, *elfajult* lehet (erre a 136. §-ban még visszatérünk).

A nem elfajult határfrekvenciához tartó $\omega(\mathbf{k})$ függvényt $\mathbf{k} = 0$ közelében sorba fejthetjük a \mathbf{k} vektor komponenseinek hatványai szerint. Mivel az $\omega(\mathbf{k})$ függvény páros, egy ilyen sorfejtés csak k_i páros kitevőjű hatványait tartalmazhatja, úgyhogy a sorfejtés első tagjainak alakja:

$$\omega = \omega_0 + \frac{1}{2} \gamma_{ik} k_i k_k, \quad (69,16)$$

ahol ω_0 a határfrekvencia, a γ_{ik} értékek pedig állandók.

Ha viszont néhány ág határfrekvenciája megegyezik, akkor ezekben az ágakban $\omega(\mathbf{k})$ a $\mathbf{k} = 0$ pontban nem írható fel \mathbf{k} hatványsoraként, mert ez a pont elágazási pont. Itt csak azt állíthatjuk, hogy $\mathbf{k} = 0$ közelében az $\omega - \omega_0$ különbség \mathbf{k} komponenseinek vagy első-, vagy másodrendű homogén függvénye (a kristály szimmetriájától függően).

Összefoglalva, még egyszer emlékeztetünk arra, hogy végig az úgynevezett *harmonikus* közelítésben dolgoztunk, vagyis a potenciális energiában csak az atomok elmozdulásainak négyzetes tagjait vettük figyelembe. A különböző (69,6) alakú monokromatikus hullámok csak ebben a közelítésben nem állnak kölcsönhatásban egymással, vagyis terjednek szabadon a rácsban. A következő, az *anharmonikus* tagok figyelembevételével viszont megjelennek különböző bomlási folyamatok, és a hullámok szóródnak egymáson. A kölcsönhatás a hullámok „kötött állapotainak” (a fononoknak; lásd később), a spektrum új ágainak a kialakulásához is vezethet, amelyek a harmonikus közelítésben hiányoznak.

Ezenkívül feltételezzük, hogy a rács tökéletesen periodikus. Felhívjuk a figyelmet arra, hogy a rács tökéletes periodicitása bizonyos mértékben megsérül (még a „szennyezés” és más rácshibák figyelembevétele nélkül is), ha a kristályban az atomok

²¹ Az utóbbi tényt közvetlenül a (69,7) és (69,8) mozgásegyenletekből is láthatjuk. Ha $\mathbf{k} = 0$ akkor ezek

$$\sum_{\mathbf{n}} A_{ik}''(\mathbf{n}) e_{i,\mathbf{k}} = m_s \omega^2 e_{i,\mathbf{k}}$$

alakúak. Az egyenlet mindkét oldalát s szerint összegezve, (69,5) értelmében nullát kapunk a bal oldalon; így tehát $\mathbf{k} = 0$ -nál $\sum_i m_i e_i = 0$.

különböző izotópjai vannak jelen, amelyek rendszertelenül oszlanak el. A periodicitásnak ez a sérülése azonban viszonylag kicsi, ha az izotópok atomsúlyainak relatív különbsége kicsi, vagy ha egy izotópból lényegesen több van a többinél. Ezekben az esetekben a felvázolt kép első közelítésben érvényben marad, a következő közelítésekben pedig a hullámoknak a rács egyenetlenségein történő szóródásával járó különböző típusú folyamatok jelennek meg.²²

70. §. A rezgések állapotsűrűsége

A hullámvektor komponenseinek $d^3k = dk_x dk_y dk_z$ tartományába eső rezgések száma a kristály egységnyi térfogatra vonatkoztatva, $d^3k/(2\pi)^3$. Egy adott rács rezgéseinek spektrumát a rezgések frekvenciák szerinti eloszlás $g(\omega)$ sűrűségfüggvénye jellemzi, amely meghatározza azoknak a rezgéseknek a $g(\omega) d\omega$ számát, melyek frekvenciái az ω és $\omega + d\omega$ közötti adott tartományba esnek. Ez a szám természetesen a spektrum különböző ágaira különböző, de a jelölések egyszerűsítése végett az $\omega(\mathbf{k})$ és $g(\omega)$ függvények α indexét ebben a szakaszban nem írjuk ki.

A $g(\omega) d\omega$ szám $[(2\pi)^3\text{-nel osztva}]$ a \mathbf{k} -térben megadja két, infinitezimálisan közeli, állandó frekvenciájú $\omega(\mathbf{k}) = \text{const}$ felület közötti térfogatot. A \mathbf{k} -tér minden pontjában az $\omega(\mathbf{k})$ függvény gradiense az ezen a ponton átmenő állandó frekvenciájú felület normálisának irányába mutat. Ezért a $d\omega = d\mathbf{k} \nabla_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k})$ kifejezésből nyilvánvaló, hogy két ilyen infinitezimálisan közeli felület közötti távolság (a közöttük levő merőleges metszetben) $d\omega/|\nabla_{\mathbf{k}} \omega|$. Ha ezt a mennyiséget megszorozzuk az állandó frekvenciájú felület $df_{\mathbf{k}}$ felületelemével, és integráljuk az egész felületre (a reciprokrács elemi cellájának határain belül), akkor megkapjuk a \mathbf{k} -térben a keresett térfogatot, $(2\pi)^3\text{-nel osztva}$ pedig a frekvenciák eloszlásának sűrűségét:

$$g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{df_{\mathbf{k}}}{|\nabla_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k})|}. \quad (70,1)$$

Minden sávban [azoknak a frekvenciaértékeknek a tartományában, amelyeket $\omega(\mathbf{k})$ valamelyik ága a reciprokrács egy cellájában levő \mathbf{k} értékeknél felvehet] az $\omega(\mathbf{k})$ függvénynek legalább egy minimuma és egy maximuma van. Ebből következik, hogy

²² A rácshibák jelenléte a rezgési spektrumban is vezet bizonyos változásokra: új frekvenciák jelentkeznek, amelyek a hibák közelében végbemenő „lokális” rezgéseknek felelnek meg. E kérdések részletes vizsgálatát lásd I. M. Lifšic, A. M. Koszevics, Rácshibás kristályok dinamikája, Reports on Progress in Physics, 29, 217, 1966.

ennek a függvénynek nyeregpontjainak is kell lenni.²³ Az említett stacionárius pontok létezése a frekvenciák $g(\omega)$ sűrűségfüggvényének meghatározott, sajátos tulajdonságaira vezet (L. van Hove, 1953).

Valamilyen $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ helyen levő stacionárius pont közelében az $\omega(\mathbf{k}) - \omega_0$ különbséget [ahol $\omega_0 = \omega(\mathbf{k}_0)$] az

$$\omega - \omega_0 = \frac{1}{2} \gamma_{ik} (k_i - k_{0i}) (k_k - k_{0k})$$

alakba írhatjuk. Ha a \mathbf{k} -térben a koordinátatengelyeket a fenti kvadrátikus alak fő-tengelyeinek irányában vesszük fel, akkor azt kapjuk, hogy

$$\omega - \omega_0 = \frac{1}{2} [\gamma_1 (k_x - k_{0x})^2 + \gamma_2 (k_y - k_{0y})^2 + \gamma_3 (k_z - k_{0z})^2], \quad (70,2)$$

ahol $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ a szimmetrikus γ_{ik} tenzor főértékei.

Vizsgáljuk meg először azokat a pontokat, ahol az $\omega(\mathbf{k})$ függvény minimális vagy maximális. Ekkor $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ előjele azonos. Vezessük be k_x, k_y, k_z helyett az új $\kappa_x, \kappa_y, \kappa_z$ változókat a $\kappa_x = \sqrt{|\gamma_1|} (k_x - k_{0x}), \dots$ összefüggéseknek megfelelően. Ekkor

$$\omega - \omega_0 = \pm \frac{1}{2} (\kappa_x^2 + \kappa_y^2 + \kappa_z^2) = \pm \frac{1}{2} \kappa^2. \quad (70,3)$$

Ebben az esetben a κ -térben az állandó frekvenciájú felületek gömbök. Ha (70,1)-ben az integrálást a κ -térben végezzük el, akkor:

$$g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3 \sqrt{\gamma}} \int \frac{d\mathbf{x}}{|\nabla_{\mathbf{x}} \omega(\mathbf{x})|}, \quad \gamma = |\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3|. \quad (70,4)$$

A gömb felületeleme: $d\mathbf{x} = \kappa^2 d\Omega_{\kappa}$, ahol $d\Omega_{\kappa}$ a térszövelem. A (70,3) függvény gradiense pedig: $\nabla_{\mathbf{x}} \omega(\mathbf{x}) = \pm \kappa$. Ezért (70,4)-ben az integrál $4\pi\kappa$ -val egyenlő; κ -t (70,3)-ból az $(\omega - \omega_0)$ különbséggel kifejezve, végül a

$$g(\omega) = \frac{1}{\pi^2 \sqrt{2\gamma}} \sqrt{|\omega - \omega_0|} \quad (70,5)$$

összefüggést kapjuk. Így a rezgések állapotossűrűségének négyzetgyökös szingularitása van; a $dg/d\omega$ derivált $\omega \rightarrow \omega_0$ esetén végtelenhez tart.

²³ Megmutatható (de erre itt nem térünk ki), hogy legalább hat nyeregpont van: a két típus mindegyikéből három, amelyek a későbbi (70,8) képletben a + és - előjelnek felelnek meg.

Felhívjuk azonban a figyelmet arra, hogy általános esetben (ha az $\omega = \omega_0$ érték nem valamely frekvenciasáv szélén, hanem ennek belsejében fekszik) az ω_0 -hoz közel eső ω értékekhez tartozó állandó frekvenciájú felületekhez a $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ pont körüli ellipszoidokon kívül még más felületek is tartozhatnak a \mathbf{k} -tér elemi cellájának más részeiben. Ezért általános esetben a (70,5) kifejezés csak a rezgések állapotossűrűségének „szinguláris” részét adja meg, úgyhogy az $\omega = \omega_0$ pont egyik oldalán (ha maximum, akkor $\omega < \omega_0$, ha minimum, akkor $\omega > \omega_0$ esetében) az állapotossűrűséget helyesen a

$$g(\omega) = g(\omega_0) + \frac{\sqrt{|\omega - \omega_0|}}{\pi^2 \sqrt{2\gamma}} \quad (70,6)$$

alakba, a másik oldalán pedig a $g(\omega) = g(\omega_0)$ alakba írhatjuk.

Megjegyezzük továbbá, hogy a (70,5) képlet természetesen nem vonatkozik az akusztikus rezgések sávja legalsó szélének ($\omega = 0$) a környezetére, ahol a diszperziós törvény (69,15) alakú. Könnyen beláthatjuk, hogy ebben az esetben

$$g(\omega) = \text{const} \cdot \omega^2. \quad (70,7)$$

Vizsgáljuk most meg egy nyeregpont környezetét. Ebben az esetben (70,2)-ben a $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ mennyiségek közül kettő pozitív, egy pedig negatív, vagy fordítva. Így (70,3) helyett most

$$\omega - \omega_0 = \pm \frac{1}{2} (\kappa_x^2 + \kappa_y^2 - \kappa_z^2). \quad (70,8)$$

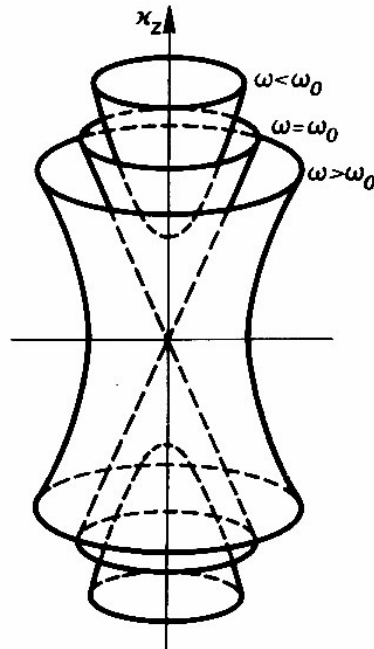
A meghatározottság kedvéért válasszuk a felső előjelet ebben a kifejezésben. Ekkor az állandó frekvenciájú felületek, ha $\omega < \omega_0$, akkor kétköpenyű, ha $\omega > \omega_0$, akkor egyiköpenyű hiperboloidok; az $\omega = \omega_0$ határfelület pedig az aszimptota kúp (9. ábra).

A κ -térbeli integrálást (70,4)-ben most célszerű hengerkoordináták segítségével elvégezni: $\kappa_{\perp}, \kappa_z, \varphi$, ahol $\kappa_{\perp} = \sqrt{\kappa_x^2 + \kappa_y^2}$, φ pedig a polárszög a κ_x, κ_y síkban. A gradiens abszolút értéke: $|\nabla_{\mathbf{x}} \omega| = \kappa$. Az $\omega < \omega_0$ esetben a hiperboloid két köpenyére vett integrál:

$$d\mathbf{x} = \frac{2\pi \kappa_{\perp} \kappa}{|\kappa_z|} d\kappa_{\perp}, \quad g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3 \sqrt{\gamma}} 2 \int_0^K \frac{2\pi \kappa_{\perp} d\kappa_{\perp}}{\sqrt{\kappa_{\perp}^2 + 2(\omega_0 - \omega)}};$$

a K felső határként (amelynek értéke nem lép fel a keresett szingularitás alakjában) κ -nak olyan értékét választhatjuk, amely $\sqrt{\omega_0 - \omega}$ -hoz képest nagy, de ugyanakkor még elég kicsi ahhoz, hogy a (70,8) kifejezés az állandó frekvenciájú felületek alakjára alkalmazható legyen. Eredményül a

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi^2 \sqrt{\gamma}} [K - \sqrt{2(\omega_0 - \omega)}]$$



9. ábra

összefüggést kapjuk. Az $\omega > \omega_0$ esetben hasonló módon a

$$g(\omega) = \frac{2}{(2\pi)^3 \sqrt{\gamma}} \int_{\kappa_{\perp \min}}^{\kappa} \frac{2\pi \kappa_{\perp} d\kappa_{\perp}}{\sqrt{\kappa_{\perp}^2 - 2(\omega - \omega_0)}} = \frac{K}{2\pi^2 \sqrt{\gamma}}$$

kifejezésre jutunk, ahol $\kappa_{\perp \min}^2 = 2(\omega - \omega_0)$. A nyeregpont környezetében tehát a rezgések állapotsűrűségének az alakja

$$g(\omega) = \begin{cases} g(\omega_0) - \frac{\sqrt{|\omega_0 - \omega|}}{\pi^2 \sqrt{2\gamma}}, & \text{ha } \omega < \omega_0, \\ g(\omega_0), & \text{ha } \omega > \omega_0. \end{cases} \quad (70,9)$$

A $g(\omega)$ függvénynek itt is négyzetgyökös szingularitása van.

Olyan nyeregpontra, amelynél (70,8)-ban az alsó előjel érvényes, ugyanezt az eredményt kapjuk, csak az $\omega < \omega_0$ és $\omega > \omega_0$ tartományokat kell felcserélnünk (a négyzetgyökös szingularitás az $\omega > \omega_0$ esetben van).

71. §. A fononok

Térjünk most át a rácsrezgések kvantummechanikai vizsgálatára.

A (69,6) hullámok helyett (amelyekben az atomok elmozdulása minden időpillanatban meghatározott) a kvantumelméletben bevezetjük az úgynevezett *fononokat* mint a rácsban meghatározott energiával, meghatározott irányban terjedő *kvázi részecskéket*. Mivel a kvantummechanikában egy oszcillátor energiája $\hbar\omega$ egész számú többszöröse (ahol ω a klasszikus hullám frekvenciája), az ω frekvenciájú fonon energiája:

$$e = \hbar\omega, \quad (71,1)$$

a fénykvantumok – a fotonok – esetéhez hasonlóan. A \mathbf{k} hullámvektor ugyanakkor meghatározza a fonon \mathbf{p} kváziimpulzusát:

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \quad (71,2)$$

Ez a mennyiség sokban hasonlít a szokásos impulzushoz. Ugyanakkor viszont van egy lényeges különbség közöttük, ami abból adódik, hogy a kváziimpulzus csak egy $\hbar\mathbf{b}$ alakú additív állandó vektor erejéig meghatározott mennyiség: az egymástól $\hbar\mathbf{b}$ mennyiséggel különböző \mathbf{p} értékek fizikailag ekvivalensek.

A fonon sebességét a klasszikus hullámoknak megfelelő *csoportssebesség* határozza meg: $\mathbf{v} = \partial\omega/\partial\mathbf{k}$. Ezt a képletet a

$$\mathbf{v} = \frac{\partial e(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} \quad (71,3)$$

alakba írva, visszakapjuk a részecskék energiája, impulzusa és sebessége közötti szokásos összefüggést.

Minden, amit a 69., 70. §-okban mondtunk a klasszikus rácsrezgések spektrumának tulajdonságairól, teljes egészében átvihető (a terminológia megfelelő megváltoztatásával) a fononok energiaspektrumára, azaz energiájuk kváziimpulzus-függésére. A fononok $e(\mathbf{p})$ energiaspektrumának például 3ν ága van, melyekből három akusztikus ág. A rezgéseknek a 70. §-ban vizsgált állapotsűrűsége most a fononok kvantumállapotai számának sűrűsége lesz.

A harmonikus közelítésben, a hullámok szabad terjedésének a kvantummechanikai leírásban az egymással nem kölcsönható fononok szabad mozgása felel meg. A következő közelítésekben pedig a fononok ütközéseinek különböző típusú folyamatai jelennek meg. Ezek az ütközések alkotják azt a mechanizmust is, amely a fonongázban a termikus egyensúly, azaz a rácsban az egyensúlyi termikus mozgás létrejöttét eredményezi.

Minden ilyen folyamatban teljesülniük kell az energia, valamint a kváziimpulzus megmaradási törvényeinek. A fononok eredő kváziimpulzusának megmaradása azonban csak egy $\hbar\mathbf{b}$ alakú additív állandó vektor erejéig teljesül, hiszen a kváziimpulzus meghatározása nem egyértelmű. A fononok valamilyen ütközési folyamatában tehát a kezdeti (\mathbf{p}) és a végső (\mathbf{p}') kváziimpulzusokat a következő alakú összefüggés kapcsolja össze:²⁴

$$\sum \mathbf{p} = \sum \mathbf{p}' + \hbar\mathbf{b}. \quad (71,4)$$

A rácsban egyidejűleg akárhány egyforma fonon gerjeszthető; más szóval, minden kvantumállapotban tetszőleges számú fonon lehet (a klasszikus képben ez annak felel meg, hogy a hullámok intenzitása tetszőleges). Ez azt jelenti, hogy a fonongáz Bose-statisztikát követ. Mivel pedig ebben a gázban a részecskék száma nem rögzített érték, hanem maga is az egyensúlyi feltételből határozható meg, a gáz kémiai potenciálja nulla (l. 63. §). Ezért egy adott kvantumállapotban levő (adott \mathbf{p} kváziimpulzusú és ϵ energiájú) fononok átlagos számát termikus egyensúlyban a Planck-féle eloszlásfüggvény határozza meg:

$$\bar{n}_{\mathbf{p}} = \frac{1}{e^{\epsilon(\mathbf{p})/T} - 1}. \quad (71,5)$$

Megjegyezzük, hogy magas hőmérsékleten ($T \gg \epsilon$) ez a kifejezés átmegy az

$$\bar{n}_{\mathbf{p}} = \frac{T}{\epsilon(\mathbf{p})} \quad (71,6)$$

alakba, azaz egy adott állapotban levő fononok száma a hőmérséklettel arányos.

A fononok fogalma egy általánosabb fogalom speciális esete, amely alapvető szerepet játszik minden makroszkopikus test energiaspektrumának kvantumelméletében. A kvantummechanikában egy makroszkopikus test minden gyengén gerjesztett állapotát különálló *elemi gerjesztések* összességének tekinthetjük. Ezek az elemi gerjesztések úgy viselkednek, mint valamilyen kvázirészecskék, amelyek a test által elfoglalt térfogatban mozognak. Mindaddig, amíg az elemi gerjesztések száma elég kicsi, ezek „nem lépnek kölcsönhatásba” egymással (azaz energiájuk egyszerűen összegeződik), ezért az ilyen gerjesztések összességét ideális kvázirészecske-gáznak tekinthetjük. Még egyszer hangsúlyozzuk, hogy az elemi gerjesztések fogalma a testben levő atomok kollektív mozgásának kvantummechanikai leírási módjával kapcsolatos, és ezeket a gerjesztéseket semmi esetre sem azonosíthatjuk az egyes atomokkal vagy molekulákkal.

²⁴ Azokat a folyamatokat, amelyekben a kváziimpulzus nem marad állandó, hanem $\hbar\mathbf{b}$ -vel megváltozik, *umklapp-folyamatoknak* (átfordulási folyamatoknak) nevezzük.

A fononok kölcsönhatása a klasszikus képben annak felel meg, hogy a rácsot alkotó atomok rezgései anharmonikusak. A szilárd testekben azonban — ahogy azt a 64. §-ban már említettük — ezek a rezgések gyakorlatilag mindig kicsik, és így „majdnem harmonikusak”. Ezért a fononok kölcsönhatása a szilárd testekben a gyakorlatban mindig gyenge.

Végül felírjuk azokat az összefüggéseket, amelyek a fononspektrum segítségével meghatározzák a szilárd test termodinamikai mennyiségeit.

Termodinamikai egyensúlyban egy szilárd test szabad energiáját a (64,1) képlet határozza meg. Ha ebben az összegezésről áttérünk a folytonos eloszlású fononállapotok szerinti integrálásra, akkor az

$$F = N\epsilon_0 + T \sum_{\alpha=1}^{3\nu} \int \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega_{\alpha}(\mathbf{k})}{T} \right) \right] \frac{V d^3k}{(2\pi)^3} \quad (71,7)$$

összefüggést kapjuk, ahol az összegezést a spektrum minden ágára, az integrálást pedig a reciprokrács egy elemi cellájába eső \mathbf{k} értékekre kell elvégezni.²⁵ Vezessük be a $g_{\alpha}(\omega)$ állapotsűrűséget a spektrum minden ágában, és térjünk át a frekvenciák szerinti integrálásra, így a fenti képletet végül a következő alakba írhatjuk:

$$F = N\epsilon_0 + TV \sum_{\alpha=1}^{3\nu} \int \ln (1 - e^{-\hbar\omega/T}) g_{\alpha}(\omega) d\omega. \quad (71,8)$$

Egy szilárd test nemegyensúlyi makroszkopikus állapotát a fononok kvantumállapotai szerinti — valamilyen nemegyensúlyi — eloszlásával írhatjuk le, ahhoz hasonlóan ahogy ezt az ideális gáz esetében tettük. Ilyen állapotban a test entrópiáját az 55. §-ban (Bose-gázra) kapott képletek segítségével számíthatjuk ki. Ha például minden kvantumállapotban sok fonon van, akkor az entrópia

$$S = \sum_j G_j \ln \frac{eN_j}{G_j},$$

ahol N_j a G_j darab közeli energiájú állapotból képezett csoportban levő fononok száma [l. (55,8)]. Ez a magas hőmérsékleten ($T \gg \Theta$) esetének felel meg. Írjuk át ezt a kifejezést a termikus rezgések klasszikus képének megfelelő integrális alakba. A hullámvektor értékeinek d^3k tartományában és a dV térfogatelemben levő fononállapotok száma (a spektrum minden egyes ágában) $d\tau = d^3k dV / (2\pi)^3$. Legyen $U_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) d\tau$ a

²⁵ Ezt a képletet a 68. §-ban már alkalmaztuk a szabad energiának a spektrum akusztikus ágáiból származó járulékára.

termikus rezgések energiája a fázistér ugyanezen $d\tau$ elemében. Az ennek megfelelő fononszám:

$$\frac{U_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})} d\tau.$$

E kifejezéseket G_j és N_j helyére beírva, majd integrálásra áttérve, a termikus rezgések spektrumában adott nemegyensúlyi energiaeloszlású szilárd test entrópiájára azt kapjuk, hogy

$$S = \sum_{\alpha=1}^{3v} \int \ln \frac{e U_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})} d\tau. \quad (71,9)$$

72. §. Fononkeltő és -eltüntető operátorok

Most megmutatjuk, hogy az előző szakaszban bevezetett fogalmak hogyan jelennek meg a rácsrezgések következtetéses kvantálásakor. A levezetésre kerülő képleteknek önálló jelentésük is van – ezeken alapszik a fononok elemi kölcsönhatási folyamatainak vizsgálatára alkalmas matematikai apparátus.

A kristályrács tetszőleges rezgőmozgása előállítható haladó síkhullámok szuperpozíciójaként.²⁸ Ha a rács térfogatát nagy, de véges mennyiségnek tekintjük, akkor a \mathbf{k} hullámvektor diszkrét (bár egymáshoz közeli) értékek sorozatán fut végig. Az atomok $\mathbf{u}_s(t, \mathbf{n})$ elmozdulásait ekkor az

$$\mathbf{u}_s(t, \mathbf{n}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha=1}^{3v} \sum_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}\alpha} e_s^{(\alpha)}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n}} + a_{\mathbf{k}\alpha}^* e_s^{(\alpha)*}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n}}) \quad (72,1)$$

összeg alakjában írhatjuk fel (N a rács elemi celláinak száma). Az összegezést minden (nem ekvivalens) \mathbf{k} értékre és a rezgési spektrum minden ágára el kell végezni, a további jelölések jelentése pedig a következő.

A (72,1) kifejezésben az $e_s^{(\alpha)}$ vektorok a rezgések polarizációs vektorai, azaz olyan amplitúdók, amelyekről most feltételezzük, hogy nemcsak a (69,7) egyenleteket, hanem meghatározott normálási feltételt is kielégítenek. Ezt a feltételt [a (69,11) ortogonalitási összefüggésekkel együtt] a

$$\sum_{s=1}^v \frac{m_s}{m} e_s^{(\alpha)}(\mathbf{k}) [e_s^{(\alpha')}(\mathbf{k})]^* = \delta_{\alpha\alpha'} \quad (72,2)$$

²⁸ Hasonlóan a szabad elektromágneses tér esetéhez (I. II. 52. §).

alakba írjuk ($m = \sum m_s$ az egy cellában levő atomok tömegeinek összege). A (72,2) feltételek még egy önkényes, közös (s -független) fázisszorzót határozatlanul hagynak az $e_s^{(\alpha)}$ vektorokban. Ez lehetővé teszi, hogy ezekre a vektorokra kiradjuk az

$$e_s^{(\alpha)}(-\mathbf{k}) = [e_s^{(\alpha)}(\mathbf{k})]^* \quad (72,3)$$

feltételt is [ilyen választás lehetősége nyilvánvaló abból, hogy a (69,10) összefüggés értelmében a (72,3) egyenlőség két oldalán álló vektorok azonos egyenleteket elégítenek ki].

Az $a_{\mathbf{k}\alpha}$ együtthatók (72,1)-ben az idő függvényei, és kielégítik az

$$\ddot{a}_{\mathbf{k}\alpha} + \omega_\alpha^2(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\alpha} = 0 \quad (72,4)$$

egyenleteket, amelyeket megkaphatunk, ha (72,1)-et a (69,4) egyenletekbe helyettesítjük. (72,4)-ből

$$a_{\mathbf{k}\alpha} \propto \exp[-i\omega_\alpha(\mathbf{k})t]; \quad (72,5)$$

ezt visszaírva (72,1)-be, látjuk, hogy az összeg minden tagja csak a $\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n} - \omega_\alpha t$ különbségtől függ, tehát a \mathbf{k} vektor irányába terjedő hullámot ír le.

A rács rezgési energiáját az atomok elmozdulásainak és sebességeinek segítségével a következő képlet fejezi ki:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}\mathbf{s}} m_s \dot{\mathbf{u}}_s^2(\mathbf{n}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{n}\mathbf{s} \\ \mathbf{n}'\mathbf{s}'}} A_{\mathbf{n}\mathbf{s}}^{\mathbf{n}'\mathbf{s}'}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') u_{s,\mathbf{n}}(\mathbf{n}) u_{s',\mathbf{n}'}(\mathbf{n}'). \quad (72,6)$$

Helyettesítsük be ide a (72,1) kifejtést. A kapott összegek minden olyan tagja, amely tartalmaz egy $\exp[\pm i(\mathbf{k} \pm \mathbf{k}')\mathbf{r}_\mathbf{n}]$ szorzót $\mathbf{k} \pm \mathbf{k}' = 0$ mellett, az \mathbf{n} szerinti összegezéskor eltűnik a

$$\sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_\mathbf{n}} = \begin{cases} N, & \text{ha } \mathbf{q} = 0, \\ 0, & \text{ha } \mathbf{q} \neq 0 \end{cases}$$

összefüggés értelmében, ahol \mathbf{q} minden nemekvivalens értéket felvehet (I. 133. §). Vegyük figyelembe a (72,2) és (72,3) feltételeket is; így a kinetikus energiát átférhatjuk a következő alakba:

$$\sum_{\alpha\mathbf{k}} m\omega_\alpha^2 \left\{ a_{\mathbf{k}\alpha} a_{\mathbf{k}\alpha}^* + \frac{1}{2} (a_{\mathbf{k}\alpha} a_{-\mathbf{k}\alpha} + a_{\mathbf{k}\alpha}^* a_{-\mathbf{k}\alpha}^*) \right\}.$$

A potenciális energia (72,6)-ban a (69,4) mozgásegyenletek segítségével a

$$-\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}\mathbf{s}} m_s \ddot{\mathbf{u}}_s(\mathbf{n}) \mathbf{u}_s(\mathbf{n})$$

alakba írható, és ezután hasonló módon átalakítható; ennek eredményeként ez az energiát a kinetikus energiától csak a kapcsos zárójelben levő második tag előjében különbözik. A két energiártszt összeadva, az

$$E = \sum_{\mathbf{ak}} 2m\omega_{\mathbf{a}}^2(\mathbf{k}) |a_{\mathbf{k}\alpha}|^2 \quad (72,7)$$

eredményt kapjuk. Így a rácsrezgések teljes energiáját egyetlen hullámmal kapcsolatos energiák összegeként fejeztük ki.

Vezessünk most be olyan transzformációt, amelynek eredményeként a rács mozgásegyenletei a mechanika kanonikus egyenleteinek alakját veszik fel. Ennek érdekében vezessük be a $Q_{\mathbf{k}\alpha}$ és $P_{\mathbf{k}\alpha}$ „kanonikus változókat” a következő definíció szerint:

$$Q_{\mathbf{k}\alpha} = \sqrt{m}(a_{\mathbf{k}\alpha} + a_{\mathbf{k}\alpha}^*), \quad (72,8)$$

$$P_{\mathbf{k}\alpha} = -i\omega_{\alpha}(\mathbf{k})\sqrt{m}(a_{\mathbf{k}\alpha} - a_{\mathbf{k}\alpha}^*) = \dot{Q}_{\mathbf{k}\alpha}.$$

Fejezzük ki innen az $a_{\mathbf{k}\alpha}$ és az $a_{\mathbf{k}\alpha}^*$ mennyiségeket, és helyettesítsük be (72,7)-be; így megkapjuk a rács Hamilton-függvényét:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{ak}} [P_{\mathbf{k}\alpha}^2 + \omega_{\alpha}^2(\mathbf{k})Q_{\mathbf{k}\alpha}^2]. \quad (72,9)$$

Emellett a $\partial H/\partial P_{\mathbf{k}\alpha} = \dot{Q}_{\mathbf{k}\alpha}$ Hamilton-egyenletek megegyeznek a $P_{\mathbf{k}\alpha} = \dot{Q}_{\mathbf{k}\alpha}$ azonos-sággal, a $\partial H/\partial Q_{\mathbf{k}\alpha} = -\dot{P}_{\mathbf{k}\alpha}$ egyenletekből pedig a

$$\dot{Q}_{\mathbf{k}\alpha} + \omega_{\alpha}^2(\mathbf{k})Q_{\mathbf{k}\alpha} = 0$$

egyenletet kapjuk, amely a rács mozgásegyenletével egyezik meg.

Így tehát a Hamilton-függvényt független tagok összegeként állítottuk elő, amelyek mindegyike egy egydimenziós harmonikus oszcillátor Hamilton-függvényével megegyező alakú. A klasszikus rezgőmozgás leírásának ilyen módja kijelöli a kvantumelméleti leírásra való áttérés útját.²⁷ A kanonikus változókat — a $Q_{\mathbf{k}\alpha}$ általános koordinátákat és a $P_{\mathbf{k}\alpha}$ általános impulzusokat — most operátoroknak kell tekintenünk, amelyek felcserélési törvénye:

$$\hat{P}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{Q}_{\mathbf{k}\alpha} - \hat{Q}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{P}_{\mathbf{k}\alpha} = -i\hbar. \quad (72,10)$$

²⁷ Ahhoz hasonlóan, ahogy a szabad elektromágneses tér klasszikus leírásáról áttérünk a kvantum fotonképre; I. IV. 2. §.

A (72,9) Hamilton-függvényt ugyanígy operátorral helyettesítjük, amelynek sajátértékei a kvantummechanikából ismeretesek:

$$E = \sum_{\mathbf{ak}} \hbar\omega_{\alpha}(\mathbf{k}) \left(n_{\mathbf{k}\alpha} + \frac{1}{2} \right), \quad n_{\mathbf{k}\alpha} = 0, 1, 2, \dots \quad (72,11)$$

Ez a képlet lehetőséget ad a fonon fogalmának bevezetésére is a 71. §-ban megmutatott értelemben: a rács gerjesztett állapotát elemi gerjesztések (kvázirészecskék) összességének tekinthetjük, amelyek mindegyikének $\hbar\omega_{\alpha}(\mathbf{k})$ energiája van; ez az energia a \mathbf{k} paraméter (a kváziimpulzus) meghatározott függvénye. Az $n_{\mathbf{k}\alpha}$ kvantumszámok most a kvázirészecskék különböző állapotainak betöltési számait jelentik.²⁸

A harmonikus oszcillátor ismert tulajdonságainak megfelelően, a kvantummechanikában az $\omega_{\alpha}(\mathbf{k})Q_{\mathbf{k}\alpha} \pm iP_{\mathbf{k}\alpha}$ mennyiségeknek csak olyan átmenetekre van nullától különböző mátrixeleme, amelyeknél az $n_{\mathbf{k}\alpha}$ szám 1-gyel változik (I. III. 23. §). Ez azt jelenti, hogy ha bevezetjük a

$$\hat{c}_{\mathbf{k}\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\alpha}(\mathbf{k})}} [\omega_{\alpha}(\mathbf{k})Q_{\mathbf{k}\alpha} + iP_{\mathbf{k}\alpha}], \quad (72,12)$$

$$\hat{c}_{\mathbf{k}\alpha}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\alpha}(\mathbf{k})}} [\omega_{\alpha}(\mathbf{k})Q_{\mathbf{k}\alpha} - iP_{\mathbf{k}\alpha}]$$

operátorokat, akkor a nullától különböző mátrixelemek:

$$\langle n_{\mathbf{k}\alpha} - 1 | \hat{c}_{\mathbf{k}\alpha} | n_{\mathbf{k}\alpha} \rangle = \langle n_{\mathbf{k}\alpha} | \hat{c}_{\mathbf{k}\alpha}^{\dagger} | n_{\mathbf{k}\alpha} - 1 \rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}\alpha}}. \quad (72,13)$$

Ezeknek az operátoroknak a felcserélési törvényét a (72,12) definíciókból és (72,10)-ből kaphatjuk meg:

$$\hat{c}_{\mathbf{k}\alpha}\hat{c}_{\mathbf{k}\alpha}^{\dagger} - \hat{c}_{\mathbf{k}\alpha}^{\dagger}\hat{c}_{\mathbf{k}\alpha} = 1. \quad (72,14)$$

A (72,13) összefüggésből nyilvánvaló, hogy a betöltési számok függvényeire gyakorolt hatásuk értelmében $\hat{c}_{\mathbf{k}\alpha}$ és $\hat{c}_{\mathbf{k}\alpha}^{\dagger}$ fononkeltő és -eltüntető operátorok. A (72,14) felcserélési törvény pedig, ahogy azt el is várjuk, a Bose-statisztikának felel meg.

²⁸ A $\sum \hbar\omega_{\alpha}/2$ „zéruspont-energiáit”, ami (72,11)-ben akkor marad, ha minden $n_{\mathbf{k}\alpha} = 0$, bele kell érteni a test alapállapotának energiájába. Ez a mennyiség véges (mivel már az összeg tagjainak száma is véges), és a megjelenése itt semmilyen elméleti nehézséget nem okoz (a kvantumelektrodinamikától eltérően, ahol a $\sum \hbar\omega$ összeg divergens).

A $c_{k\alpha}$ mennyiségekkel együtt (a másodkvantálás értelmében) az elmozdulásvektorok is operátorokká válnak:²⁹

$$\hat{u}_s(\mathbf{n}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2mN}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{\omega_s(\mathbf{k})}} [\hat{c}_{k\alpha} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}} + \hat{c}_{\alpha k}^+ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}}]^* e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}}. \quad (72,15)$$

E kifejezés segítségével a Hamilton-operátor anharmonikus tagjai (az elmozdulások hatványaiban a harmad- és a magasabb rendű tagok) különböző számú fononkeltő és -eltüntető operátor szorzataként fejezhetők ki. Ezek a tagok perturbációkat jelentenek, amelyek a fononok különböző szóródási folyamatait eredményezik; olyan folyamatokat, amelyekben a fononállapotok betöltési számai megváltoznak.

73. §. Negatív hőmérsékletek

Most néhány, a paramágneses dielektrikumok tulajdonságaival kapcsolatos sajátos jelenséget vizsgálunk meg. Ezeket az anyagokat az jellemzi, hogy atomjaiknak többé-kevésbé szabadon irányítható impulzusmomentuma (és így mágneses momentuma is) van. E momentumok kölcsönhatása (amely a közöttük levő távolságtól függően mágneses vagy kicserélődési kölcsönhatás) új „mágneses” spektrum megjelenésére vezet, amely „rarakódik” a dielektrikumok szokásos spektrumára.

Ez az új spektrum teljes egészében egy véges energiatartományban fekszik, amelynek nagyságrendjét a testben egymástól meghatározott távolságra (a kristály rácspontjaiban) elhelyezkedő atomok mágneses momentumai között fellépő kölcsönhatási energia határozza meg. Egy atomra vonatkoztatva ez az energia néhány tíz és néhány száz fok közé eshet. Ebben a vonatkozásban a mágneses energiaspektrum alapvetően különbözik a szokásos spektrumoktól, amelyekben a részecskék kinetikus energiája miatt az energia tetszőlegesen nagy értékeket felvehet.³⁰

E sajátos tulajdonsággal kapcsolatban megvizsgálhatjuk az egyetlen atomra eső energiaértékekhez képest nagy hőmérsékletek tartományát. A spektrum mágneses részével kapcsolatos szabad energia ($F_{\text{mág}}$) éppen úgy számítható ki, mint a 32. §-ban.

²⁹ A (72,8) és (72,12) definíciók alapján könnyen meggyőződhetünk arról, hogy a $c_{k\alpha}$ és az $a_{k\alpha}$ mennyiségek csak egy szorzóban különböznek egymástól.

³⁰ A különböző típusú szilárd testek elektronspektrumát (a mágneses spektrumot is beleértve) e sorozat IX. kötetében tárgyaljuk. Ebben a szakaszban a mágneses spektrum említett általános tulajdonságának csak a termodinamikai következményeit vizsgáljuk.

Legyenek az E_n értékek a kölcsönható momentumok rendszerének energianívói. Ekkor a keresett állapotösszeg:

$$Z_{\text{mág}} = \sum_n e^{-E_n/T} \approx \sum_n \left(1 - \frac{E_n}{T} + \frac{1}{2T^2} E_n^2 \right).$$

Itt — úgy, mint a 32. §-ban — az általában nem kicsi E_n/T mennyiség hatványai szerint haladó formális sorfejtés a logaritmálás után a kis, $\sim E_n/NT$ mennyiség szerinti sorfejtésre vezet, ahol N az atomok száma. A vizsgált spektrum nívóinak teljes száma nyilvánvalóan egyenlő az atomi mágneses momentumok helyzetei összes lehetséges kombinációinak számával; így, ha minden momentum azonos, ez a szám g^N , ahol g az egyes momentumok lehetséges helyzeteinek a rácshoz viszonyítva. Az átlagolást egyszerű számítani középtértékképzésnek tekintve, $Z_{\text{mág}}$ -ot átírhatjuk a

$$Z_{\text{mág}} = g^N \left(1 - \frac{1}{T} E_n + \frac{1}{2T^2} \langle E_n^2 \rangle \right)$$

alakba.

Végül, ha a fenti kifejezést logaritmáljuk majd újból ugyanolyan rendig sorba fejtjük, a szabad energiára a következő kifejezést kapjuk:

$$F_{\text{mág}} = -T \ln Z_{\text{mág}} = -NT \ln g + E_n - \frac{1}{2T} \langle (E_n - E_n)^2 \rangle. \quad (73,1)$$

Innen az entrópia:

$$S_{\text{mág}} = N \ln g - \frac{1}{2T^2} \langle (E_n - E_n)^2 \rangle, \quad (73,2)$$

az energia:

$$E_{\text{mág}} = E_n - \frac{1}{T} \langle (E_n - E_n)^2 \rangle, \quad (73,3)$$

és a fajhő:

$$C_{\text{mág}} = \frac{1}{T^2} \langle (E_n - E_n)^2 \rangle. \quad (73,4)$$

Tekintsük a rácspontokhoz rögzített, egymással kölcsönható atomi mágneses momentumok összességét izolált rendszernek, elhanyagolva a rácshelyekkel való kölcsönhatásukat, ami rendszerint nagyon gyenge. A (73,1)–(73,4) összefüggések meghatározzák e rendszer termodinamikai mennyiségeit magas hőmérsékleten.

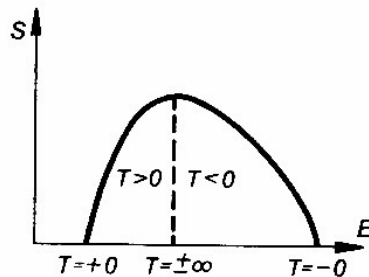
A 10. §-ban adott bizonyítás, miszerint a hőmérséklet pozitív, azon a feltételen alapult, hogy a rendszer stabilis a benne fellépő makroszkopikus mozgásokkal szemben. A mágneses momentumok itt vizsgált rendszere azonban alapvető tulajdonságai következtében képtelen makroszkopikus mozgásra, és ezért a fenti megfontolások

rá nem alkalmazhatók. Nem alkalmazható a Gibbs-eloszlás normálási feltételén alapuló bizonyítás sem (36. §), mivel az adott esetben a rendszernek csak véges számú (és véges nagyságú) energianívója van, és így a normáláskor fellépő összeg bármely T értékre konvergens.

Így arra az érdekes eredményre jutottunk, hogy a kölcsönható mágneses momentumok rendszerének mind pozitív, mind negatív hőmérséklete lehet. Vizsgáljuk meg a rendszer tulajdonságait különböző hőmérsékleteken.

$T = 0$ esetén a rendszer a legalacsonyabban fekvő kvantumállapotában van, az entrópiája pedig nulla. A hőmérséklet növekedtével a rendszer energiája és entrópiája is monoton növekszik. Ha $T = +\infty$, akkor az energia \bar{E}_n , az entrópia pedig eléri az $N \ln g$ maximális értéket; ezek az értékek annak az eloszlásnak felelnek meg, amikor a rendszer minden állapota egyenlő valószínűségű ($T \rightarrow \infty$ esetén a Gibbs-eloszlás ebbe az állapotba megy át).

A $T = -\infty$ hőmérséklet fizikailag azonos a $T = +\infty$ hőmérséklettel; a két érték azonos eloszlásokat és a rendszer termodinamikai mennyiségeire azonos értékeket ad. A rendszer energiájának további növelése a hőmérséklet emelkedésének felel meg a $T = -\infty$ értéktől, így a hőmérséklet abszolút értéke – mivel $T < 0$ – csökken. Az entrópia ekkor monoton csökken (10. ábra)³¹. Végül, ha $T = -0$, az energia eléri a maximális értékét, az entrópia pedig ismét nullává válik; ekkor a rendszer a legmagasabban fekvő kvantumállapotában van.



10. ábra

Így tehát a negatív hőmérsékletek tartománya nem az „abszolút nulla alatt”, hanem a „végtelen hőmérséklet felett” fekszik. Ebben az értelemben azt mondhatjuk, hogy a negatív hőmérsékletek „magasabbak”, mint a pozitívok. Ennek az állításnak felel meg az a tény is, hogy ha egy negatív hőmérsékletű rendszer kölcsönhat egy pozitív hőmérsékletűvel (a rácsrezgésekkel), ekkor az energia az első rendszerből

³¹ Az $S = S(E)$ görbe a maximum közelében szimmetrikus, de ettől a ponttól távol általában nem az.

a másodikba megy át, amit könnyen beláthatunk a 9. §-ban a különböző hőmérsékletű testek közötti energiacsere vizsgálatakor használt módszerrel.

Negatív hőmérsékletű állapotokat a gyakorlatban egy olyan kristály mágneses momentumainak paramágneses rendszerében valósíthatunk meg, amelyben a magspinek közötti kölcsönhatás t_2 relaxációs ideje nagyon kicsi a spin–rács kölcsönhatás t_1 relaxációs idejéhez képest (*E. Purcell, R. Pound, 1951*). Polarizáljunk egy kristályt erős mágneses térben, majd a tér irányát fordítsuk az ellenkezőjére olyan gyorsan, hogy a spineknek „ne legyen idejük” követni azt. Ennek eredményeként a rendszer nemegyensúlyi állapotba kerül, \bar{E}_n -nál nyilvánvalóan magasabb energiával. A rendszer t_2 nagyságrendű idő alatt ugyanilyen energiájú egyensúlyi állapotot ér el. Ha ezután a teret adiabatikusan kikapcsoljuk, a rendszer nyilvánvalóan negatív hőmérsékletű egyensúlyi állapotban marad. A spinrendszer és a rács közötti további energiacsere, amelynek során hőmérsékletük kiegyenlítődik, t_1 nagyságrendű idő alatt megy végbe.

VII. FEJEZET

REÁLIS GÁZOK

74. §. Eltérések az ideális gázmodelltől

Az ideális gáz állapotegyenlete sok esetben megfelelő pontossággal alkalmazható reális gázokra. Ez a közelítés azonban nem mindig kielégítő, és ekkor figyelembe kell venni, hogy a reális gázok viselkedése a molekulák kölcsönhatása következtében eltér az ideális gázétól.

Most megvizsgáljuk az ideális gázmodelltől való eltéréseket abban az esetben, amikor a gáz olyan ritka, hogy a molekulák háromszoros, négyszeres stb. ütközéseit elhanyagolhatjuk, és feltételezhetjük, hogy a kölcsönhatás csak molekulapárok ütközései során valósul meg.

A felírt képletek egyszerűsítése érdekében tekintsünk először egy egyatomos reális gázt. A gáz részecskéinek mozgását klasszikusnak tekinthetjük, vagyis energiáját

$$E(p, q) = \sum_{a=1}^N \frac{p_a^2}{2m} + U \quad (74,1)$$

alakba írhatjuk, ahol az első tag a gáz N atomjának a kinetikus energiája, U pedig az atomok egymással való kölcsönhatásának energiája. Egyatomos gáznál U csak az atomok közötti távolságoktól függ. Az $\int e^{-E(p,q)/T} d\Gamma$ statisztikus integrál az atomok impulzusai és koordinátái szerinti integrálok szorzatára bontható. Az utóbbi

$$\int \dots \int e^{-U/T} dV_1 \dots dV_N$$

alakú, ahol minden egyes $dV_a = dx_a dy_a dz_a$ szerinti integrálást a gáz által elfoglalt teljes V térfogatra kell elvégezni. Ideális gázra $U = 0$, és ez az integrál egyszerűen V^N -nel egyenlő. Ezért nyilvánvaló, hogy ha a szabad energiát a (31,5) általános összefüggésből számítjuk ki, akkor az

$$F = F_{id} - T \ln \frac{1}{V^N} \int \dots \int e^{-U/T} dV_1 \dots dV_N \quad (74,2)$$

kifejezést kapjuk, ahol F_{id} az ideális gáz szabad energiája. Az intergrandushoz egyet hozzáadva, ill. levonva, ezt a képletet a következő alakba írhatjuk:

$$F = F_{id} - T \ln \left\{ \frac{1}{V^N} \int \dots \int (e^{-U/T} - 1) dV_1 \dots dV_N + 1 \right\}. \quad (74,3)$$

A további számítások elvégzésekor a következő formális eljárást fogjuk használni. Amellett, hogy a gáz elegendően ritka, tételezzük fel azt is, hogy a mennyisége elég kicsi; ekkor úgy tekinthetjük, hogy a gázban egyidejűleg legfeljebb egy atompár ütközik. Ez a közelítés egyáltalán nem korlátozza az így kapott képletek általánoságát, mivel tudjuk, hogy a szabad energia — additivitása következtében — $F = Nf(T, V/N)$ alakú (l. 24. §), és így a kis mennyiségű gázra kapott képletek automatikusan érvényesek lesznek tetszőleges mennyiségű gázra is.

Az atomok közötti kölcsönhatás csak akkor számottevő, ha két, megfelelő atom nagyon közel van egymáshoz, azaz gyakorlatilag akkor, ha összeütköznek. Ezért (74,3)-ban az integrálandó kifejezés csak akkor különbözik lényegesen nullától, ha valamelyik két atom nagyon közel van egymáshoz. Feltevéseink szerint ezt a feltételt egyidejűleg legfeljebb egy atompár elégítheti ki; ezt a párt N atomból $\frac{1}{2} N(N-1)$ féleképpen választhatjuk ki. Ennek következtében (74,3)-ban az integrált az

$$\frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int (e^{-U_{12}/T} - 1) dV_1 \dots dV_N$$

alakba írhatjuk, ahol U_{12} két atom kölcsönhatási energiája (mindegy, hogy melyik kettőé, hiszen az atomok azonosak), U_{12} már csak a kiválasztott két atom koordinátáitól függ. Az összes többi változó szerint tehát integrálhatunk, ami V^{N-2} -t ad eredményül. Ezenkívül $N(N-1)$ helyett természetesen N^2 -et írhatunk, mivel N nagyon nagy szám; ha az így kapott kifejezést a (74,3)-ban szereplő integrál helyére írjuk, és felhasználjuk azt, hogy $\ln(1+x) \approx x$, ha $x \ll 1$, akkor¹

$$F = F_{id} - \frac{TN^2}{2V^2} \int \int (e^{-U_{12}/T} - 1) dV_1 dV_2,$$

ahol $dV_1 dV_2$ a két atom koordinátái differenciáljainak a szorzata.

De U_{12} csak a két atom közötti távolságtól, azaz koordinátáik különbségétől függ. Ezért, ha az egyes atomok koordinátái helyett bevezetjük a tömegközéppont koor-

¹ Később látni fogjuk, hogy a (74,3) képletben a logaritmus kifejezés első tagja N^2/V -vel arányos. Ezért az elvégzett sorfejtés éppen a korábbi feltevéseinkkel kapcsolatos: nemcsak a gáz N/V sűrűsége kicsi, hanem a benne levő anyagmennyiség sem nagy.

dinátáit és relatív koordinátáikat, akkor U_{12} csak az utóbbiaktól függ (ezek differenciáljainak a szorzatát dV -vel jelöljük). A közös tömegközéppont koordinátái szerint tehát integrálhatunk, ami újból a V térfogatot adja eredményül. Végül az

$$F = F_{id} + \frac{N^2TB(T)}{V} \quad (74,4)$$

kifejezést kapjuk, ahol

$$B(T) = \frac{1}{2} \int (1 - e^{-U_{12}/T}) dV. \quad (74,5)$$

Ennek alapján a $P = -\partial F/\partial V$ nyomás:

$$P = \frac{NT}{V} \left(1 + \frac{NB(T)}{V}\right) \quad (74,6)$$

(mivel $P_{id} = NT/V$). A vizsgált közelítésben ez a gáz állapotegyenlete.

A kis változások tétele értelmében (15. §) a külső feltételek vagy a test tulajdonságainak kis megváltozása esetén a szabad energia és a termodinamikai potenciál változása egyenlő egymással, ha az elsőt állandó térfogat, a másodikat pedig állandó nyomás mellett vesszük. Ha a gáz tulajdonságainak eltérését az ideális gázétól ilyen változásnak tekintjük, akkor (74,4)-ből közvetlenül megkaphatjuk Φ -t. Ehhez az itt szereplő korrekciós tagban kell V -t kifejeznünk a nyomással, az ideális gáz állapotegyenletének megfelelően:

$$\Phi = \Phi_{id} + NBP. \quad (74,7)$$

Ebből a $V = (\partial\Phi/\partial P)_T$ összefüggés alapján kifejezhetjük a térfogatot a nyomással:

$$V = \frac{NT}{P} + NB. \quad (74,8)$$

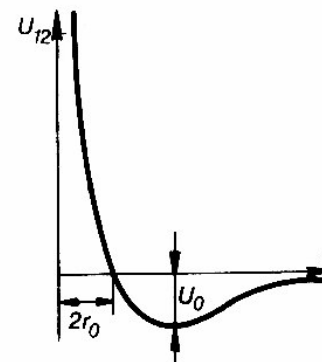
A fentiek egyatomos gázokra vonatkoznak. Ugyanezek a képletek azonban érvényesek maradnak többatomos gázokra is. Ebben az esetben a molekulák közötti kölcsönhatási energia nemcsak a közöttük levő távolságtól, hanem kölcsönös irányuktól is függ. Ha a molekulák forgását klasszikusnak tekintjük (amit majdnem mindig megtehetünk), akkor azt mondhatjuk, hogy U_{12} a molekulák tömegközéppontjai koordinátáinak és valamilyen forgási koordinátáknak (szögeknek) a függvénye; ez utóbbiak a molekulák irányát határozzák meg a térben. Könnyen beláthatjuk, hogy az egyatomos gázhoz képest az az egyetlen különbség, hogy a dV_a a molekula említett koordinátái differenciáljainak szorzata. A forgási koordinátákat azonban mindig megválaszthatjuk úgy, hogy az $\int dV_a$ integrál – úgy, mint eddig –

a gáz V térfogatával legyen egyenlő. Valóban, a tömegközéppont koordinátái szerinti integrál ezt a V térfogatot adja, a szögek szerinti integrálás pedig valamilyen állandó; a szögeket viszont mindig normálhatjuk úgy, hogy ez az állandó egységnyi legyen. Ezért az ebben a szakaszban levezetett összes képlet többatomos gázokra is érvényben marad azzal a különbséggel, hogy (74,5)-ben dV most azon koordináták differenciáljainak a szorzata, amelyek a két molekula távolságán kívül ezek relatív irányát is meghatározzák.²

A kapott képleteknek természetesen csak akkor van értelmük, ha a (74,5) integrál konvergens. Ennek az a szükséges feltétele, hogy a molekulák közötti kölcsönhatási erők elegendően gyorsan csökkenjenek a távolsággal; nagy távolságoknál U_{12} -nek $1/r^3$ -nél gyorsabban kell nullához tartania.³

Ha ez a feltétel nem teljesül, akkor az azonos részecskékből álló gáz homogén testként egyáltalán nem létezhet. Ebben az esetben az anyag minden darabjára a gáz távoli részeitől származó nagyon nagy erők hatnak. Ezért a gáz által elfoglalt térfogat határának közelében levő és az attól távoli részek lényegesen különböző körülmények között vannak és ennek eredményeként a gáz homogenitása megszűnik.

Az $U_{12}(r)$ függvény alakját egyatomos gázokra a 11. ábrán vázoltuk; a vízszintes tengelyre az atomok közötti r távolságot mértük. Kis távolságok esetén U_{12} a távolság csökkenésével nő, ami az atomok közötti taszítóerőnek felel meg. Ezen a szak-



11. ábra

² Ha a gáz részecskéinek spinje van, akkor az U_{12} függvény alakja általában függ a spinek irányától. Ebben az esetben a dV szerinti integrálás mellett a spinirányok szerint is összegezni kell.

³ Ez a feltétel minden atomos vagy molekuláris gázra mindig teljesül: az elektromosan semleges atomok vagy molekulák közötti kölcsönhatási erők (a dipóluserőket is beleértve) – a részecskék kölcsönös irányai szerint átlagolva – nagy távolságokra az $U_{12} \propto 1/r^6$ törvény szerint csökkennek (I. III. 89. §).

szon, körülbelül az abszcisszatengellyel való metszésponttól kezdve, a függvénygörbe meredeken emelkedik, úgyhogy U_{12} értéke hamarosan rendkívül nagy lesz, annak megfelelően, hogy az atomok egymás számára „áthatolhatatlanok” (ezért az r_0 hosszúságot néha az atom sugarának nevezik). Nagy távolságokra U_{12} lassan nő, aszimptotikusan közeledve a nullához; U_{12} növekedése a távolsággal az atomok kölcsönös vonzásának felel meg. Az U_{12} függvény minimuma valamilyen stabil egyensúlyi helyzetnek felel meg. Az energia U_0 abszolút értéke ebben a pontban általában nem nagy (U_0 az adott anyag kritikus hőmérsékletének nagyságrendjébe esik).

Többatomos gáz esetén a kölcsönhatási energia hasonlóan viselkedik, bár természetesen már nem ábrázolható a 11. ábrán mutatott függvényként, mivel több változótól függ.

Az U_{12} függvény e jellemző tulajdonságainak ismerete elegendő ahhoz, hogy meghatározzuk a $B(T)$ függvény előjelét az alacsony és a magas hőmérsékletek határesetében. Magas hőmérsékleteken ($T \gg U_0$) a teljes $r > 2r_0$ tartományban $|U_{12}|/T \ll 1$, és $B(T)$ integrandusa (74,5)-ben közelítőleg nulla. Ezért az integrál értékét lényegében az $r < 2r_0$ tartomány határozza meg, amelyben U_{12}/T pozitív és nagy; ebben a tartományban az integrandus tehát pozitív, és ezért pozitív az egész integrál. Magas hőmérsékleten tehát $B(T)$ pozitív.

Az ellenkező határesetben, alacsony hőmérsékleteken ($T \ll U_0$), az integrálban az $r > 2r_0$ tartománynak van meghatározó szerepe, amelyben U_{12}/T negatív és nagy abszolút értékű. Elegendően alacsony hőmérsékleten tehát $B(T)$ negatív, hőmérsékletfüggését pedig lényegében a $-\exp(U_0/T)$ exponenciális szorzó határozza meg. Mivel $B(T)$ magas hőmérsékleten pozitív, és alacsony hőmérsékleten negatív, valamilyen véges hőmérsékleten nullának kell lennie.⁴

Végül vizsgáljunk meg egy reális gázban lezajló Joule–Thomson-folyamatot. Ebben a folyamatban a hőmérséklet megváltozását a

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] \quad (74,9)$$

derivált határozza meg [l. (18,2)]. Ideális gázra ez a derivált természetesen eltűnik. Olyan gáz esetén azonban, melynek állapotegyenlete (74,8) alakú, a

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{N}{C_p} \left(T \frac{dB}{dT} - B \right) = \frac{N}{2C_p} \int \left[e^{-U_{12}/T} \left(1 - \frac{U_{12}}{T} \right) - 1 \right] dV \quad (74,10)$$

⁴ Azt a T_B hőmérsékletet, amelynél $B(T_B) = 0$, Boyle-pontnak nevezzük. Ha a PV/T mennyiség P -függését ábrázoljuk adott T esetén, akkor a $T = T_B$ izotermának vízszintes érintője van, ha $P \rightarrow 0$, és szétválasztja a pozitív és negatív kezdeti meredekségű izotermákat (minden izoterma a $PV/T = 1$, $P = 0$ pontban kezdődik).

összefüggést kapjuk. Könnyen belátható [úgy, mint $B(T)$ esetén], hogy magas hőmérsékleten $(\partial T/\partial P)_W < 0$, azaz a Joule–Thomson-folyamatban a gáz átáramlása magasabb nyomású helyről egy alacsonyabb nyomású helyre, a gáz hőmérsékletének emelkedésével jár. Alacsony hőmérsékleten $(\partial T/\partial P)_W > 0$, vagyis a nyomás csökkenésével együtt a gáz hőmérséklete is csökken. Minden gázban tehát egy meghatározott hőmérsékleten (az inverziós pontban) a Joule–Thomson-hatás szükségképpen előjelet vált.⁵

Feladatok

1. Határozzuk meg $B(T)$ -t olyan gázra, amelynek részecskéi az $U_{12} = \alpha/r^n$ törvény szerint tasztják egymást ($n > 3$).

Megoldás. (74,5)-ben most $dV = 4\pi r^2 dr$; integráljunk r szerint parciálisan (0-tól ∞ -ig), majd ezután az $\alpha/T r^n = x$ helyettesítéssel az integrál a Γ -függvényre vezet:

$$B(T) = \frac{2\pi}{3} \left(\frac{\alpha}{T} \right)^{3/n} \Gamma\left(1 - \frac{3}{n}\right).$$

2. Adott hőmérséklet és kémiai potenciál mellett egy gázt ideálisnak tekinthetünk, ha nyomása valamilyen P^* értéknel kisebb. Határozzuk meg P^* értékét, ha a termodinamikai potenciál (74,7) alakú.

Megoldás. A gáz kémiai potenciálja [μ_{id} -et (42,6)-ból véve]:

$$\mu = \mu_{id} + BP = T \ln P + \chi(T) + BP.$$

Ezt P^* definíciójának megfelelően egyenlővé téve a $T \ln P^* + \chi(T)$ összeggel, a következő eredményt kapjuk [a (74,7) kifejezésével megegyező pontossággal]:

$$P^* = P \left(1 + \frac{BP}{T} \right) = \frac{NT}{V} \left(1 + \frac{2NB}{V} \right).$$

75. §. A sűrűség hatványai szerinti sorfejtés

Az előző szakaszban kapott (74,6) állapotegyenlet lényegében a nyomás $1/V$ hatványai szerinti sorfejtésének első két tagja:

$$P = \frac{NT}{V} \left(1 + \frac{NB(T)}{V} + \frac{N^2C(T)}{V^2} + \dots \right). \quad (75,1)$$

⁵ Emlékeztetünk arra, hogy itt gyengén nemideális gázt, azaz viszonylag kis nyomásokat vizsgálunk. A kapott eredmény – az, hogy az inverziós pont nem függ a nyomástól (lásd a 76. § 4. feladatát) – csak ebben a közelítésben érvényes.

A sorfejtés első tagja az ideális gáznak felel meg. A második tagot a molekulák párkölcsönhatásának figyelembevételével kapjuk, a következő tagokban pedig három, négy stb. molekula kölcsönhatása szerepel.⁶

A (75,1) sorfejtésben a B, C, \dots együtthatókat második, harmadik stb. *virial-együtthatóknak* nevezzük. E mennyiségek meghatározásakor nem a szabad energiából, hanem az Ω potenciálból célszerű kiindulni. Ismét vizsgáljunk egyatomos gázt, és induljunk ki a (35,5) általános összefüggésből, amely azonos részecskékből álló gáz esetén

$$e^{-\Omega/T} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{\mu N/T} \int e^{-E_N(p, q)/T} d\Gamma_N \quad (75,2)$$

alakú. Bevezettük az $1/N!$ szorzót, és így az integrálást egyszerűen az N részecskéből álló rendszer teljes fázisterére kell elvégezni [l. (31,7)].

Az N szerinti összeg egymást követő tagjaiban az $E_N(p, q)$ energia a következő. Ha $N = 0$, természetesen $E_0(p, q) \equiv 0$; ha $N = 1$, akkor ez egyszerűen egyetlen atom kinetikus energiája: $E_1(p, q) = p^2/2m$. Ha $N = 2$, akkor ez a két atom kinetikus energiájából és kölcsönhatási energiájukból tevődik össze:

$$E_2(p, q) = \sum_{a=1}^2 \frac{p_a^2}{2m} + U_{12}.$$

Hasonlóan,

$$E_3(p, q) = \sum_{a=1}^3 \frac{p_a^2}{2m} + U_{123},$$

ahol U_{123} három atom kölcsönhatási energiája (amely általános esetben nem egyenlő az $U_{12} + U_{13} + U_{23}$ összeggel), és így tovább.

Helyettesítsük be ezeket a kifejezéseket (75,2)-be, és vezessük be a

$$\xi = \frac{e^{\mu/T}}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-p^2/2mT} d^3p = \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\mu/T} \quad (75,3)$$

jelölést. Később látni fogjuk, hogy ez a kifejezés nem más, mint

$$\xi = \frac{P_{id}}{T},$$

ahol P_{id} az ideális gáz nyomása adott T és V mellett. Így az

$$\Omega = -T \ln \left\{ 1 + \xi V + \frac{\xi^2}{2!} \iint e^{-U_{12}/T} dV_1 dV_2 + \frac{\xi^3}{3!} \iiint e^{-U_{123}/T} dV_1 dV_2 dV_3 + \dots \right\}$$

⁶ Valójában egyetlen molekula v_0 „térfogatának” és az egy molekulára jutó V/N térfogatnak az Nv_0/V hányadosa az a dimenziótlan kis paraméter, amely szerint a sorfejtést végezzük.

kifejezést kapjuk. Az U_{12}, U_{123}, \dots mennyiségek mindegyike csak az atomok közötti távolságoktól függ; ezért az atomok relatív koordinátáit bevezetve (mondjuk az első atomhoz viszonyítva) az integrálok számát eggyel csökkenthetjük, a kiintegrált rész pedig egy V szorzót eredményez:

$$\Omega = -PV = -T \ln \left\{ 1 + \xi V + \frac{\xi^2 V}{2!} \int e^{-U_{12}/T} dV_2 + \frac{\xi^3 V}{3!} \iint e^{-U_{123}/T} dV_2 dV_3 + \dots \right\}.$$

Végül fejtjük ki ezt a kifejezést ξ hatványai szerint: az így kapott sor

$$P = T \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_n}{n!} \xi^n \quad (75,4)$$

alakú, ahol

$$J_1 = 1, \quad J_2 = \int (e^{-U_{12}/T} - 1) dV_2, \quad (75,5)$$

$$J_3 = \iint (e^{-U_{123}/T} - e^{-U_{12}/T} - e^{-U_{13}/T} - e^{-U_{23}/T} + 2) dV_2 dV_3$$

stb. A J_n integrálok egyszerű szerkezetűek: J_n -ben az integrandus csak akkor különbözik lényegesen nullától, ha n darab atom közel van egymáshoz, azaz n atom ütközésekor.

Ha (75,4)-et μ szerint differenciáljuk, akkor megkapjuk a gázz részecskék számát:

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

Figyelembe véve, hogy a (75,3) definíció szerint $\partial \xi / \partial \mu = \xi / T$, végül az

$$N = V \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_n}{(n-1)!} \xi^n \quad (75,6)$$

összefüggést kapjuk. A (75,4) és (75,6) egyenletek paraméteres alakban (ξ a paraméter) meghatározzák a P, V és T közötti kapcsolatot, azaz a gáz állapotegyenletét. A ξ paramétert kiküszöbölve, az állapotegyenletet (75,1) alakú sor formájában kaphatjuk meg, tetszőleges számú taggal.⁷

⁷ Első közelítésben $P = T\xi$, $N = V\xi$, ahonnan $P = NT/V = P_{id}$. Második közelítésben

$$P = T\xi \left(1 + \frac{J_2}{2} \xi \right), \quad N = V\xi (1 + J_2 \xi);$$

ezekből az egyenlőségek közül ξ -t kiküszöbölve (ugyanilyen pontossággal) azt kapjuk, hogy

$$P = \frac{NT}{V} - \frac{N^2 T}{2V^2} J_2,$$

ami megegyezik (74,6)-tal.

76. §. A van der Waals-egyenlet

A gázokban a molekulák közötti kölcsönhatás nagyon gyenge. E kölcsönhatás növekedtével a gáz tulajdonságai egyre jobban eltérnek az ideális gázétól, és végül a gáz kondenzálódik, azaz cseppfolyóssá válik. Ez utóbbi halmazállapotban a molekulák közötti kölcsönhatás nagy, sajátosságai pedig (és így a folyadék tulajdonságai is) erősen függenek a folyadék fajtájától. Ezért nem lehet olyan általános képletet felállítani, amely kvantitatív módon leírná a folyadékok tulajdonságait (ahogy erre már korábban rámutattunk).

Felírhatunk azonban olyan *interpolációs formulát*, amely kvalitatív módon leírja a folyadék–gáz átmenetet. Ennek a képletnek helyes eredményeket kell adni a két határesetben. Ritka gázok esetén az ideális gázokra érvényes képletekbe kell átmennie, a sűrűség növekedésével pedig, mikor a gáz a folyadékállapothoz közeledik, figyelembe kell venni az anyag korlátozott összenyomhatóságát. Az ilyen formula ekkor kvalitatív módon leírja a gáz viselkedését a két határeset között is.

Az interpolációs formula levezetése érdekében vizsgáljuk meg részletesebben az ideális viselkedéstől való eltérést magas hőmérsékleten. Mint az előző szakaszban is tettük, először egyatomos gázt vizsgálunk; a korábban ismertetett okok miatt azonban az ilyen gázokra érvényes képletek éppúgy alkalmazhatók többatomos gázokra is.

A gáz atomjai kölcsönhatásának a 74. §-ban leírt jellemző tulajdonságai (11. ábra) lehetővé teszik, hogy meghatározzuk a $B(T)$ függvény $1/T$ hatványai szerinti sorában az első tagok alakját; itt feltételezzük, hogy az U_0/T arány kicsi:

$$\frac{U_0}{T} \ll 1. \quad (76,1)$$

Mivel U_{12} csak az atomok közötti r távolság függvénye, a (74,5) integrálban $dV = 4\pi r^2 dr$. Az r szerinti integrálás tartományát két részre osztva, azt kapjuk, hogy

$$B(T) = 2\pi \int_0^{2r_0} (1 - e^{-U_{12}/T}) r^2 dr + 2\pi \int_{2r_0}^{\infty} (1 - e^{-U_{12}/T}) r^2 dr.$$

De ha r értékei 0 és $2r_0$ között vannak, akkor az U_{12} potenciális energia általában nagyon nagy. Ezért az első integrálban az $\exp(-U_{12}/T)$ tagot 1 mellett elhanyagolhatjuk, és így az integrálás eredménye a $b = 16\pi r_0^3/3$ pozitív mennyiség (ha egyatomos gázra r_0 -t az atom sugarának tekintjük, akkor b az atom térfogatának négyszerese). A második integrálban mindenhol $|U_{12}|/T \leq U_0/T \ll 1$, és ezért az integrandust kifejtethetjük U_{12}/T hatványai szerint; a sorfejtés első nem eltűnő tagját megtartva, a

második integrál:

$$-\frac{2\pi}{T} \int_{2r_0}^{\infty} |U_{12}| r^2 dr = -\frac{2a}{T},$$

ahol a pozitív állandó. Így azt kapjuk, hogy

$$B(T) = b - \frac{a}{T}. \quad (76,2)$$

Ezt a kifejezést (74,4)-be és (74,7)-be helyettesítve, megkapjuk a gáz szabad energiáját:

$$F = F_{id} + \frac{N^2}{V} (bT - a) \quad (76,3)$$

és termodinamikai potenciálját:

$$\Phi = \Phi_{id} + NP \left(b - \frac{a}{T} \right). \quad (76,4)$$

A keresett interpolációs formulát megkaphatjuk a (76,3) összefüggésből, amely maga nem elégíti ki a szükséges feltételeket, mivel nem veszi figyelembe az anyag korlátozott mértékű összenyomhatóságát. Helyettesítsük be F_{id} kifejezését (42,4)-ből (76,3)-ba. Ekkor az

$$F = Nf(T) - NT \ln \frac{e}{N} - NT \left(\ln V - \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V} \quad (76,5)$$

összefüggést kapjuk. A gáz szabad energiájára vonatkozó (74,4) képlet levezetésekor feltételeztük, hogy bár a gáz nem elég ritka ahhoz, hogy ideálisnak tekinthessük, térfogata mégis elegendően nagy (úgy, hogy a molekulák háromszoros stb. ütközései elhanyagolhatóak legyenek), azaz a molekulák közötti távolság általában lényegesen nagyobb a méretüknél. Mindenesetre azt mondhatjuk, hogy a gáz V térfogata lényegesen nagyobb, mint Nb . Ezért

$$\ln(V - Nb) = \ln V + \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right) \approx \ln V - \frac{Nb}{V}.$$

Így tehát (76,5)-öt a következő alakba írhatjuk:

$$F = Nf(T) - NT \ln \frac{e}{N} (V - Nb) - \frac{N^2 a}{V} = F_{id} - NT \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right) - \frac{N^2 a}{V}. \quad (76,6)$$

Ebben a formában ez az összefüggés kielégíti a fenti feltételeket, mivel nagy V -nél az ideális gáz szabad energiájának képletébe megy át, kis V -nél pedig biztosítja azt a feltételt, hogy a gáz nem nyomható össze korlátlanul (ha $V < Nb$, a logaritmus argumentuma negatívvá válik).

A szabad energia ismeretében meghatározhatjuk a gáz nyomását:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V-Nb} - \frac{N^2a}{V^2},$$

vagy

$$\left(P + \frac{N^2a}{V^2}\right)(V-Nb) = NT. \quad (76,7)$$

Ez egyúttal a reális gáz keresett interpolációs állapotegyenlete, a *van der Waals-egyenlet*. Ez az egyenlet természetesen csak az adott feltételeket kielégítő végtelen sok interpolációs formula egyike, és semmilyen fizikai alapunk nincs arra, hogy ezek közül bármelyiket is előnyben részesítsük. A van der Waals-egyenlet azonban a leg-egyszerűbb és a legkönnyebben alkalmazható.⁸

A gáz entrópiáját (76,6)-ból kaphatjuk meg:

$$S = S_{id} + N \ln \left(1 - \frac{Nb}{V}\right), \quad (76,8)$$

a gáz $E = F + TS$ energiája pedig

$$E = E_{id} - \frac{N^2a}{V}. \quad (76,9)$$

Ebből világosan látható, hogy a van der Waals-gáz $C_p = (\partial E / \partial T)_p$ fajhője ugyanaz, mint az ideális gázé; csak a hőmérséklettől függ, és többek között lehet állandó is. A C_p fajhőről viszont könnyen beláthatjuk (l. 1. feladat), hogy nemcsak a hőmérséklettől, hanem a térfogattól is függ, és így nem lehet állandó.

A második tag (76,9)-ben a gázmolekulák kölcsönhatási energiájának felel meg; ez természetesen negatív, mivel a molekulák között ható erők átlagosan vonzóak.

⁸ E képlet konkrét alkalmazásakor az a és b állandókat úgy kell megválasztani, hogy a legjobb egyezést kapjuk a kísérlettel. Ekkor a b állandót már egyáltalán nem tekinthetjük egy molekula térfogata négyzérésének, még egyatomos gázban sem.

Feladatok

1. Határozzuk meg a $C_p - C_v$ különbséget a van der Waals-egyenlettel leírt reális gáz esetében.

Megoldás. A (16,10) képlet és a van der Waals-egyenlet segítségével:

$$C_p - C_v = \frac{N}{1 - \frac{2Na}{TV^3}(V-Nb)^2}.$$

2. Határozzuk meg az adiabatikus folyamat egyenletét egy C_v állandó fajhőjű van der Waals-gázra.

Megoldás. Helyettesítsük be (76,8)-ba az $S_{id} = N \ln V + Nc_v \ln T$ kifejezést (a lényegtelen állandókat elhagytuk), majd S -et állandónak véve, a

$$(V-Nb)T^{c_v} = \text{const}$$

összefüggést kapjuk. Ez abban különbözik az ideális gáz megfelelő egyenletétől, hogy itt V helyett $V-Nb$ áll.

3. Ugyanennél a gáznál határozzuk meg a hőmérséklet-változást abban az esetben, ha a gáz vákuumban V_1 térfogatról V_2 térfogatra terjed ki.

Megoldás. Ha a gáz vákuumban terjed ki, energiája állandó marad. Ezért (76,9)-ből ($E_{id} = Nc_v T$ felhasználásával):

$$T_2 - T_1 = \frac{Na}{C_v} \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right).$$

4. Határozzuk meg a Joule-Thomson-folyamat inverziós pontjának nyomásfüggését van der Waals-gáz esetén.

Megoldás. Az inverziós pontot a $(\partial T / \partial V)_p = T/V$ egyenlet határozza meg [l. (74,9)]. Ha ide (76,7)-ből behelyettesítjük T -t, olyan egyenletet kapunk, amelyet (76,7) figyelembevételével kell megoldanunk. A számítás az inverziós pont nyomásfüggésére a következő eredményt adja:

$$T_{inv} = \frac{2a}{9b} \left(2 \pm \sqrt{1 - \frac{3b^2}{a} P} \right)^2.$$

Ha $P < a/3b^2$, két inverziós pont van, amelyek között a $(\partial T / \partial P)_w$ derivált pozitív, ezen a hőmérséklet-tartományon kívül pedig negatív. Ha $P > a/3b^2$, akkor nincs inverziós pont, és $(\partial T / \partial P)_w$ mindenhol negatív.⁹

77. §. A viriál-együttható és a szórási amplitúdó kapcsolata

A 74–76. §-okban a viriál-együtthatók meghatározásakor a klasszikus statisztikából indultunk ki, ami gyakorlatilag mindig jogos. Módszertanilag azonban ezeknek az együtthatóknak a meghatározása a kvantumos esetben is érdekes; a valóságban

⁹ A 74. § végén vizsgált esetben a felső inverziós pont felel meg, ha $P \rightarrow 0$ ($T_{inv} = 2a/b$). Egy gázban kis P esetén az alsó inverziós pont hiányozhat, mivel a gáz folyadékká alakulhat át.

ilyen számítás a héliumra alkalmazható elegendően alacsony hőmérsékleteken. Megmutatjuk, hogyan számítható ki a második viriál-együttható a gázrészecskék közötti párkölcsönhatás kvantálásának figyelembevételével (*E. Beth, G. E. Uhlenbeck, 1937*). Egyatomos gázt vizsgálunk, amelyben az atomok elektronjainak nincs eredő impulzusmomentuma; a hélium esetére gondolva, a meghatározottság kedvéért tételezzük fel azt is, hogy az atommagok spinje nulla, és az atomok Bose-statisztikát követnek.

A bennünket érdeklő közelítésben az Ω potenciált meghatározó (35,3) képletben elegendő az N szerinti összeg első három tagját megtartani:

$$\Omega = -T \ln \left\{ 1 + \sum_n e^{(\mu - E_{1n})/T} + \sum_n e^{(2\mu - E_{2n})/T} \right\}. \quad (77,1)$$

Itt E_{1n} -nel az egyes atomok, E_{2n} -nel pedig a két kölcsönható atom energianívóit jelöltük. A termodinamikai mennyiségekben csak az atomok közvetlen kölcsönhatásával kapcsolatos korrekciós tagokat számíthatjuk ki; a kvantummechanikai kicserélődési hatásokkal kapcsolatos korrekciókat, melyek már az ideális gázban is előfordulnak, az (56,15) képlet határozza meg, amelynek alapján a második viriál-együttható „kicserélődési része” (Bose-statisztika esetén):

$$B_{ex} = -\frac{1}{2} (\pi\hbar^2/mT)^{3/2}. \quad (77,2)$$

Így a feladatot visszavezettük a

$$Z^{(2)} = \sum_n \exp \left(\frac{2\mu - E_{2n}}{T} \right)$$

összeg kiszámítására, amelyből még le kell vonnunk azt a kifejezést, amit két, nem-kölcsönható atomra kapnánk.

Az E_{2n} energianívók a két atom tömegközéppontja mozgásának kinetikus energiájából ($p^2/4m$, ahol \mathbf{p} ennek a mozgásnak az impulzusa, m egy atom tömege) és egymáshoz viszonyított mozgásuk energiájából tevődnek össze. Az utóbbit jelölje ε ; ez az $U_{12}(\mathbf{r})$ centrális térben mozgó $m/2$ tömegű részecske egyik energianívója (U_{12} az atomok kölcsönhatásának potenciális energiája, $m/2$ a két atom redukált tömege). A tömegközéppont mozgása mindig kváziklasszikus, így a koordinátái és impulzusai szerinti integrálást a szokásos módon elvégezve (I. 42. §), a

$$Z^{(2)} = V e^{2\mu/T} \left(\frac{mT}{\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \sum e^{-\varepsilon/T}$$

eredményt kapjuk.

Ha a $Z^{(2)}$ összegnek a részecskék kölcsönhatásával kapcsolatos részét Z_k jelöli, akkor Ω -t az

$$\Omega = \Omega_{id} - TV e^{2\mu/T} \left(\frac{mT}{\pi\hbar^2} \right)^{3/2} Z_k$$

alakba írhatjuk. Ha a második tagot az első mellett kis járuléknak tekintjük, és kifejezzük T , V és N segítségével [az ideális gáz kémiai potenciáljának (45,5) kifejezése felhasználásával], akkor megkapjuk a szabad energia kifejezését:

$$F = F_{id} - T \frac{8N^2}{V} \left(\frac{\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} Z_k.$$

Ezt V szerint differenciálva megkapjuk a nyomást, és így a viriál-együtthatónak az atomok kölcsönhatásával kapcsolatos, bennünket érdeklő része:

$$B_k(T) = -8 \left(\frac{\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} Z_k. \quad (77,3)$$

Az ε energianívók spektruma negatív diszkrét értékekből (melyek az atomok véges relatív mozgásának felelnek meg) és folytonos eloszlású pozitív értékekből (szabad mozgás) áll. Az első részt jelölje ε_n , a másodikat pedig a p^2/m alakba írhatjuk, ahol \mathbf{p} az egymástól nagy távolságban levő atomok relatív mozgásának az impulzusa. A diszkrét spektrum szerinti

$$\sum_n e^{\varepsilon_n/T}$$

összeget Z_k teljes egészében tartalmazza. A folytonos spektrum szerinti integrálból viszont le kell vonnunk a nemkölcsönható részecskék szabad mozgásának megfelelő részt. Ezt a következő módon végezhetjük el.

Nagy r távolságokra az l pálya-impulzusmomentumú és p^2/m pozitív energiájú stacionárius állapot hullámfüggvényének aszimptotikus alakja:

$$\psi = \frac{\text{const}}{r} \cdot \sin \left(\frac{p}{\hbar} r - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right),$$

ahol a $\delta_l = \delta_l(p)$ fázisok az $U_{12}(r)$ potenciál konkrét alakjától függenek (I. III. 33. §). Tételezzük fel most, hogy az r csak nulla és egy véges, de nagyon nagy R érték között változhat. Ekkor a p impulzus csak diszkrét értékeket vehet fel, amelyeket a $\psi(R) = 0$ határfeltétel határoz meg:

$$\frac{p}{\hbar} R - \frac{l\pi}{2} + \delta_l = s\pi,$$

ahol s egész szám. De ha R nagyon nagy, akkor ezeknek az értékeknek a sorozata nagyon sűrű, és a

$$\sum_p e^{-p^2/mT}$$

összegben integrálásra térhetünk át. Ezért az összegezendő kifejezést szorozzuk meg (adott l -nél) a

$$ds = \frac{1}{\pi} \left(\frac{R}{\hbar} + \frac{d\delta_l}{dp} \right) dp$$

mennyiséggel, és integráljuk p szerint; az eredményt ezután még meg kell szorozni $(2l+1)$ -gyel (a pálya-impulzuszórási iránya szerinti elfajulás fokával), és összegezni kell l szerint:

$$\sum_p e^{-p^2/mT} = \frac{1}{\pi} \sum_l (2l+1) \int_0^\infty \left(\frac{R}{\hbar} + \frac{d\delta_l}{dp} \right) e^{-p^2/mT} dp.$$

A Bose-statisztikát követő, nulla spinű részecskék koordináta-hullámfüggvényeinek szimmetrikusnak kell lenniük; ez azt jelenti, hogy l csak páros lehet, és így az l szerinti összegezést az összes páros számra kell elvégezni.

Szabad mozgásnál minden fázis eltűnik: $\delta_l = 0$. Ezért ebben az esetben az összegnek az a része marad meg, amit el kell hagynunk, mivel ez nem az atomok kölcsönhatásával kapcsolatos. Így a keresett Z_k -ra a következő kifejezést kapjuk:

$$Z_k = \sum_n e^{i\epsilon_n/T} + \frac{1}{\pi} \sum_l \int_0^\infty (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} e^{-p^2/mT} dp, \quad (77,4)$$

a $B = B_{ex} + B_k$ viriál-együttható pedig

$$B(T) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\pi \hbar^2}{mT} \right)^{3/2} (1 + 16Z_k). \quad (77,5)$$

Mint ismeretes, a δ_l fázisok meghatározzák az $U_{12}(r)$ potenciáltérben mozgó részecskék szórási amplitúdóját az

$$f(\theta) = \frac{\hbar}{2ip} \sum_l (2l+1) (e^{2i\delta_l} - 1) P_l(\cos \theta)$$

képletnek megfelelően,¹⁰ ahol P_l -ek a Legendre-polinomok, θ a beesési és a szóródási

¹⁰ L. III. 123. §. A $d\Omega$ térszögbe történő szóródás hatáskeresztmetszete $|f(\theta)|^2 d\Omega$.

irány közötti szög; az adott esetben az összegezést minden páros l értékre kell elvégezni. Ennek alapján a (77,4)-ben szereplő integrált kifejezhetjük a szórási amplitúdóval. Az $f(\theta)$ -ra kapott kifejezés közvetlen behelyettesítésével könnyen meggyőződhetünk arról, hogy fennáll a következő összefüggés:

$$\sum_l (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} = \frac{1}{2\hbar} \frac{d}{dp} \{p[f(0) + f^*(0)]\} + \frac{i}{4\pi\hbar^2} \int p^2 \left(f \frac{\partial f^*}{\partial p} - f^* \frac{\partial f}{\partial p} \right) d\Omega.$$

A bal oldal éppen a (77,4) integrandusában szereplő összeg. Behelyettesítve ezt (77,4)-be, és az egyik tagot parciálisan integrálva, a következő eredményt kapjuk:

$$Z_k = \sum_n e^{i\epsilon_n/T} + \frac{1}{\pi \hbar m T} \int_0^\infty p^2 e^{-p^2/mT} [f(0) + f^*(0)] dp + \frac{i}{(2\pi\hbar)^2} \int \int p^2 e^{-p^2/mT} \left(f \frac{\partial f^*}{\partial p} - f^* \frac{\partial f}{\partial p} \right) dp d\Omega. \quad (77,6)$$

Ha az $U_{12}(r)$ térben diszkrét nívók vannak, akkor elegendően alacsony hőmérsékleten $B(T)$ hőmérsékletfüggését lényegében a diszkrét nívók szerinti összeg határozza meg, amely T csökkenésével exponenciálisan növekszik. Előfordulhat azonban, hogy a diszkrét nívók teljesen hiányoznak; ebben az esetben a viriál-együttható valamilyen hatványfüggvény szerint függ a hőmérséklettől (ha figyelembe vesszük, hogy $p \rightarrow 0$ esetén a szórási amplitúdó egy állandó határértékhez tart, akkor könnyen beláthatjuk, hogy elég alacsony hőmérsékleten B -t lényegében a B_{ex} tag határozza meg).

Megjegyezzük, hogy ha gyenge a kölcsönhatás, és a részecskék ütközését Born-közelítésben írhatjuk le, a szórási amplitúdó kicsi, így (77,6)-ban a harmadik tagot, amely négyzetes ebben az amplitúdóban, elhagyhatjuk. Ebben az esetben nincsenek kötött állapotok, ezért (77,6)-ban az első tag sem jelenik meg. Ha felhasználjuk az $f(0)$ szórási amplitúdó ismert kifejezését Born-közelítésben, könnyen meggyőződhetünk arról, hogy F kifejezése pontosan megegyezik a (32,3) képlettel (a négyzetes tag nélkül), ahogy azt ebben az esetben el is várjuk.

Feladat

Határozzuk meg a kváziklasszikus esetben egyatomos gáz $B(T)$ viriál-együtthatójának (\hbar^2 rendű) kvantumkorrekcióját.

Megoldás. A klasszikus szabad energiához járuló korrekciót a (33,15) képlet határozza meg. Figyelembe véve, hogy az adott esetben az atomok között csak párkölcsönhatás van, és hogy U_{12}

csak az atomok közötti távolság függvénye, a

$$B_{kv} = \frac{\pi \hbar^2}{6mT^3} \int_0^\infty \left(\frac{dU_{12}}{dr} \right)^2 e^{-U_{12}/T} r^2 dr$$

összefüggést kapjuk. Ez a kifejezés a (74,5) szokásos klasszikus értékhez adódó korrekció. Megjegyezzük, hogy $B_{kv} > 0$.

78. §. A klasszikus plazma termodinamikai mennyiségei

A 75. §-ban a reális gázok termodinamikai mennyiségeinek kiszámításakor alkalmazott módszer, mint tudjuk, nem használható töltött részecskékből álló gáz esetén, amelyben a részecskék kölcsönhatását a Coulomb-törvény írja le, mivel ebben az esetben a képletekben fellépő integrálok divergensek. Ezért az ilyen gáz külön vizsgálatot igényel.

Tekintsünk egy teljesen ionizált gázt (*plazmát*). Részecskéinek töltését jelölje $z_a e$, ahol az a indexszel az eltérő fajtájú ionokat különböztetjük meg (e az elemi töltés, z_a pedig pozitív vagy negatív egész szám). Legyen továbbá n_{a0} az a típusú ionok száma a gáz egységnyi térfogatában. A gáz egésze természetesen elektromosan semleges, azaz

$$\sum_a z_a n_{a0} = 0. \quad (78,1)$$

Tételezzük fel, hogy a gáz viselkedése csak kevéssé tér el az ideális gázétól. Ez akkor állhat fenn, ha két ion átlagos Coulomb-kölcsönhatási energiája [$\sim (ze)^2/r$, ahol $r \sim n^{-1/3}$ az ionok közötti átlagos távolság] kicsi az ionok átlagos kinetikus energiájához ($\sim T$) képest. Így tehát $(ze)^2 n^{1/3} \ll T$, vagy

$$n \ll \left(\frac{T}{z^2 e^2} \right)^3. \quad (78,2)$$

Mivel a plazma elektromosan semleges, részecskéi Coulomb-kölcsönhatásából származó energiájának átlagértéke nulla lenne, ha a részecskék egymástól függetlenül, egyenletesen oszlanának el a térben. Ezért a plazma termodinamikai mennyiségeibe elsőrendű korrekciók (az ideális gázban felvett értékükhöz képest) csak akkor jelennek meg, ha figyelembe vesszük a különböző részecskék helyzete közötti korrelációt. Ezt juttatjuk kifejezésre azzal, hogy a fenti korrekciókat *korrelációs tagoknak* nevezzük.

Kezdjük a plazma energiájában fellépő E_{korrt} korrelációs tag meghatározásával. Az elektrosztatikából tudjuk, hogy töltött részecskék rendszerének elektrosztatikus kölcsönhatási energiája olyan összeg felével egyenlő, amelyben az egyes tagok a töltéseknek és azoknak a potenciáloknak a szorzata, amiket a fennmaradó összes többi töltés hoz létre a kiválasztott töltés helyén. Az adott esetben

$$E_{\text{korrt}} = V \cdot \frac{1}{2} \sum_a e z_a n_{a0} \varphi_a, \quad (78,3)$$

ahol φ_a egy a típusú ionra ható, a többi töltés által keltett tér potenciálja. E potenciálok meghatározásakor a következő módon járunk el.¹¹

Az ionok mindegyike maga körül valamilyen (átlagosan gömbszimmetrikus) inhomogén töltéeloszlású *ionfelhőt* hoz létre. Más szóval, ha a gázban levő ionok valamelyikét kiválasztjuk, és a fennmaradó ionoknak az adott ionhoz viszonyított sűrűségeloszlását vizsgáljuk, akkor ez a sűrűség csak a középponttól mért r távolságtól függ. Jelölje az a típusú ionok sűrűségeloszlását ebben az ionfelhőben n_a . Mindegyik a típusú ion potenciális energiája az adott ion körüli elektrosztatikus térben $z_a e \varphi$, ahol φ ennek a térnek a potenciálja. Ezért a (38,6) Boltzmann-képlet szerint:

$$n_a = n_{a0} \exp \left(-\frac{z_a e \varphi}{T} \right). \quad (78,4)$$

Az állandó együttható n_{a0} , mivel a középponttól nagy távolságban (ahol $\varphi \rightarrow 0$) az ionfelhő sűrűsége a gáz ionjainak átlagos sűrűségébe megy át.

Az ionfelhőben a tér φ potenciálját a benne levő töltések sűrűségével ($\sum e z_a n_a$) az elektrosztatikus Poisson-egyenlet kapcsolja össze:

$$\Delta \varphi = -4\pi e \sum_a z_a n_a. \quad (78,5)$$

A (78,4)-ből és (78,5)-ből alkotott egyenletrendszerből az elektronok és az ionok *önkonzisztens* elektrosztatikus tere meghatározható.

Feltételezésünk szerint az ionok közötti kölcsönhatás viszonylag gyenge, ezért az $e z_a \varphi$ energia kicsi T -hez képest, és (78,4)-et közelítőleg az

$$n_a = n_{a0} - \frac{n_{a0} e z_a}{T} \varphi \quad (78,6)$$

¹¹ Az ismertetett módszert *Debye és Hückel* alkalmazta az erős elektrolitok termodinamikai mennyiségeinek a kiszámítására (*P. Debye, E. Hückel, 1923*).

alakba írhatjuk. Helyettesítsük be ezt a kifejezést (78,5)-be, és vegyük figyelembe az egész gáz semlegességének (78,1) feltételét; így a

$$\Delta\varphi - \kappa^2\varphi = 0 \quad (78,7)$$

egyenletet kapjuk, ahol bevezettük a

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{T} \sum_a n_{a0} z_a^2 \quad (78,8)$$

jelölést. A κ mennyiség reciprok-hosszúság dimenziójú.

A (78,7) egyenlet gömbszimmetrikus megoldása

$$\varphi = \text{const} \cdot \frac{e^{-\kappa r}}{r}.$$

A középpont közvetlen környezetében a térnek az adott töltés tiszta Coulomb-terébe kell átmennie (ezt a töltést $z_b e$ jelöli), azaz ha r elég kicsi, akkor $\varphi \approx ez_b/r$ alakú, ezért az állandó együttható $z_b e$ -vel egyenlő. Így a keresett potenciáeloszlás:

$$\varphi = ez_b \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \quad (78,9)$$

Ebből azt is láthatjuk, hogy az $1/\kappa$ -hoz képest nagy távolságokban a tér igen kicsivé válik. Ezért az $1/\kappa$ mennyiséget adott ion által létrehozott ionfelhő méretét meghatározó mennyiségnek tekinthetjük (ezt a mennyiséget *Debye–Hückel-sugárnak* is szokás nevezni). Természetesen minden számításunkban feltételezzük, hogy ez a sugár nagy az ionok közötti átlagos távolsághoz képest [ez a feltétel nyilvánvalóan azonos a (78,2) feltétellel].

Ha a (78,9) potenciált sorba fejtjük, akkor κr kis értékeinél

$$\varphi = \frac{ez_b}{r} - ez_b \kappa + \dots$$

Az elhagyott tagok $r = 0$ esetén eltűnnek. Az első tag magának az adott ionnak a Coulomb-tere. A második tag pedig nyilvánvalóan a „felhő” összes többi ionja által az adott ion helyén létrehozott potenciál; ez éppen az a mennyiség, amelyet a (78,3) képletbe kell helyettesítenünk: $\varphi_a = -ez_b \kappa$.

A plazma energiájának korrelációs részére tehát a következő kifejezést kapjuk:

$$E_{\text{korrt}} = -\frac{V}{2} \kappa e^2 \sum_a n_{a0} z_a^2 = -V e^3 \sqrt{\frac{\pi}{T}} \left(\sum_a n_{a0} z_a^2 \right)^{3/2}, \quad (78,10)$$

vagy a gázban levő különböző ionok teljes $N_a = n_{a0} V$ számának bevezetésével:

$$E_{\text{korrt}} = -e^3 \sqrt{\frac{\pi}{TV}} \left(\sum_a N_a z_a^2 \right)^{3/2}. \quad (78,11)$$

Ez az energia a gáz hőmérsékletének és térfogatának négyzetgyökével fordítottan arányos.

Az $\frac{E}{T^2} = -\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T}$ termodinamikai összefüggés integrálásával E_{korrt} -ből megkaphatjuk a megfelelő járulékot a szabad energiához:

$$F = F_{\text{id}} - \frac{2e^3}{3} \sqrt{\frac{\pi}{TV}} \left(\sum_a N_a z_a^2 \right)^{3/2} \quad (78,12)$$

(az integrálás során fellépő állandót nullának kell vennünk, mivel $T \rightarrow \infty$ esetén $F = F_{\text{id}}$). Ebből a nyomás

$$P = \frac{NT}{V} - \frac{e^3}{3V^{3/2}} \sqrt{\frac{\pi}{T}} \left(\sum_a N_a z_a^2 \right)^{3/2}, \quad (78,13)$$

ahol $N = \sum_a N_a$. A Φ termodinamikai potenciált F -ből a kis változások tételével kaphatjuk meg (ahogy ezt a 74. §-ban tettük), azaz, ha (78,12)-ben a második tagot F_{id} mellett kis korrekciónak tekintjük, és a szükséges pontossággal kifejezzük a P és T változók segítségével,¹² akkor Φ -ra a következő kifejezést kapjuk:

$$\Phi = \Phi_{\text{id}} - \frac{2e^3}{3T} \left(\frac{\pi P}{N} \right)^{1/2} \left(\sum_a N_a z_a^2 \right)^{3/2}. \quad (78,14)$$

79. §. A korrelációs függvények módszere

Az előző szakaszban ismertetett Debye–Hückel-módszer előnye, hogy egyszerű, és fizikailag jól áttekinthető. Másrészt viszont a módszer alapvető hiányossága, hogy a koncentrációk szerinti következő közelítések kiszámítására nem általánosítható. Ezért most röviden ismertetünk egy másik módszert is (melyet *N. N. Bogoljubov* java-

¹² Ezt a módszert nem alkalmazhattuk a (78,11)-ről (78,12)-re való áttéréskor, mivel a (78,11) energia nem az ehhez szükséges S és V változókkal volt kifejezve.

solt 1946-ban), amely, bár bonyolultabb, de segítségével elvileg a termodinamikai mennyiségek sorfejtéseinek következő tagjai is kiszámíthatók.

Ez a módszer az úgynevezett *korrelációs függvények* vizsgálatán alapszik, amelyek néhány, a tér adott pontjaiban levő részecske egyidejű helyzetei közötti korrelációkat írják le. A legegyszerűbb és a legfontosabb ezek között a párkorrelációs függvény (w_{ab}), amely annak a valószínűségével arányos, hogy két részecskét (iont) egyidejűleg a tér adott r_a és r_b pontjaiban találjunk (az a és b ion egyaránt lehet azonos és különböző fajtájú). Mivel a gáz homogén és izotrop, ez a függvény természetesen csak $r = |r_b - r_a|$ -tól függ. A normálási együtthatót w_{ab} -ben úgy választjuk meg, hogy $r \rightarrow \infty$ esetén a függvény 1-hez tartson.

Ha a w_{ab} függvény ismert, akkor a keresett E_{kor} energiát nyilvánvalóan az alábbi integrál kiszámításával kaphatjuk meg:¹³

$$E_{\text{kor}} = \frac{1}{2V^2} \sum_{a,b} N_a N_b \iint u_{ab} w_{ab} dV_a dV_b, \quad (79,1)$$

ahol az összegezést a különböző iontípusokra végezzük el; u_{ab} két, egymástól r távolságban levő ion Coulomb-kölcsönhatási energiája.

A Gibbs-eloszlás kifejezése szerint a w_{ab} függvényt a következő képlet határozza meg:

$$w_{ab} = \frac{1}{V^{N-2}} \int \exp \left\{ \frac{F - F_{\text{id}} - U}{T} \right\} dV_1 dV_2 \dots dV_{N-2}, \quad (79,2)$$

ahol U az összes ion Coulomb-kölcsönhatási energiája, és a két adott ion kivételével az összes ion koordinátái szerint integrálni kell. Ennek az integrálnak a közelítő kiszámításához a következő „fogást” alkalmazzuk.

Differenciáljuk a (79,2) egyenlőséget a b ion koordinátái szerint:

$$\frac{\partial w_{ab}}{\partial r_b} = -\frac{w_{ab}}{T} \frac{\partial u_{ab}}{\partial r_b} - \frac{1}{VT} \sum_c N_c \int \frac{\partial u_{bc}}{\partial r_b} w_{abc} dV_c, \quad (79,3)$$

ahol az utolsó tagban valamennyi iontípusra összegezzünk, w_{abc} pedig a harmadrendű korrelációs függvény, amelyet (79,2)-höz hasonlóan a

$$w_{abc} = \frac{1}{V^{N-3}} \int \exp \left\{ \frac{F - F_{\text{id}} - U}{T} \right\} dV_1 dV_2 \dots dV_{N-3}$$

egyenlet határoz meg.

¹³ Ez a képlet természetesen nincs kapcsolatban azzal, hogy a részecskék kölcsönhatása Coulomb-szerű, és csak a kölcsönhatás párjellegét tételezi fel.

Ha feltételezzük, hogy a gáz elég ritka, és csak az elsőrendű tagokat vizsgáljuk, akkor a harmadrendű korrelációs függvény kifejezhető párkorrelációs függvények segítségével. Valóban, ha elhanyagoljuk azt a lehetőséget, hogy mind a három ion egymás közelében található, akkor

$$w_{abc} = w_{ab} w_{bc} w_{ac}.$$

Az adott közelítésben úgy tekinthetjük, hogy még a részecskepárok sincsenek olyan közel egymáshoz, hogy w_{ab} lényegesen különbözhessen 1-től. Bevezetve az

$$\omega_{ab} = w_{ab} - 1 \quad (79,4)$$

kis mennyiségeket, és ezek magasabb hatványait elhanyagolva, w_{abc} a

$$w_{abc} = \omega_{ab} + \omega_{bc} + \omega_{ac} + 1 \quad (79,5)$$

alakba írható.

Ha ezt a kifejezést a (79,3) jobb oldalán álló integrálba helyettesítjük, akkor csak az ω_{ac} -s tag marad meg; mivel a gáz izotrop, a többi tag azonosan nulla. A jobb oldal első tagjában elegendő a $w_{ab} = 1$ értéket venni. Így

$$\frac{\partial \omega_{ab}}{\partial r_b} = -\frac{1}{T} \frac{\partial u_{ab}}{\partial r_b} - \frac{1}{TV} \sum_c N_c \int \omega_{ac} \frac{\partial u_{bc}}{\partial r_b} dV_c.$$

Képezzük most az egyenlet mindkét oldalának divergenciáját, s vegyük figyelembe, hogy

$$u_{ab} = \frac{z_a z_b e^2}{r}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a,$$

és használjuk fel az ismert

$$\Delta \frac{1}{r} = -4\pi \delta(\mathbf{r})$$

összefüggést. Ezután az integrálás a δ -függvények megjelenése következtében azonnal elvégezhető, és a

$$\Delta \omega_{ab}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi z_a z_b e^2}{T} \delta(\mathbf{r}) + \frac{4\pi e^2 z_b}{TV} \sum_c N_c z_c \omega_{ac}(\mathbf{r}) \quad (79,6)$$

egyenletrendszeret kapjuk. Ennek a megoldását keressük az

$$w_{ab}(\mathbf{r}) = z_a z_b \omega(\mathbf{r}) \quad (79,7)$$

alakban; ezáltal az egyenletrendszer egyetlen egyenletre redukálódik:

$$\Delta\omega(\mathbf{r}) - \kappa^2\omega(\mathbf{r}) = \frac{4\pi e^2}{T} \delta(\mathbf{r}). \quad (79,8)$$

Ez a végső egyenlet ugyanolyan alakú, mint a (78,7) egyenlet a Debye–Hückel-módszerben [(79,8)-ban a δ -függvény annak a határfeltételnek felel meg, amely $r \rightarrow 0$ esetén a (78,7)-ben szereplő $\varphi(r)$ függvényre áll fenn]. A (79,8) egyenlet megoldása:

$$\omega(r) = -\frac{e^2}{T} \frac{e^{-\kappa r}}{r}, \quad (79,9)$$

amely egyúttal a párkorrelációs függvényeket is meghatározza a plazmában.

Az energiát most egyszerűen úgy számíthatjuk ki, hogy w_{ab} -t a (79,4), (79,7), (79,9) képletekből (79,1)-be helyettesítjük. A két részecske relatív koordinátái szerinti integrálásra áttérve, azt kapjuk, hogy

$$E_{\text{korrt}} = -\frac{V}{2} \sum_{a,b} n_a n_b \int_0^\infty \frac{z_a z_b e^2}{r} \frac{z_a z_b e^2}{T} e^{-\kappa r} 4\pi r^2 dr$$

(a w_{ab} -ben levő 1-es nem ad járulékot az energiához, mivel a plazma elektromosan semleges). Az integrálást elvégezve, visszakapjuk a korábbi (78,11) eredményünket.

A következő közelítésben a számítás jóval terjedelmesebbé válik. A (79,5) feltételezés például ekkor már nem elegendő, és be kell vezetni a háromszoros korrelációkat is; a számítás már nem korlátozódhat a párkorrelációkra. Ezekre (79,3)-hoz hasonló egyenletet kapunk, amely most négyszeres korrelációkat tartalmaz; ezeket azonban az adott (másodrendű) közelítésben visszavezethetjük a háromszoros korrelációkra.¹⁴

80. §. Az elfajult plazma termodinamikai mennyiségei

A 78.§-ban ismertetett elméletben feltételeztük, hogy a plazma távol van az elfajult állapotától, azaz Boltzmann-statisztikát követ. Most vizsgáljuk meg azt az esetet, amikor a plazma hőmérséklete olyan alacsony, hogy a benne levő elektronok

¹⁴ A plazma termodinamikai mennyiségeiben a következő rendű tagokat valójában (más módszerrel) meghatározoták; *A. A. Vegyevov, A. I. Larkin, ZSETF 36, 1133 (1959).*

már elfajultak:

$$T \lesssim \frac{\hbar^2}{m} n^{2/3}, \quad (80,1)$$

ahol m az elektron tömege [l. (57,8)]; ekkor az ionok nagyobb tömegük következtében távol vannak az elfajult állapottól. Emlékeztetünk arra, hogy az elfajult plazma viselkedése akkor van közel az ideális gázéhoz, ha teljesül az

$$\frac{mz^{2/3}e^2}{\hbar^2 n^{1/3}} \ll 1 \quad (80,2)$$

feltétel [l. (57,9)]; ez annál inkább teljesül, minél nagyobb a plazma sűrűsége.

Elfajult gázra termodinamikai változóként (a T hőmérséklet és a V térfogat mellett) az N_a részecskeszámok helyett célszerű a gáz μ_a kémiai potenciáljait bevezetni.¹⁵ Ennek megfelelően kiszámítjuk az Ω termodinamikai potenciált az említett változók függvényében. Megjegyezzük, hogy ebben az esetben nem minden kémiai potenciál független változó; fennáll közöttük a

$$\sum_a z_a N_a = \sum_a z_a \frac{\partial \Omega}{\partial \mu_a} = 0 \quad (80,3)$$

egyenlet, amely a plazma elektromos semlegességéből következik.

Használjuk fel a

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} \right)_{T, V, \mu_a} = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right\rangle$$

összefüggést, amely Ω valamilyen λ paraméter szerinti deriváltját fejezi ki a rendszer Hamilton-operátora ugyenezen deriváltjának átlagértéke segítségével [lásd a (11,4) és (15,11) hasonló képleteket]. Az adott esetben λ paraméterként e^2 -et, a töltés négyzetét választjuk. A plazma Hamilton-operátorában e^2 a részecskék Coulomb-kölcsönhatását leíró \hat{U} operátor együtthatójaként lép fel, ezért

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial e^2} \right)_{T, V, \mu_a} = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial e^2} \right\rangle = \frac{1}{e^2} \langle \hat{U} \rangle, \quad (80,4)$$

és így Ω kiszámítását visszavezetjük az $\langle \hat{U} \rangle$ átlagérték meghatározására.

¹⁵ A kémiai potenciálok definícióját egy keverék összetevőire lásd a 85.§-ban.

Látjuk majd, hogy a közelítőleg elfajult plazmában az ideális gáz termodinamikai mennyiségeihez járuló korrekciókban az elektronok kölcsönhatásának kicserélődési része játszik meghatározó szerepet (amely a klasszikus esetben nem lényeges, és a 78. §-ban egyáltalán nem vettük figyelembe). Ennek megfelelően az \hat{U} operátorban csak azokat a tagokat írjuk fel, amelyek az elektronok Coulomb-kölcsönhatását írják le.

Az $\langle \hat{U} \rangle$ mennyiséget legegyszerűbben a másodkvantálás módszerével számíthatjuk ki. Ezt a módszert követve (I. III. 64. §, 65. §), vezessük be a $\psi_{p\sigma}$ normált hullámfüggvények rendszerét, amelyek a V térfogatban mozgó, \mathbf{p} impulzusú és σ spinvetületű szabad elektronok állapotait írják le ($\sigma = \pm 1/2$). A \mathbf{p} impulzus diszkrét értékek végtelen sorozatán fut végig, ahol a szomszédos értékek távolsága nullához tart, ha $V \rightarrow \infty$. Vezessük be továbbá a $\psi_{p\sigma}$ állapotokban levő elektronok $\hat{a}_{p\sigma}$ eltüntető és $\hat{a}_{p\sigma}^+$ keltő operátorait, és segítségükkel képezzük a ψ -operátorokat:

$$\hat{\psi} = \sum_{p\sigma} \psi_{p\sigma} \hat{a}_{p\sigma}, \quad \hat{\psi}^+ = \sum_{p\sigma} \psi_{p\sigma}^* \hat{a}_{p\sigma}^+. \quad (80,5)$$

A részecskék Coulomb-kölcsönhatása párkölsönhatás jellegű; egy ilyen kölcsönhatás operátora a másodkvantálás módszerével a következő integrálalakban írható fel:

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \iint \hat{\psi}^+(\mathbf{r}_1) \hat{\psi}^+(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \hat{\psi}(\mathbf{r}_2) \hat{\psi}(\mathbf{r}_1) dV_1 dV_2. \quad (80,6)$$

Ennek az operátornak a kívánt átlagolását két lépésben végezhetjük el: először a rendszer egy adott kvantumállapota szerint, majd pedig a különböző kvantumállapotok egyensúlyi statisztikus eloszlása szerint átlagolunk. A közelítőleg ideális plazmában \hat{U} -t kis perturbációnak tekinthetjük. Számítsuk ki ennek átlagértékét a perturbációszámítás első közelítésében, azaz a nemkölsönható részecskék rendszerének az ideális gáz állapotai szerinti átlagát.

A kvantummechanikai átlagolás a megfelelő diagonális mátrixelemek kiszámítására korlátozódik. A (80,5) ψ -operátorok behelyettesítése után a (80,6) operátor olyan tagok összegeként áll elő, amelyek keltő és eltüntető operátorok különböző, négytényezős szorzatait tartalmazzák:

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \sum \langle \mathbf{p}_1' \mathbf{p}_2' | U_{12} | \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \rangle \hat{a}_{p_1'\sigma_1}^+ \hat{a}_{p_2'\sigma_2}^+ \hat{a}_{p_2\sigma_2} \hat{a}_{p_1\sigma_1}, \quad (80,7)$$

ahol az összegezést az összes impulzusra és spinvetületre el kell végezni, a $\langle \mathbf{p}_1' \mathbf{p}_2' | U_{12} | \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \rangle$ mennyiségek pedig két elektron $U_{12} = e^2 / |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ kölcsönhatási energiájának a mátrixelemei; mivel a Coulomb-kölcsönhatás spinfüggetlen, ezért

ezeket a mátrixelemeket olyan átmenetekre vesszük, amelyekben az elektronok spinvetülete nem változik, tehát a mátrixelemek a

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}$$

koordináta-hullámfüggvények felhasználásával kiszámíthatók.

A (80,7) összegben csak azoknak a tagoknak vannak diagonális mátrixelemei, amelyek két, azonos indexű $\hat{a}_{p\sigma}$, $\hat{a}_{p\sigma}^+$ operátort tartalmaznak, és az $\hat{a}_{p\sigma}^+ \hat{a}_{p\sigma}$ szorzatot egyszerűen az elektronok adott kvantumállapotának betöltési számával helyettesíthetjük.¹⁶ A $\mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_1'$, $\mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_2'$ esetben az

$$\frac{e^2}{2V^2} \sum_{p_1 \neq p_2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} n_{p_1 \sigma_1} n_{p_2 \sigma_2} \int \frac{dV_1 dV_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (80,8)$$

tagokat, a $\mathbf{p}_1' = \mathbf{p}_2$, $\mathbf{p}_2' = \mathbf{p}_1$, $\sigma_1 = \sigma_2$ esetben pedig a

$$-\frac{e^2}{2V^2} \sum_{p_1 \neq p_2} \sum_{\sigma} n_{p_1 \sigma} n_{p_2 \sigma} \int e^{i(p_1 - p_2)(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)/\hbar} \frac{dV_1 dV_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (80,9)$$

tagokat kapjuk (a negatív előjel megjelenése itt az $\hat{a}_{p_1\sigma}^+$ és $\hat{a}_{p_2\sigma}$ operátorok felcserélésének a következménye, amely ahhoz szükséges, hogy az $\hat{a}_{p_1\sigma}^+ \hat{a}_{p_2\sigma}^+ \hat{a}_{p_2\sigma} \hat{a}_{p_1\sigma}$ szorzatot az $\hat{a}_{p_2\sigma}^+ \hat{a}_{p_1\sigma}^+ \hat{a}_{p_1\sigma} \hat{a}_{p_2\sigma}$ alakba írjuk; emlékezzünk arra, hogy fermionoknál ezek az operátorok antikommutálnak).

A (80,8) tagok egyszerűen a térben egyenletesen eloszló elektronok Coulomb-kölcsönhatási energiáját írják le. Ahogy azt a 78. §-ban már megjegyeztük, a plazma elektromos semlegessége következtében ezek a tagok valójában kölcsönösen kiejtik egymást azokkal a hasonló alakú tagokkal, amelyek a többi részecskének (az ionoknak) egymással és az elektronokkal való kölcsönhatási energiáját írják le [és ebben a vonatkozásban nem lényeges, hogy a (80,8)-ban szereplő integrál divergens]. A (80,9) tagok viszont a Coulomb-potenciál nemdiagonális mátrixelemeit tartalmazzák, melyek a keresett kicserélődési hatást fejezik ki.¹⁷

¹⁶ Ami a négy azonos indexű operátor szorzatát tartalmazó tagokat illeti, ezek száma összemérhetetlenül kisebb, mint az egyforma indexű különböző párok száma, és ezért ezeket nem kell figyelembe venni (ezeknek a tagoknak Ω -hoz adódó járuléka egy további $1/V$ hatványt tartalmazna).

¹⁷ A (80,8) és (80,9) tagok szerkezetének jobb megértése érdekében felhívjuk a figyelmet arra, hogy (80,8)-ban az azonos indexű $\hat{a}_{p\sigma}$, $\hat{a}_{p\sigma}^+$ operátorpárok a tér ugyanazon, \mathbf{r}_1 vagy \mathbf{r}_2 pontjában vett ψ -operátorokból származnak, a (80,9)-ben fellépő tagokban viszont ezek a párok különböző pontokban vett ψ -operátoroktól erednek.

Figyelembe véve, hogy makroszkopikus V térfogat esetén az elektronok impulzusainak értékei gyakorlatilag folytonos sorozatot alkotnak, a $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$ szerinti összegezésről áttérhetünk a $V^2 d^3 p_1 d^3 p_2 / (2\pi\hbar)^6$ szerinti integrálásra (ekkor a $\mathbf{p}_1 \neq \mathbf{p}_2$ korlátozás elveszti jelentőségét). A (80,9)-ben fellépő integrál:¹⁸

$$V \int e^{i(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)r/\hbar} \frac{dV}{r} = V \frac{4\pi\hbar^2}{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)^2}.$$

Ezt felhasználva a (80,9) kifejezés a következő alakú lesz:

$$-2\pi e^2 V \sum_{\sigma} \int \int \frac{n_{\mathbf{p}_1\sigma} n_{\mathbf{p}_2\sigma}}{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)^2} \frac{d^3 p_1 d^3 p_2}{(2\pi)^6 \hbar^4}.$$

E kifejezés statisztikus átlagolását a vizsgált közelítésben az ideális gáz egyensúlyi eloszlásának segítségével végezhetjük el. Mivel az ideális gázban a különböző kvantumállapotokban levő részecskék statisztikusan függetlenek, $\langle n_{\mathbf{p}_1\sigma} n_{\mathbf{p}_2\sigma} \rangle = \bar{n}_{\mathbf{p}_1\sigma} \bar{n}_{\mathbf{p}_2\sigma}$; az $\bar{n}_{\mathbf{p}\sigma}$ átlagértéket viszont a Fermi-closzlás $\bar{n}_{\mathbf{p}\sigma} = [e^{(\epsilon - \mu_e)/T} + 1]^{-1}$ képlete adja meg (μ_e az elektronok kémiai potenciálja). Végül, mivel a kapott kifejezés egyszerűen e^2 -tel arányos, (80,4) alapján közvetlenül megadja a plazma termodinamikai potenciáljának keresett korrekcióját:

$$\Omega_{\text{ex}} = -\frac{4\pi e^2}{\hbar^4} V \int \int \frac{\bar{n}_{\mathbf{p}_1} \bar{n}_{\mathbf{p}_2}}{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)^2} \frac{d^3 p_1 d^3 p_2}{(2\pi)^6} \quad (80,10)$$

(E. Wigner, F. Seitz, 1934).

Az erősen elfajult elektrongáz határesetében [$T \ll \hbar^2 n^{2/3} / m$] az $\bar{n}_{\mathbf{p}}$ eloszlás „lépcsős függvénybe” megy át ($\bar{n}_{\mathbf{p}} = 1$, ha $p \leq p_F$, és $\bar{n}_{\mathbf{p}} = 0$, ha $p \geq p_F$). Az integrál kiszámítása ebben az esetben az

$$\Omega_{\text{ex}} = -V \frac{e^2 p_F^4}{4\pi^3 \hbar^4} = -V \frac{e^2 m^2 \mu_e^2}{\pi^3 \hbar^4} \quad (80,11)$$

¹⁸ Itt felhasználtuk a Coulomb-potenciál Fourier-komponenseinek ismert kifejezését:

$$\int e^{i\mathbf{kr}} \frac{dV}{r} = \frac{4\pi}{k^2}$$

(lásd később a XII. fejezet 23. lábjegyzetében).

eredményre vezet.¹⁹ Ugyanez a mennyiség, ha kifejezzük benne a kémiai potenciált az elektronok számának $n_e = N_e/V$ sűrűségével [(57,3)-nak megfelelően], a szabad energia korrekcióját adja meg:

$$F_{\text{ex}} = -N_e \frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} e^2 n_e^{1/3}. \quad (80,12)$$

A Boltzmann-gáz esetében viszont, az ellenkező határesetben ($\mu_e < 0$, $|\mu_e| \gg T$), a (80,10) képlet felhasználásával elvégzett számítás az

$$\Omega_{\text{ex}} = -V \frac{e^2 m^2 T^2}{4\pi^2 \hbar^4} e^{2\mu_e/T} \quad (80,13)$$

eredményre vezet,²⁰ vagy ha (46,1a)-ból μ_e -t kifejezzük n_e -vel:

$$F_{\text{ex}} = -V \frac{\pi e^2 \hbar^2 n_e^2}{2mT}. \quad (80,14)$$

Ha $T \sim \mu_e$, a kicserélődési korrekció $F_{\text{ex}} \sim V e^2 n^{4/3}$, a 78.§-ban meghatározott korrelációs járulék pedig $F_{\text{kor}} \sim V e^3 n^{3/2} / T^{1/2}$; így a plazma közelítőleg ideális viselkedésének feltétele értelmében:

$$\frac{F_{\text{kor}}}{F_{\text{ex}}} \sim \left(\frac{e^2 n^{1/3}}{T} \right)^{1/2} \ll 1,$$

azaz valóban az elektronok kicserélődési korrekciója a fő járulék. Ha viszont a hőmérséklet növekszik, F_{ex} gyorsabban csökken, mint F_{kor} (ha $T \gg \mu_e$: $F_{\text{ex}} \sim T^{-1}$, és

¹⁹ Az

$$I = \int \int \frac{d^3 p_1 d^3 p_2}{(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)^2}, \quad p_1, p_2 \leq p_F$$

integrál a $\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 = \mathbf{q}$, $(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2)/2 = \mathbf{s}$ helyettesítéssel az $I = \iint q^{-2} d^3 q d^3 s$ integrálra vezethető vissza, amelyben az $|s + \mathbf{q}/2| \leq p_F$ tartományra kell integrálni. Az $\int d^3 s$ integrál (adott \mathbf{q} -nál) két olyan p_F sugarú gömb közé zárt térfogat, amelyek középpontjait \mathbf{q} távolságra „széthúztuk”:

$$\int d^3 s = \frac{4\pi}{3} \hbar^2 (3p_F - h), \quad h = p_F - \frac{q}{2}.$$

Ezután $d^3 q$ szerint a $0 < q < 2p_F$ tartományra integrálva, az $I = 4\pi^2 p_F^4$ eredményt kapjuk.

²⁰ Ebben az esetben

$$\bar{n}_{\mathbf{p}_1} \bar{n}_{\mathbf{p}_2} = \exp \left\{ \frac{2\mu_e}{T} - \frac{p_1^2 + p_2^2}{2mT} \right\} = \exp \left\{ \frac{2\mu_e}{T} - \frac{4s^2 + q^2}{4mT} \right\},$$

és a $d^3 s d^3 q$ szerinti integrálás az egész \mathbf{q} , ill. \mathbf{s} -térre kiterjed.

$F_{\text{kor}} \sim T^{-1/2}$). Ezért van olyan hőmérséklet-tartomány, ahol ezek a korrekciók azonos nagyságrendű mennyiségek. Ebben a tartományban azonban a plazma elfajultsága már jelentéktelen, és ezért a korrelációs járulékra a (78,11)–(78,14) klasszikus tételeket alkalmazhatjuk.²¹

Az előző levezetésekben nemcsak azt feltételeztük, hogy a plazma ionos összetevője nem elfajult, hanem azt is, hogy csaknem ideális, azaz kihasználtuk, hogy az ionok kölcsönhatási energiája kicsi a termikus energiájukhoz képest: $n^{1/3}e^2 \ll T$.²² De ha a plazma sűrűsége nem túl nagy:

$$\frac{me^2}{\hbar^2} \ll n^{1/3} \ll \frac{e^2M}{\hbar^2} \quad (80,15)$$

(M az ion tömege), akkor a $T \sim n^{1/3}e^2$ hőmérséklet nagyobb lesz az ionok elfajulási hőmérsékleténél:

$$T \sim e^2n^{1/3} \gg \frac{\hbar^2n^{2/3}}{M} \quad (80,16)$$

(emellett $T \ll e^4M/\hbar^2$). Ilyen feltételek mellett az ionos összetevő nem elfajult, de lényegében reális rendszer. Az ion–ion és ion–elektron kölcsönhatási energia minimuma ekkor a magok szabályos elrendeződésének felel meg, vagyis az atommagok kristályrácsot alkotnak (A. A. Abrikosov, 1960). Ez arra vezet, hogy a különböző részecskék közötti direkt Coulomb-kölcsönhatási energiák már nem semlegesítik egymást teljes mértékben. A rács minden cellájában az ionok terét a benne levő elektronok semlegesítik. Egy cella határain levő részecskék (amelyek távolsága a cella közepétől $\sim n^{-1/3}$ nagyságrendű) kölcsönhatási energiája azonban különbözik nullától. Ez az energia közelítőleg $\sim e^2n^{1/3}$ nagyságrendű, az egész rácsra pedig (amelyben a cellák száma $N \sim Vn$) a rács kötési energiája.

$$|E_{\text{rács}}| \sim Ne^2n^{1/3} \sim Ve^2n^{4/3}. \quad (80,17)$$

Ez a mennyiség ugyanolyan nagyságrendű, mint a plazma elfajult elektronjainak kicserélődési energiája. Ha a rács stabil, a kötési energia természetesen negatív.²³

²¹ A korrelációs járulék kiszámításával kapcsolatos kérdéseknek tetszőleges degenerációs fokú elektronok esetén meghatározott módszertani jelentőségük van. Ezt a feladatot e könyvsorozat IX. kötetében fogjuk megvizsgálni.

²² Ebben és a következő becslésekben az egyszerűség kedvéért feltételezzük, hogy $z = 1$ (hidrogén-plazma).

²³ A rács kötési energiájának kvantitatív meghatározását lásd A. A. Abrikosov, ZSETF 39, 1797 (1960).

FÁZISOK EGYENSÚLYA

81. §. A fázisok egyensúlyának feltételei

Homogén test (egyensúlyi) állapotát bármely két termodinamikai mennyiség, például a V térfogat és az E energia megadásával határozhatjuk meg. Semmi okunk sincs azonban azt feltételezni, hogy bármely adott V és E értékpárnál éppen a test homogén állapota felel meg a termikus egyensúlynak. Előfordulhat, hogy a térfogat és az energia adott értékeinél termikus egyensúlyban a test nem homogén, hanem két, egymással érintkező homogén részre esik szét, amelyek különböző állapotokban vannak.

Az anyagnak ezeket az állapotait, amelyek érintkezve, egymással egyensúlyban, egyidejűleg létezhetnek, az anyag különböző *fázisainak* nevezzük.

Írjuk fel két fázis egyensúlyának feltételét. Mindenekelőtt – mint mindig, mikor a testek egymással egyensúlyban vannak – a két fázis T_1 és T_2 hőmérsékletének egyenlőnek kell lennie:

$$T_1 = T_2.$$

Emellett a két fázis nyomása is megegyezik:

$$P_1 = P_2,$$

mivel az érintkezési felületen fellépő erők, amelyeket a fázisok egymásra kifejtenek, szükségszerűen egyenlők és ellentétes irányúak.

Végül a két fázisban teljesülnie kell a kémiai potenciálok egyenlőségének is:

$$\mu_1 = \mu_2,$$

amelyet pontosan úgy vezethetünk le a két fázisra, ahogy ezt a 25. §-ban tettük egy test egymással érintkező részei esetén. Ha a potenciálokat a nyomások és a hőmérsékletek függvényében fejezzük ki – a két fázis egymással egyenlő hőmérsékletét és

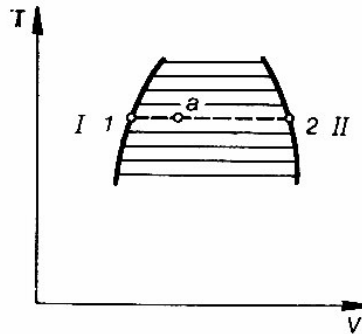
nyomását T -vel és P -vel jelölve —, akkor a

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) \quad (81,1)$$

egyenletet kapjuk, és ebből az egyensúlyban levő fázisok nyomását és hőmérsékletét kifejezhetjük egymás függvényeként. Így tehát két fázis nem lehet egymással egyensúlyban a nyomás és a hőmérséklet bármely értékénél; ha ezekből a mennyiségekből az egyiket megadjuk ez egyértelműen meghatározza a másikat.

Ha egy koordináta-rendszer tengelyeire felmérjük a nyomást és a hőmérsékletet, akkor azok a pontok, amelyekben a fázisok egyensúlyban lehetnek, valamilyen görbe mentén fekszenek (fázisegyensúlyi görbe). A görbe két oldalán levő pontok a test homogén állapotainak felelnek meg. Ha a test állapotát olyan vonal mentén változtatjuk, amely metszi az egyensúlyi görbét, akkor először a fázisok szétválnak (a görbék metszéspontjában), majd a test a másik fázisba megy át. Megjegyezzük, hogy ha az állapot lassan változik, akkor a test néha még akkor is homogén marad, mikor teljes egyensúly esetén a fázisok szétválásának már meg kellene történnie (ilyen például a túlhűtött gőz vagy a túlhevített folyadék). Ezek az állapotok azonban metastabilak.

Ha a fázisok egyensúlyát olyan diagrammal ábrázoljuk, amelyben a koordináta-tengelyekre a hőmérsékletet és az anyag meghatározott mennyiségének térfogatát mérjük fel, akkor azoknak az állapotoknak megfelelő pontok, amelyekben a két fázis egyidejűleg létezhet, a sík egy egész tartományát foglalják el, és nemcsak egy



12. ábra

görbét; ez a különbség a T, V és P, T diagramok között azzal kapcsolatos, hogy a V térfogat — a nyomással ellentétben — nem azonos a két fázisban. Eredményül a 12. ábrán vázolt típusú diagramot kapjuk. A bevonalkázott terület két oldalán levő I és II tartományokban fekvő pontok a homogén első, ill. második fázisnak felelnek meg. A bevonalkázott terület viszont olyan állapotokat jelent, amelyekben a két fázis egyensúlyban van egymással: valamilyen a pontban az egyensúlyban levő

I és II fázisok fajlagos térfogatait az a ponton átmenő vízszintes egyenesen fekvő 1 és 2 pontok abszcisszái határozzák meg. Közvetlenül a teljes anyagmennyiség megmaradásából könnyen beláthatjuk, hogy az I és II fázisokban levő anyag mennyisége az $a1$ és $a2$ szakaszok hosszával fordítottan arányos (ez az úgynevezett „emelőszabály”).

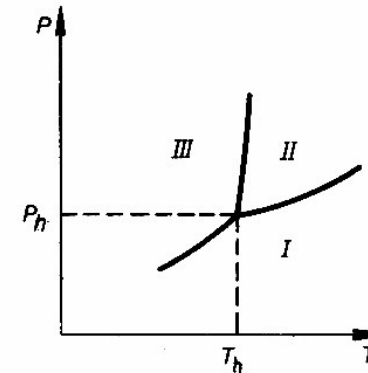
A két fázis egyensúlyi feltételeihez hasonlóan, egy anyag három fázisának egyensúlyát a

$$P_1 = P_2 = P_3, \quad T_1 = T_2 = T_3, \quad \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \quad (81,2)$$

egyenletek határozzák meg. Ha a három fázis nyomásának és hőmérsékletének közös értékét ismét P -vel és T -vel jelöljük, akkor a

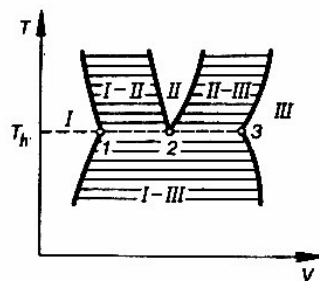
$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) = \mu_3(P, T) \quad (81,3)$$

feltételeket kapjuk. Ez két egyenlet két ismeretlennel, P -vel és T -vel; az egyenletek megoldásai meghatározott P és T értékpárok. Azoknak az állapotoknak, amelyekben a három fázis egyidejűleg létezhet, a P, T diagramon egyetlen pont felel meg (az úgynevezett *háromspont*), amely a három fázisból kettőnek megfelelő fázisegyensúlyi görbe metszéspontja (13. ábra; az I, II, III területek a három homogén fázisnak megfelelő tartományok). Egyetlen anyag háromnál több fázisának egyensúlya nyilvánvalóan nem lehetséges.



13. ábra

A T, V diagramon a háromspont környezete a 14. ábrán vázolt alakú, ahol a bevonalkázott terület a páronként egyensúlyban levő fázisok tartománya; a háromspontban egyensúlyban levő három fázis fajlagos térfogatait (T_h hőmérsékleten) az $1, 2, 3$ pontok abszcisszái határozzák meg.



14. ábra

Amikor egy test az egyik fázisból egy másikba megy át, az átmenet valamekkora hőmennyiség kibocsátásával vagy elnyelésével jár (látenshő). Az egyensúlyi feltételek szerint ilyen átmenet állandó nyomáson és hőmérsékleten megy végbe. De egy állandó nyomáson lezajló folyamatban a test által elnyelt hőmennyiség entalpiájának megváltozásával egyenlő. Ezért az egy molekulára jutó látenshő:

$$q = w_2 - w_1, \quad (81,4)$$

ahol w_1 és w_2 a két fázis egy molekulára jutó entalpiája. A q mennyiség pozitív, ha az első fázisból a másodikba történő átmenetkor hő nyelődik el, és negatív, ha ebben a folyamatban hő termelődik.

Mivel μ (egyfajta anyagból álló testnél) az egy molekulára jutó termodinamikai potenciál, ezért $\mu = \varepsilon - Ts + Pv$ (ε , s , v rendre a molekuláris energia, az entrópia és a térfogat). Így a $\mu_1 = \mu_2$ feltételből az

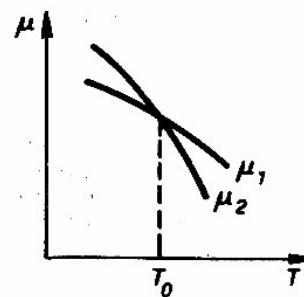
$$(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - T(s_2 - s_1) + P(v_2 - v_1) = (w_2 - w_1) - T(s_2 - s_1) = 0$$

egyenletet kapjuk, ahol T és P a fázisok közös hőmérséklete és nyomása; ebből

$$q = T(s_2 - s_1). \quad (81,5)$$

Megjegyezzük, hogy ez a képlet közvetlenül levezethető a $q = \int T ds$ definícióból is, mivel a hőmérséklet állandó (itt alkalmazhatjuk ezt a képletet, mivel az átmenet reverzibilis: az átmenet ideje alatt a két fázis egymással egyensúlyban marad).

A 15. ábrán vázolt két görbe írja le a kémiai potenciál hőmérsékletfüggését a két fázisban (adott nyomás esetén). A görbék metszéspontja meghatározza azt a T_0 hőmérsékletet, amelyen a két fázis (a nyomás adott értéke mellett) egymással egyensúlyban lehet. Minden más hőmérsékleten csak az egyik, vagy csak a másik fázis



15. ábra

létezhet. Könnyen beláthatjuk, hogy T_0 -nál alacsonyabb hőmérsékleten az első, T_0 -nál magasabb hőmérsékleten pedig a második fázis stabil. Ez abból következik, hogy az a stabil állapot, amelyben μ kisebb (mivel adott P és T mellett a termodinamikai potenciál a lehető legkisebb értéket veszi fel). Másrészt a görbék metszéspontjában a $\partial\mu_1/\partial T$ derivált értéke nagyobb a $\partial\mu_2/\partial T$ értékénél, vagyis az első fázis $s_1 = -\partial\mu_1/\partial T$ entrópiája kisebb, mint a másodiké: $s_2 = -\partial\mu_2/\partial T$. Ezért a $q = T(s_2 - s_1)$ látenshő pozitív. Így tehát arra a következtetésre jutottunk, hogy ha a hőmérséklet növekedése esetén egy test az egyik fázisból a másikba megy át, akkor hő nyelődik el. Ezt az eredményt a Le Châtelier-elvből is megkaphattuk volna.

Feladatok

1. Határozzuk meg egy szilárd test telített gőznyomásának hőmérsékletfüggését (a telített gőzt tekintsük ideális gáznak; a gáz és a szilárd test fajhője állandó).

Megoldás. A gőz kémiai potenciálját a (43,3) képlet határozza meg, a szilárd testét pedig (65,6) (mivel a telített gőz nyomása viszonylag kicsi, a szilárd test esetében a PV mennyiséget elhanyagolhatjuk, és feltételezhetjük, hogy $\Phi \approx F$). A két kifejezést egyenlővé téve, a

$$P = \text{const} \cdot T^{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/T} e^{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)/T}$$

eredményt kapjuk, ahol az 1-es index a szilárd testre, a 2-es a gőzre vonatkozik.

Ugyanebben a közelítésben a szilárd test entalpiáját és energiáját egyenlőnek vehetjük; a $q = w_2 - w_1$ látenshő (a szublimációs hő) ekkor

$$q = (c_{p2} - c_1)T + (\varepsilon_{02} - \varepsilon_{01}).$$

Ha például $T = 0$, akkor a látenshő $q_0 = \varepsilon_{02} - \varepsilon_{01}$, és így a nyomást a $P = \text{const} \cdot T^{(c_{p2} - c_1)} e^{-\varepsilon_0/T}$ alakba írhatjuk.

2. Határozzuk meg egy kondenzált test párolgási sebességét vákuumban.

Megoldás. Vákuumban a párolgási sebességet a test egységnyi felületét időegység alatt elhagyó részecskék száma határozza meg. Tekintsünk olyan testet, amely telített gőzzel egyensúlyban van.

Ekkor a test felületét elhagyó részecskék száma egyenlő az erre a felületre ugyanannyi idő alatt beeső és „odatapadó” részecskék számával, vagyis a

$$\frac{P_0}{\sqrt{2\pi mT}}(1-R)$$

számmal, ahol $P_0 = P_0(T)$ a telített gőz nyomása, R pedig a felületnek ütköző gárrészecskék valamilyen átlagos visszaverődési együtthatója [l. (39,2)]. Ha P_0 nem túl nagy, akkor a test felületét elhagyó részecskék száma független attól, hogy van-e gőz a testet körülvevő térben, és így a felírt kifejezés meghatározza a keresett párolgási sebességet vákuumban.

82. §. A Clausius–Clapeyron-egyenlet

Differenciáljuk a

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$$

egyensúlyi feltétel mindkét oldalát a hőmérséklet szerint. Természetesen nem szabad elfelejtenünk, hogy a P nyomás most nem független változó, hanem a hőmérséklet függvénye, és ezt a függvényt ugyanez az egyenlet határozza meg. Ezért

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} + \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \frac{dP}{dT} = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} + \frac{\partial \mu_2}{\partial P} \frac{dP}{dT},$$

és mivel $(\partial \mu / \partial T)_P = -s$, $(\partial \mu / \partial P)_T = v$ [l. (24,12)], a

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2} \quad (82,1)$$

összefüggést kapjuk, ahol s_1 , v_1 és s_2 , v_2 a két fázis molekuláris entrópiája és térfogata.

Ebben a képletben az $s_1 - s_2$ különbséget célszerű kifejezni a fázisátmenet látenshőjével. A $q = T(s_2 - s_1)$ mennyiséget behelyettesítve a *Clausius–Clapeyron-egyenletet* kapjuk:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}. \quad (82,2)$$

Ez az egyenlet meghatározza az egyensúlyban levő két fázis nyomásának változását a hőmérséklet megváltozása esetén, vagy másként fogalmazva, a nyomás változását a hőmérséklettel a fázisegyensúlyi görbe mentén. Ugyanez a képlet a

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_2 - v_1)}{q}$$

alakba írva, a két fázis közötti átmenet hőmérsékletének változását határozza meg (például a fagyás- vagy forráspontban) a nyomás megváltozásakor. A gáz molekuláris térfogata mindig nagyobb a folyadéknál, és a folyadék–gáz átmenet során hő nyelődik el, ezért tehát a forráspont hőmérséklete növekvő nyomással mindig nő ($dT/dP > 0$). A fagyáspont hőmérséklete viszont növekvő nyomással növekedhet vagy csökkenhet attól függően, hogy olvadáskor a térfogat nagyobb vagy kisebb lesz.¹

A (82,2) képlet fenti következményei teljes mértékben összhangban vannak a Le Châtelier-elvvel. Tekintsünk például egy folyadékot, amely telített gőzével egyensúlyban van. Ha növeljük a nyomást, akkor a forráspont is emelkedik, és ennek következtében a gőz egy része folyadékká válik, ami azután csökkenti a nyomást, vagyis a rendszer az egyensúlyát megzavaró változás hatásának csökkentésére törekszik.

Vizsgáljuk meg most a (82,2) képlet egy speciális esetét, amikor szilárd testnek vagy folyadéknak gőzzel való egyensúlyáról beszélünk. Ebben az esetben a (82,2) képlet meghatározza a telített gőznyomás hőmérsékletfüggését.

Egy gáz térfogata rendszerint lényegesen nagyobb az ugyanannyi részecskét tartalmazó kondenzált test térfogatánál. Ezért (82,2)-ben v_2 mellett elhanyagolhatjuk a v_1 térfogatot (feltesszük, hogy a második fázis a gáz), tehát $dP/dT = q/Tv_2$. A gőzt ideális gáznak tekintve, térfogatát kifejezhetjük a nyomás és a hőmérséklet segítségével a $v_2 = T/P$ képletnek megfelelően; ekkor $dP/dT = qP/T^2$, vagy

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{q}{T^2}. \quad (82,3)$$

Megjegyezzük, hogy azokban a hőmérséklet-tartományokban, amelyekben a látenshőt állandónak tekinthetjük, a telített gőz nyomása az $\sim \exp(-q/T)$ függvénynek megfelelően változik a hőmérséklettel.

Feladatok

1. Határozzuk meg a gőz fajhőjét egy folyadéknak és telített gőznek fázisegyensúlyi görbéje mentén (azaz olyan folyamatok esetén, melyek során a folyadék mindig egyensúlyban van telített gőzével). A gőzt tekintsük ideális gáznak.

Megoldás. A keresett h fajhő

$$h = T \frac{ds}{dT},$$

¹ Kivételt képez a folyékony hélium ³He izotópja, amelynél az olvadási hő egy meghatározott hőmérséklet-tartományban negatív.

ahol ds/dT a fázisegyensúlyi görbe mentén vett derivált, azaz

$$h = T \frac{ds}{dT} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P + T \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT} = c_p - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{dT}.$$

Ha dP/dT helyébe beírjuk a (82,3) kifejezést, akkor a $v = T/P$ egyenlőség felhasználásával

$$h = c_p - \frac{q}{T}.$$

Alacsony hőmérsékleten h negatív, azaz ha úgy vonunk el hőt, hogy a gőz állandóan egyensúlyban maradjon a folyadékkal, akkor a gőz hőmérséklete növekedhet.

2. Határozzuk meg a gőz térfogatának változását a hőmérséklettel olyan folyamatra, amelyben a gőz állandóan egyensúlyban van a folyadékkal (azaz a folyadék–gőz fázisegyensúlyi görbe mentén).

Megoldás. A dv/dT deriváltat kell meghatározni a fázisegyensúlyi görbe mentén:

$$\frac{dv}{dT} = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \frac{dP}{dT}.$$

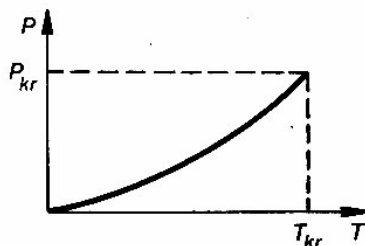
A $v = T/P$ összefüggést és (82,3)-at behelyettesítve:

$$\frac{dv}{dT} = \frac{1}{P} \left(1 - \frac{q}{T} \right).$$

Alacsony hőmérsékleten $dv/dT < 0$, vagyis a vizsgált folyamatban a gőz térfogata a hőmérséklet növekedésével csökken.

83. §. A kritikus pont

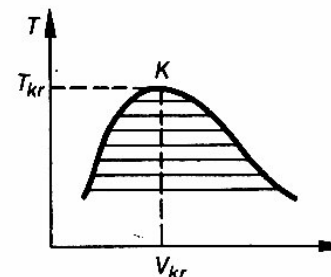
A fázisegyensúlyi görbe (a P, T síkon) véget érhet valamilyen pontban (16. ábra); egy ilyen pontot *kritikus pontnak*, a megfelelő hőmérsékletet és nyomást pedig *kritikus hőmérsékletnek* és *kritikus nyomásnak* nevezzük. T_{kr} -nál magasabb hőmérsékleten és P_{kr} -nál nagyobb nyomáson nem lehetnek különböző fázisok, és a test mindig homogén marad. Azt mondhatjuk, hogy a kritikus pontban a két fázis közötti



16. ábra

különbség eltűnik. A kritikus pont fogalmát először *D. I. Mengyelejev* vezette be (1860).

A T, V koordinátákban az egyensúlyi diagramon a kritikus pont a 17. ábrán feltüntetett alakban jelenik meg. Ha a hőmérséklet közeledik a kritikus értékhez, akkor az egyensúlyban levő két fázis fajlagos térfogatai közelednek egymáshoz, és a kritikus pontban (a K pont a 17. ábrán) egybeesnek. Hasonló a helyzet a P, V diagramon is.



17. ábra

Kritikus pont jelenléte esetén az anyag bármely két állapota között folytonos átmenet valósítható meg, amelynek során egyetlen pontban sem történik meg a két fázis szétválása; ezt úgy érhetjük el, hogy az anyag állapotát egy olyan görbe mentén változtatjuk, amely megkerüli a kritikus pontot, és sehol sem metszi a fázisegyensúlyi görbét. Ebben az értelemben a kritikus pont jelenléte megkérdőjelezi a különböző fázisok fogalmát, és nem tudjuk minden esetben megmondani, hogy milyen állapotok tartoznak az egyik, és milyenek a másik fázishoz. Szigorú értelemben véve, két fázisról csak akkor beszélhetünk, ha ezek egymással érintkezve, egyidejűleg léteznek, azaz a fázisegyensúlyi görbe pontjaiban.

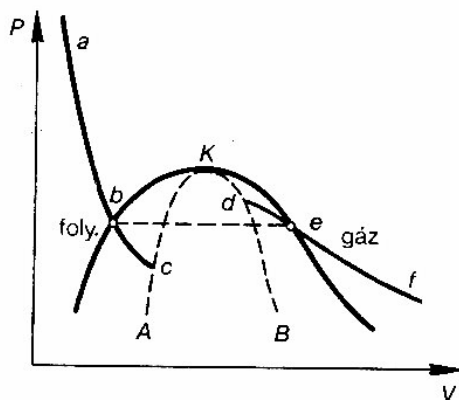
Nyilvánvaló, hogy kritikus pont csak olyan fázisok esetében lehetséges, amelyek között kvantitatív jellegű különbségek vannak. Ilyenek például a folyadék és a gáz, amelyek csak abban különböznek egymástól, hogy a molekulák közötti kölcsönhatás a két fázisban nagyobb, ill. kisebb szerepet játszik.

Az olyan fázisok között viszont, mint a folyadék és a szilárd test (kristály), vagy egy anyag különböző kristályos módosulatai, minőségi különbségek vannak, mivel ezeknek a belső szimmetriája különböző. Világos, hogy egy szimmetriatulajdonságról (szimmetriacsoportról) csak annyit állíthatunk, hogy létezik, vagy nem létezik; ez csak hirtelen, ugrásszerűen jelenhet meg vagy tűnhet el, nem pedig folytonosan. A testnek minden állapotában vagy egyik, vagy másik szimmetriája van, és ezért mindig meg tudjuk mondani, hogy az állapot a két fázis közül melyikhez tartozik. Ezért kritikus pont ilyen fázisok esetében nem létezhet, és a fázisegyensúlyi görbe

vagy sehol sem ér véget, vagy más fázisok fázisegyensúlyi görbéjét metszve végződik.

A fázisátmenet egy közös pontja matematikai szempontból nem lehet termodinamikai mennyiségek szinguláris pontja. Valóban, a fázisok létezhetnek (legalábbis metastabil állapotban) az átmeneti pont mindkét oldalán a termodinamikai egyenlőségek nem sérülnek ebben a pontban. Az átmeneti pontban a két fázis kémiai potenciálja egyenlő: $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$; ez egyik függvény számára sem különleges pont.²

Ábrázoljuk a P, V síkon a folyadék és a gáz valamelyik izotermáját, vagyis a $P(V)$ függvényt a homogén test izotermikus kiterjedésénél (a 18. ábrán az abc és def görbék). A $(\partial P/\partial V)_T < 0$ termodinamikai egyenlőtlenség értelmében P csökkenő



18. ábra

függvénye V -nek. Az ilyen meredekségű izotermák metszik a folyadék és a gáz fázisegyensúlyi görbéjét (a b és e pontokban), és bizonyos távolságra még a metszéspontokon túl is folytatódnak; az izotermák bc és ed szakaszai a metastabil túlhevített folyadéknak és túlhűtött gőznek felelnek meg, amelyekben a termodinamikai egyenlőségek érvényben maradnak (a b és e pontok közötti teljesen egyensúlyi izotermikus állapotváltozásnak természetesen a vízszintes be szakasz felel meg, amelyben

² Meg kell azonban említenünk ezen állítások teljesülésének egy ismert feltételét, amely $\mu(P, T)$ fogalmának bizonyos határozatlanságával van kapcsolatban a metastabilitási tartományban. A metastabil állapot egy valamilyen relaxációs idővel jellemezhető részleges egyensúly; az adott esetben ez az új fázis magjainak képződési folyamatára vonatkozik (lásd: 162. §). Ezért a termodinamikai függvényeket egy ilyen állapotban csak úgy definiálhatjuk, ha az ilyen folyamatoktól eltekintünk, és ezeket a függvényeket nem lehet a stabilitási tartományban fellépő függvények (melyek az anyag teljes egyensúlyi állapotainak felelnek meg) analitikus folytatásainak tekinteni.

a két fázis szétválik). Ha figyelembe vesszük, hogy a b és e pontok P ordinátái egyenlők, akkor világosan láthatjuk, hogy a két izoterma nem mehet át folytonosan egymásba, közöttük szakadásnak kell lennie. Az izotermák azokban a pontokban érnek véget (c és d), ahol a termodinamikai egyenlőtlenség érvényét veszti, azaz

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0. \quad (83,1)$$

A folyadék és a gáz izotermáinak végpontjait összekötve az AKB görbét kapjuk, amelyen belül a termodinamikai egyenlőségek sérülnek (homogén testre); ez a görbe határolja azt a területet, amelyen belül a test semmilyen feltételek mellett nem lehet homogén. Az AKB és a fázisegyensúlyi görbe közötti terület a túlhevített folyadéknak és a túlhűtött gőznek felel meg.³ Nyilvánvaló, hogy a kritikus pontban a két görbe érinti egymást. Magán az AKB görbén fekvő pontok közül a homogén test ténylegesen megvalósítható állapotának viszont csak a K kritikus pont felel meg; ez az egyetlen pont, ahol ez a görbe érinti a stabil homogén állapotok tartományát.

Hasznos megmutatni, hogy a kritikus pontban a (83,1) feltételt megkaphatjuk a következő egyszerű megfontolásokkal. A kritikus pont közelében a folyadék és a gőz fajtérfogatai közel vannak egymáshoz. Jelölje ezeket V és $V + \delta V$, a nyomások egyenlőségének feltételét pedig írjuk a

$$P(V, T) = P(V + \delta V, T) \quad (83,2)$$

alakba. Fejtsük sorba az egyenlet jobb oldalát δV hatványai szerint, majd osszuk el az egyenletet a kicsi, de véges δV mennyiséggel:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \frac{\delta V}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T + \dots = 0. \quad (83,3)$$

Ebből láthatjuk, hogy ha δV nullához tart, azaz a kritikus pontban, $(\partial P/\partial V)_T$ -nek feltétlenül el kell tűnnie.

A fázisegyensúly görbéjén csak a kritikus pont az, amelyik matematikai szempontból a termodinamikai mennyiségek szinguláris pontja (ugyanaz vonatkozik minden

³ Előfordulhat, hogy az izotermának az a szakasza, amelyik a túlhevített folyadéknak felel meg (bc a 18. ábrán), részben az abszcisszatengely alatt helyezkedik el. Más szóval, a túlhevített folyadék nyomása lehet negatív; egy ilyen folyadék az őt határoló felületre a folyadék belsejébe irányuló erővel hat. Így tehát a nyomás nem feltétlenül pozitív mennyiség, és a természetben egy testnek létezhetnek negatív nyomású állapotai is — bár csak mint metastabil állapotok (erről a 12. §-ban már beszéltünk).

AKB görbére, amelyek azt a tartományt határolják, ahol a test homogén állapotai megvalósulhatnak). E sajátosságok természetét és az anyag viselkedését a kritikus pont közelében a 153. §-ban tárgyaljuk.

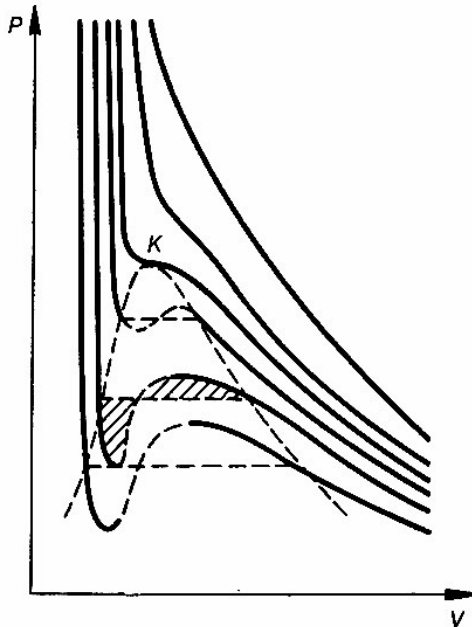
84. §. A megfelelő állapotok tétele

A van der Waals-féle interpolációs állapotegyenlet,

$$P = \frac{NT}{V-Nb} - \frac{N^2a}{V^2}, \quad (84,1)$$

a folyadék—gőz átmenet fent tárgyalt tulajdonságaival minőségileg összhangban van.

A (84,1) egyenlet által meghatározott izotermákat a 19. ábrán tüntettük fel. A *K* kritikus pont felett haladó görbék $T > T_{kr}$ -nél monoton csökkenő $P(V)$ függvények. A kritikus ponton átmenő izotermának inflexiós pontja van. A $T < T_{kr}$ hőmérsékle-



19. ábra

teken viszont minden izotermának van egy minimuma és egy maximuma, amelyek között $(\partial P/\partial V)_T > 0$; ezek a görbeszakaszok az anyag semmiféle (a természetben ténylegesen létező) homogén állapotának nem felelnek meg.

Ahogy azt az előző szakaszban már kifejtettük, a folyadék—gáz fázisátmenet az izotermát átmetsző vízszintes egyenes szakaszának felel meg. Azt, hogy milyen magasságban kell meghúznunk ezt vízszintest, a $\mu_1 = \mu_2$ egyensúlyi feltétel határozza meg, amit most az

$$\int_1^2 d\mu = 0$$

alakba írunk, ahol az integrált az egyik fázis állapotából a másik fázis egy állapotába történő átmenet görbéje mentén vesszük. Egy izoterma mentén integrálva,

$$d\mu = v dP,$$

és így

$$\int_1^2 v dP = 0. \quad (84,2)$$

Ez a feltétel geometriailag az egyik izoterma esetén a 19. ábrán bevonalkázott területek egyenlőségét jelenti (*Maxwell-szabály*).

A kritikus hőmérsékletet, nyomást és térfogatot kifejezhetjük a van der Waals-egyenletben fellépő *a* és *b* paraméterek segítségével. Ezért differenciáljuk a (84,1) kifejezést, és írjuk fel az izoterma inflexiós pontját meghatározó egyenleteket:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0,$$

a (84,1) egyenlettel együtt ezek a

$$T_{kr} = \frac{8}{27} \frac{a}{b}, \quad V_{kr} = 3Nb, \quad P_{kr} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \quad (84,3)$$

eredményre vezetnek.

Vezessük most be a redukált hőmérsékletet, nyomást és térfogatot a következő definíciók szerint:

$$T' = \frac{T}{T_{kr}}, \quad P' = \frac{P}{P_{kr}}, \quad V' = \frac{V}{V_{kr}}. \quad (84,4)$$

Ezekkel a mennyiségekkel kifejezve, a van der Waals-egyenlet

$$\left(P' + \frac{3}{V'^2}\right)(3V' - 1) = 8T' \quad (84,5)$$

alakú lesz. Ebben az egyenletben csak V' , P' és T' jelenik meg, az adott anyagra jellemző mennyiségek nem szerepelnek benne. Ezért (84,5) minden olyan testre érvényes állapotegyenlet, amelyre a van der Waals-egyenlet egyáltalán alkalmazható. Két testnek azokat az állapotait, amelyekben a T' , P' , V' értékek azonosak, *megfelelő állapotoknak* nevezzük (minden test kritikus állapota nyilvánvalóan megfelelő állapot). A (84,5) egyenletből következik, hogy ha két testre a T' , P' , V' mennyiségek közül kettő azonos, akkor a harmadik is az, vagyis a testek megfelelő állapotokban vannak (a *megfelelő állapotok tétele*).

A (84,5) egyenlettel meghatározott $P' = P'(V')$ „redukált” izotermák minden anyagra egyformák, tehát a folyadék–gáz átmenet pontjait meghatározó egyenes szakaszok helyzete is azonos. Ezért azt a következtetést vonhatjuk le, hogy ha a redukált hőmérsékletek azonosak, akkor minden anyag redukált telített gőznyomása, telített gőzeik redukált fajtérfogata és a telített gőzzel egyensúlyban levő folyadékok redukált fajtérfogata egyforma.

A megfelelő állapotok tételét a folyadék–gáz átmenet látenshőjére is alkalmazhatjuk. A „redukált párolgási hő” szerepét ebben az esetben is egy dimenziótlan mennyiség, azaz q/T_{kr} játssza. Így felírhatjuk, hogy⁴

$$\frac{q}{T_{kr}} = f\left(\frac{T}{T_{kr}}\right). \quad (84,6)$$

Végül megjegyezzük, hogy a megfelelő állapotok tétele nem korlátozódik a van der Waals-egyenlet esetére. A konkrét anyagra jellemző paraméterek, a redukált mennyiségekre átérve, minden olyan állapotegyenletből kiesnek, amely összesen két ilyen paramétert tartalmaz. A megfelelő állapotok tételét általános állításként értelmezve (amely nincs kapcsolatban az állapotegyenlet egyik vagy másik konkrét alakjával) láthatjuk, hogy önmagában véve kissé pontosabb, mint a van der Waals-egyenlet. Az alkalmazhatósági köre azonban általában nagyon korlátozott.

⁴ A kritikusnál lényegesen alacsonyabb hőmérsékleteken a q/T_{kr} arány közelítőleg 10 (q a molekuláris párolgási hő).

AZ OLDATOK

85. §. Különböző részecskékből álló rendszerek

Mindaddig csak azonos részecskékből álló testeket vizsgáltunk; most áttérünk a különböző részecskékből álló rendszerek tanulmányozására. Ezekhez tartoznak a több anyagból álló különféle keverékek. Ha a keverékben az egyik anyagnak lényegesen több van, mint a többiből, akkor a keveréket a fennmaradó alkotórészek *oldatának* nevezzük a túlsúlyban levő anyagban (az oldószerben).

A rendszer *független összetevői* számának azon anyagok számát szokás nevezni, amelyeknek mennyiségét teljes egyensúlyban tetszőlegesen adhatjuk meg. Teljes egyensúlyban a rendszer minden termodinamikai mennyiségét egyértelműen meghatározza például a hőmérséklet, a nyomás és a független összetevők részecskeszámainak értéke. Ha egy rendszer anyagai között kémiai reakciók játszódhatnak le, akkor a független összetevők száma nem egyezik meg okvetlenül a rendszerben levő különböző anyagok teljes számával. Ha egy ilyen rendszer nincs teljes egyensúlyban, akkor termodinamikai mennyiségeinek meghatározásához általában a rendszert felépítő minden összetevő mennyiségét ismernünk kell.

Könnyen általánosíthatjuk a 24. § eredményeit különböző anyagokból álló testekre. Először is minden termodinamikai mennyiség szükségképpen az összes additív változónak – a különböző részecskeszámoknak és a térfogatnak – homogén elsőrendű függvénye.

Továbbá, a test egyetlen kémiai potenciálja helyett, amelyet a test valamelyik termodinamikai potenciáljának a részecskeszám szerinti deriváltjaként definiáltunk (l. 24. §), most megjelenik a keverék minden összetevőjének μ_i kémiai potenciálja mint egy termodinamikai potenciálnak az adott összetevő N_i részecskeszáma szerinti deriváltja. Ennek megfelelően a (24,5), (24,7)–(24,9) képletekben most a μ dN tag helyett a $\sum \mu_i dN_i$ összeget kell írunk.

Így a $d\Phi$ differenciál most

$$d\Phi = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dN_i$$

alakú lesz, a kémiai potenciál pedig

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \right)_{P, T} \quad (85,1)$$

A kémiai potenciálok itt a nyomás, a hőmérséklet és a *koncentrációk*, azaz a különböző anyagok relatív részecskeszámainak a függvényei. Ez utóbbi mennyiségek μ_i -ben csak hányadosok alakjában lépnek fel, mivel a kémiai potenciálok ezeknek a változóknak homogén nulladrendű függvényei, ugyanis Φ az N_i részecskeszámok homogén elsőrendű függvénye.

Abból a tényből, hogy Φ az N_i részecskeszámok homogén elsőrendű függvénye, Euler-tétele értelmében a

$$\Phi = \sum_i N_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \sum_i \mu_i N_i \quad (85,2)$$

összefüggést kapjuk, ami a $\Phi = N\mu$ képlet általánosítása.

Az Ω potenciál alakja most

$$\Omega = F - \sum_i \mu_i N_i,$$

és ebből újra az $\Omega = -PV$ összefüggést kapjuk. Ez a képlet csak a külső térben levő testekre veszi érvényét, amikor a nyomás a test különböző részeiben különböző.

Közvetlenül általánosíthatjuk a 25. § eredményeit is; külső térben levő rendszer egyensúlyának az a feltétele, hogy a hőmérséklettel együtt valamennyi összetevő kémiai potenciálja is állandó legyen:

$$\mu_i = \text{const.} \quad (85,3)$$

Végül különböző részecskékből álló rendszerre a Gibbs-eloszlás

$$w_{nN_1N_2\dots} = \exp \left\{ \frac{\Omega + \sum \mu_i N_i - E_{nN_1N_2\dots}}{T} \right\} \quad (85,4)$$

alakú, ami a (35,2) képlet természetes általánosítása.

86. §. A fázisszabály

Tekintsünk most egy különböző anyagokból álló rendszert, amely meghatározott (r) számú, egymással érintkező fázisból áll (általános esetben valamennyi fázis minden anyagot tartalmaz).

Legyen n a rendszer független összetevőinek száma. Ekkor minden fázist a nyomással, a hőmérséklettel és n darab kémiai potenciállal jellemezhetünk. A 81. §-ból már tudjuk, hogy az azonos részecskékből álló fázisok egyensúlyának feltétele a hőmérsékletek, a nyomások és a kémiai potenciálok egyenlősége. Nyilvánvaló, hogy a többkomponensű rendszer általános esetében az egyensúly feltétele a fázisok hőmérsékletének, nyomásának és kémiai potenciáljainak egyenlősége. Legyen a fázisok közös hőmérséklete és nyomása T és P ; a különböző fázisok egyes alkotórészeire vonatkozó kémiai potenciálok megkülönböztetése céljából jelük mellé két indexet frunk; a felső (római szám) a fázist, az alsó (arab szám) az összetevőt jelenti. Ekkor a fázisok egyensúlyának feltételét a

$$\begin{aligned} \mu_1^I &= \mu_1^{II} = \dots = \mu_1^r, \\ \mu_2^I &= \mu_2^{II} = \dots = \mu_2^r, \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_n^I &= \mu_n^{II} = \dots = \mu_n^r \end{aligned} \quad (86,1)$$

alakba írhatjuk. E potenciálok mindegyike $n+1$ független változó függvénye: ezek P , T és az adott fázisban levő különböző alkotórészek ($n-1$ darab) relatív koncentrációi (mindegyik fázisban n független, különböző részecskeszám van, amelyekből $n-1$ független arány képezhető).

A (86,1) feltétel $n(r-1)$ egyenletből álló rendszer; az ismeretlenek száma ezekben az egyenletekben $2+r(n-1)$. Az egyenletrendszernek általában akkor lehet megoldása, ha az egyenletek száma nem nagyobb az ismeretlenek számánál, azaz $n(r-1) \leq 2+r(n-1)$, amiből

$$r \leq n+2. \quad (86,2)$$

Más szóval, az n független összetevőből álló rendszerben $(n+2)$ -nél több fázis egyidejűleg nem lehet egyensúlyban. Ez az úgynevezett *Gibbs-féle fázisszabály*. E szabálynak egy speciális esetét már láttuk a 81. §-ban: egy alkotórész esetén nem lehet egyidejűleg háromnál több, egymással érintkező fázis.

Ha az egyidejűleg létező fázisok r száma kisebb, mint $n+2$, akkor a (86,1) egyenletekben $n+2-r$ változó nyilvánvalóan tetszőleges értéket vehet fel. Ez azt jelenti, hogy az egyensúly megzavarása nélkül $n+2-r$ változót tetszőlegesen megváltoztathatunk; ekkor a többi változó természetesen teljesen meghatározott módon változik.

meg. Azoknak a változóknak a számát, amelyeket az egyensúly megzavarása nélkül tetszőlegesen megváltoztathatunk, a rendszer *termodinamikai szabadsági fokai* számának nevezzük. Ha ezt a számot f -fel jelöljük, akkor a fázisszabályt az

$$f = n + 2 - r \quad (86,3)$$

alakba írhatjuk, ahol f természetesen nem lehet kisebb nullánál. Ha a fázisok száma a lehető legnagyobb értékkel, $(n+2)$ -vel egyenlő, akkor $f = 0$, vagyis a (86,1) egyenletrendszerben minden változó meghatározott, és egyiket sem változtathatjuk meg anélkül, hogy az egyensúlyt megzavarnánk, és a fázisok valamelyike ne tűnne el.

87. §. Híg oldatok

Ezután (87. §–91 §) a híg oldatok termodinamikai tulajdonságait vizsgáljuk, azaz olyan oldatokét, melyekben az oldott anyag molekuláinak száma lényegesen kisebb az oldószer molekuláinak a számánál. Vizsgáljuk meg először az egyetlen oldott anyagot tartalmazó oldat esetét; a több összetevőjű oldatokra ezután közvetlenül általánosíthatunk.

Legyen N az oldószer, n pedig az oldott anyag molekuláinak a száma. Az oldat koncentrációjának az $n/N = c$ hányadost nevezzük; feltevésünk értelmében $c \ll 1$.

Határozzuk meg az oldat termodinamikai potenciálját. Legyen $\Phi_0(T, P, N)$ a tiszta oldószer termodinamikai potenciálja (amelyben nincs oldott anyag). A tiszta anyagokra érvényes $\Phi = N\mu$ képlet szerint ezt a $\Phi_0 = N\mu_0(P, T)$ alakba írhatjuk, ahol $\mu_0(P, T)$ a tiszta oldószer kémiai potenciálja. Jelölje $\alpha = \alpha(P, T, N)$ a termodinamikai potenciálnak azt a kis változását, amely egyetlen oldottanyag-molekula bevitele esetén következne be. Mivel feltételezésünk értelmében az oldat híg, az oldott anyag molekulái benne viszonylag nagy távolságra vannak egymástól, és ezért kölcsönhatásuk gyenge. Ezt a kölcsönhatást elhanyagolva, ha az oldószer az oldott anyag n molekuláját tartalmazza, a termodinamikai potenciál megváltozása $n\alpha$. Az így kapott $\Phi_0 + n\alpha$ kifejezésben azonban még nem vettük megfelelően figyelembe az oldott anyag molekuláinak azonosságát. A fenti kifejezést akkor kapnánk a (31,5) képletből, ha a statisztikus integrál kiszámításakor az oldott anyag minden részecskéjét különböztetnénk tekinthetnénk. Tudjuk azonban [l. (31,7)], hogy az így kiszámított statisztikus integrált valójában még el kell osztanunk $n!$ -sal.¹

¹ Itt elhanyagoljuk a kvantummechanikai hatásokat, ez híg oldatokra – éppen úgy, mint elég ritka gázokra – mindig jogos feltételezés.

Ez a szabad energiában – és ezért a Φ termodinamikai potenciálban is – egy további $T \ln n!$ tag megjelenésére vezet. Így tehát

$$\Phi = N\mu_0(P, T) + n\alpha(P, T, N) + T \ln n!$$

Továbbá, mivel n önmagában véve nagyon nagy szám (még ha kicsi is N -hez képest), az utolsó tagban alkalmazhatjuk az $\ln n! = n \ln(n/e)$ helyettesítést. Ekkor

$$\Phi = N\mu_0 + n \left(\alpha + T \ln \frac{n}{e} \right) = N\mu_0 + nT \ln \left(\frac{n}{e} e^{\alpha/T} \right).$$

Vegyük most figyelembe, hogy a Φ potenciál n és N homogén elsőrendű függvénye. Ez nyilvánvalóan csak akkor állhat fenn, ha a logaritmus jele után álló $\exp(\alpha/T)$ függvény $f(P, T)/N$ alakú. Így

$$\Phi = N\mu_0 + nT \ln \left[\frac{n}{eN} f(P, T) \right].$$

A $\psi(P, T) = T \ln f(P, T)$ új függvényt bevezetve, az oldat termodinamikai potenciáljára végül a következő kifejezést kapjuk:

$$\Phi = N\mu_0(P, T) + nT \ln \frac{n}{eN} + n\psi(P, T). \quad (87,1)$$

Ennek a szakasznak az elején tett feltevésünk, amelynek értelmében a tiszta oldószer termodinamikai potenciáljához egy $n\alpha$ alakú tagot adtunk, lényegében nem más, mint n hatványai szerinti sorfejtés, amelyben csak az első tagokat tartottuk meg. A sor következő tagja n^2 -tel arányos, és (mivel a Φ potenciál n és N homogén függvénye) $n^2\beta(P, T)/2N$ alakú, ahol β csak P és T függvénye. Így a híg oldat termodinamikai potenciáljának alakja másodrendben:

$$\Phi = N\mu_0(P, T) + nT \ln \frac{n}{eN} + n\psi(P, T) + \frac{n^2}{2N} \beta(P, T). \quad (87,2)$$

E kifejezés általánosítása a több alkotórészből álló oldatok esetére nyilvánvalóan

$$\Phi = N\mu_0 + \sum_i n_i T \ln \frac{n_i}{eN} + \sum_i n_i \psi_i + \sum_{i,k} \frac{n_i n_k}{2N} \beta_{ik}, \quad (87,3)$$

ahol n_i az i -edik oldott anyag molekuláinak száma.

A (87,1) összefüggésből könnyen meghatározhatjuk az oldószer μ és az oldott anyag μ' kémiai potenciálját az oldatban:

$$\mu = \frac{\partial \Phi}{\partial N} = \mu_0 - T \frac{n}{N} = \mu_0 - Tc, \quad (87,4)$$

$$\mu' = \frac{\partial \Phi}{\partial n} = T \ln \frac{n}{N} + \psi = T \ln c + \psi. \quad (87,5)$$

88. §. Az ozmózisnyomás

A következőkben az oldatok néhány tulajdonságát vizsgáljuk meg; úgy, mint eddig, az oldatokat most is hígnek tekintjük, és felhasználjuk az előző szakasz képleteit.

Tekintsük egy anyag két, különböző c_1 és c_2 koncentrációjú oldatát ugyanabban az oldószerben. Tételezzük fel, hogy az oldatokat olyan fal választja el egymástól, amely az oldószer molekuláit átengedi, de az oldott anyag molekuláit nem (félígáteresztő membrán). Ekkor a válaszfal két oldalán a nyomás különböző lesz (a 12. § megfontolásai a nyomások egyenlőségéről a félígáteresztő membránnal való elválasztás következtében itt nem alkalmazhatók). Az így kialakuló nyomáskülönbséget *ozmózisnyomásnak* nevezzük.

Az oldatok közötti egyensúly feltétele (hőmérsékletük egyenlősége mellett) az, hogy bennük az oldószer kémiai potenciálja azonos legyen. Az oldott anyag kémiai potenciáljainak nem kell egyenlőeknek lenni, mivel a félígáteresztő membrán miatt csak az oldószer kerül egyensúlyba.

Jelölje a nyomást a két oldatban P_1 , P_2 , és használjuk fel a (87,4) kifejezést; így az egyensúlyi feltétel alakja:

$$\mu_0(P_1, T) - c_1 T = \mu_0(P_2, T) - c_2 T. \quad (88,1)$$

A $P_2 - P_1 = \Delta P$ nyomáskülönbség (ozmózisnyomás) híg oldatoknál viszonylag kicsi. Ezért a $\mu_0(P_2, T)$ kémiai potenciált sorba fejthetjük ΔP hatványai szerint, és elég csak az első két tagot megtartanunk.

$$\mu_0(P_2, T) = \mu_0(P_1, T) + \Delta P \frac{\partial \mu_0}{\partial P}.$$

Helyettesítsük ezt (88,1)-be, így

$$\Delta P \frac{\partial \mu_0}{\partial P} = (c_2 - c_1) T.$$

De a $\partial \mu_0 / \partial P$ derivált éppen a tiszta oldószer v molekuláris térfogata. Így tehát

$$\Delta P = (c_2 - c_1) \frac{T}{v}. \quad (88,2)$$

Ha például a válaszfal egyik oldalán tiszta oldószer van ($c_1 = 0$, $c_2 = c$), akkor az ozmózisnyomás:

$$\Delta P = \frac{cT}{v} = \frac{nT}{V}, \quad (88,3)$$

ahol n az oldószer V térfogatában levő oldottanyag-molekulák száma (mivel az oldat híg, V nagy pontossággal egyenlő az oldat teljes térfogatával). A (88,3) összefüggést *van't Hoff-képletnek* nevezzük. Felhívjuk a figyelmet arra, hogy ez az összefüggés az anyagok konkrét fajtájától függetlenül, bármilyen híg oldatra alkalmazható (mind az oldószer, mind az oldott anyag tetszőleges lehet). Megjegyezzük továbbá, hogy ez a képlet emlékeztet az ideális gáz állapotegyenletére: a gáz nyomása helyett itt az ozmózisnyomás, a gáz térfogata helyett az oldat térfogata, a gázrészecskék száma helyett pedig az oldott anyag molekuláinak száma áll.

89. §. Az oldószer fázisainak érintkezése

Vizsgáljuk most meg egy oldószer két érintkező fázisának egyensúlyát; a fázisok mindegyikében ugyanazon anyag meghatározott mennyiségét oldottuk fel. Az egyensúly feltételei (a nyomások és a hőmérsékletek egyenlőségén kívül) az oldószer és az oldott anyag kémiai potenciáljainak egyenlősége a két fázisban. Használjuk fel most az elsőt ezek közül, és írjuk a

$$\mu_0^I(P, T) - c_I T = \mu_0^{II}(P, T) - c_{II} T \quad (89,1)$$

alakba, ahol c_I és c_{II} a koncentrációk, μ_0^I és μ_0^{II} pedig a tiszta oldószer két fázisának kémiai potenciáljai.

Megjegyezzük, hogy a vizsgált rendszerünknek, amely két összetevőből áll, és két fázisban van jelen, két termodinamikai szabadsági fok van. Ezért a P , T , c_I , c_{II} mennyiségek közül csak kettőt választhatunk meg önkényesen; ha például P -t vagy T -t és az egyik koncentrációt választjuk, akkor ez már meghatározza a másik koncentrációt (és T -t, illetve P -t is).

Ha az oldószer két fázisa nem tartalmazna oldott anyagot, akkor egyensúlyuk fel-tételét a

$$\mu_0^I(P_0, T_0) = \mu_0^{II}(P_0, T_0) \quad (89,2)$$

egyenlőség írná le (a két fázis hőmérsékletét és nyomását itt T_0 és P_0 jelöli).

Így tehát a tiszta anyag fázisainak egyensúlya esetén a nyomás és a hőmérséklet közötti összefüggést a (89,2) egyenlet határozza meg, ugyanezt az összefüggést viszont (89,1) adja meg abban az esetben, ha ezekben a fázisokban valamilyen anyagot oldunk fel. Híg oldatokra az egyensúlyi görbék közel vannak egymáshoz.

Fejtsük most sorba a (89,1) egyenletben a $\mu_0^I(P, T)$ és $\mu_0^{II}(P, T)$ potenciálokat $P - P_0 = \Delta P$ és $T - T_0 = \Delta T$ hatványai szerint, ahol P_0 és T_0 a nyomás és a hőmérséklet a tiszta oldószer fázisegyensúlyi görbéjének valamelyik pontjában, amely az oldat fázisegyensúlyi görbéjének adott P, T pontja közelében van. Ha a sorfejtésben ΔP -ben és ΔT -ben csak az elsőrendű tagokat tartjuk meg, és figyelembe vesszük (89,2)-t, akkor (89,1)-ből a

$$\frac{\partial \mu_0^I}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial \mu_0^I}{\partial P} \Delta P - c_1 T = \frac{\partial \mu_0^{II}}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial \mu_0^{II}}{\partial P} \Delta P - c_{II} T$$

összefüggést kapjuk De $-\partial \mu_0 / \partial T$ és $\partial \mu_0 / \partial P$ nem más, mint a tiszta oldószer egy molekulára jutó s entrópiája és v térfogata. Ezeket a fázisokra utaló indexekkel ellátva kapjuk, hogy

$$-(s_I - s_{II}) \Delta T + (v_I - v_{II}) \Delta P = (c_I - c_{II}) T. \quad (89,3)$$

A (81,5) képlet szerint $(s_{II} - s_I) T = q$, ahol q az oldószer látenshője az elsőből a második fázisba történő átmenetnél. Ezért (89,3)-at átírhatjuk a

$$\frac{q}{T} \Delta T + (v_I - v_{II}) \Delta P = (c_I - c_{II}) T \quad (89,4)$$

alakba is.

Tekintsük most ennek a képletnek két speciális esetét. Válasszuk először a P_0, T_0 pontot úgy, hogy $P_0 = P$ legyen. Ekkor ΔT a két fázis közötti átmenet hőmérsékletének a megváltozása az oldódáskor, azaz a $T - T_0$ különbséggel egyenlő, ahol T a fázis-átmenetnek a hőmérséklete (P nyomásnál) akkor, ha mindkét fázisban oldatok vannak, T_0 pedig az átmenet hőmérséklete (ugyanannál a nyomásnál) a tiszta oldószer esetében. Mivel ekkor $\Delta P = 0$, (89,4) alapján

$$\Delta T = \frac{T^2(c_I - c_{II})}{q}. \quad (89,5)$$

Ha az egyik fázis (mondjuk a második) tiszta oldószer ($c_{II} = 0, c_I = c$), akkor

$$\Delta T = \frac{T^2 c}{q}. \quad (89,6)$$

Ez a képlet többek között meghatározza a fagyáspont megváltozását az oldódás során, ha az oldott anyag nem oldódik a szilárd fázisban. A két fázis ekkor a folyékony oldat és a szilárd oldószer, ΔT pedig az oldószernek az oldatból történő „kifagyási” hőmérsékletének és a tiszta oldószer fagyáspontjának a különbsége. A fagyás során hő szabadul fel, azaz q negatív. Ezért $\Delta T < 0$, azaz ha a tiszta oldószer kifagy, akkor az oldódás csökkenti a fagyáspontot.

A (89,6) összefüggés a forráspont megváltozását is meghatározza az oldódás során, ha az oldott anyag nem illékony. A két fázis ebben az esetben a folyékony oldat és az oldószer gőze, ΔT most az oldószer oldatból történő „kiforrásának” a hőmérséklete és a tiszta oldószer forráspontja közötti különbség. Mivel forráskor hő nyelődik el, $q > 0$, ezért ΔT is nagyobb nullánál, azaz oldódáskor a forráspont növekszik.

A (89,6) képletből levont fenti következtetések teljes mértékben összhangban vannak a Le Châtelier-elvvel. Tételezzük fel például, hogy egy folyékony oldat egyensúlyban van a szilárd oldószerrel. Ha az oldat koncentrációját növeljük, akkor a Le Châtelier-elvnek megfelelően a fagyáspont csökken, ezért a szilárd oldószer egy része átmegy az oldatba, és a koncentráció csökken; a rendszer mintha ellenállna az egyensúlyát megzavaró hatásnak. Hasonlóan, ha megnöveljük az oldószer gőzével egyensúlyban levő folyékony oldat koncentrációját, akkor a forráspont emelkedik, a gőz egy része lecsapódik az oldatba, és a koncentráció csökken.

Tekintsük most a (89,4) képlet egy másik speciális esetét. Válasszuk úgy a P_0 és T_0 pontot, hogy $T = T_0$ legyen. Ekkor ΔP a nyomások különbsége az oldat két fázisának és a tiszta oldószer két fázisának egyensúlya esetén (azonos hőmérsékleten). Most $\Delta T = 0$, és így (89,4)-ből

$$\Delta P = \frac{T(c_I - c_{II})}{v_I - v_{II}} \quad (89,7)$$

következik.

Alkalmazzuk ezt a képletet a folyadék- és a gázfázisok egyensúlyára. Ebben az esetben az egyik fázis térfogatát (a folyadékét) elhanyagolhatjuk a másikéhoz képest, és így (89,7) a

$$\Delta P = \frac{T(c_I - c_{II})}{v} \quad (89,8)$$

alakba megy át, ahol v a gázfázis molekuláris térfogata (I fázis). Mivel $Pv = T$, és ugyanebben a közelítésben $P \approx P_0$ (P_0 a tiszta oldószer telített gőznyomása), ezt a

képletet a

$$\Delta P = P_0(c_I - c_{II}) \quad (89,9)$$

alakba írhatjuk.

Ha a gázfázis a tiszta oldószer gőze ($c_I = 0$, $c_{II} = c$), akkor (89,9) a

$$\frac{\Delta P}{P_0} = -c \quad (89,10)$$

alakot ölti, ahol c az oldat koncentrációja. Ez a képlet meghatározza az oldószer telített gőznyomásainak a különbségét az oldat (P) és a tiszta oldószer (P_0) felett. Az oldódáskor a telített gőznyomás relatív csökkenése az oldat koncentrációjával egyenlő (*Raoult-törvény*).²

90. §. Az oldott anyag egyensúlya

Vizsgáljunk most olyan rendszert, amely ugyanazon anyag két érintkező oldatából áll, amelyekben az oldószerek különbözők (például két nem keveredő folyadék). A koncentrációkat jelölje c_1 és c_2 .

Egy ilyen rendszer egyensúlyi feltétele az oldott anyag kémiai potenciáljainak egyenlősége a két oldatban. Ezt a feltételt (87,5) segítségével a

$$T \ln c_1 + \psi_1(P, T) = T \ln c_2 + \psi_2(P, T)$$

alakba írhatjuk. Különböző oldószerek esetén a ψ_1 és ψ_2 függvények természetesen különbözőek. A fenti egyenletből

$$\frac{c_1}{c_2} = \exp\left(\frac{\psi_2 - \psi_1}{T}\right) \quad (90,1)$$

adódik. Az egyenlet jobb oldala csak P és T függvénye. Így tehát az oldott anyag a két oldószer között úgy oszlik el, hogy a koncentrációk aránya (adott nyomáson és hőmérsékleten) mindig állandó, függetlenül az oldott anyag és az oldószer teljes mennyiségétől (*eloszlási törvény*). Ugyanez a törvény nyilvánvalóan akkor is alkalmazható, ha egy anyagot ugyanazon oldószer két érintkező fázisában oldunk fel.

² Emlékeztetünk arra, hogy c a molekuláris koncentrációt jelenti (a molekulák számának n/N arányát).

Ezután tekintsük egy gáz oldatát valamilyen kondenzált oldószerben, és vizsgáljuk meg az oldat és az (ideálisnak tekintett) gáz egyensúlyát. Az egyensúly feltételét, azaz a tiszta és az oldott gáz kémiai potenciáljainak egyenlőségét (42,6) és (87,5) segítségével a

$$T \ln c + \varphi(P, T) = T \ln P + \chi(T)$$

alakba írhatjuk, amiből

$$c = P \exp\left(\frac{\chi - \varphi}{T}\right) \quad (90,2)$$

következik.

A $\varphi(P, T)$ függvény a folyékony (vagy szilárd) oldat tulajdonságait jellemzi; kis nyomásoknál azonban egy folyadék tulajdonságai alig függenek a nyomástól. Ezért $\varphi(P, T)$ nyomásfüggése nem lényeges, és feltételezhetjük, hogy (90,2)-ben P együttműködő a nyomástól független állandó:

$$c = P \cdot \text{const.} \quad (90,3)$$

Így egy gáz oldásakor a (híg) oldat koncentrációja arányos a gáz nyomásával (*Henry-törvény*).³

Feladatok

1. Határozzuk meg a koncentrációt a magasság függvényében egy gravitációs térben levő oldatban.

Megoldás. Alkalmazzuk a (85,3) egyensúlyi feltételt külső térben, és ezt írjuk fel az oldott anyagra: $T \ln c + \varphi(P, T) + mgz = \text{const}$, mivel a gravitációs térben az oldott anyag molekuláinak potenciális energiája mgz (z a magasság, m a molekula tömege). Differenciáljuk ezt az egyenlőséget a magasság szerint, figyelembe véve, hogy a hőmérséklet állandó (ez az egyik egyensúlyi feltétel):

$$\frac{T}{c} \frac{dc}{dz} + mg + \frac{\partial \varphi}{\partial P} \frac{dP}{dz} = 0.$$

Mivel az oldat térfogata $\frac{\partial \Phi}{\partial P} = N \frac{\partial \mu_0}{\partial P} + n \frac{\partial \varphi}{\partial P}$ [Φ -re a (87,1) kifejezést behelyettesítve], a $\partial \varphi / \partial P$ mennyiséget az oldott anyag egy molekulájára jutó v' térfogatnak nevezhetjük. Ezért

$$\frac{T}{c} \frac{dc}{dz} + mg + v' \frac{dP}{dz} = 0.$$

A P nyomás z -függését úgy kaphatjuk meg, hogy felhasználjuk az oldószerre vonatkozó egyensúlyi feltételt.⁴

$$v \frac{dP}{dz} + Mg = 0,$$

³ Feltéve, hogy a gáz molekulái az oldatba változatlanul mennek át. Ha oldódáskor a molekulák szétesnek [például amikor a hidrogén (H_2) bizonyos fémekben oldódik], akkor a koncentráció nyomásfüggése másképp számítható ki (lásd a 102. § 3. feladatát).

⁴ A koncentrációt tartalmazó tag ($-Tdc/dz$) ebben a feltételben kicsi és elhagyható (az oldott anyagra vonatkozó feltételnek ebben a tagjában c a nevezőben szerepel, és ezért ez nem kicsi).

ahol $v = \partial\mu_0/\partial P$ a molekuláris térfogat, M pedig egy oldószer-molekula tömege. dP/dz -t az előző feltételbe helyettesítve, azt kapjuk, hogy

$$\frac{T}{c} \frac{dc}{dz} + mg - Mg \frac{v'}{v} = 0.$$

Ha az oldatot összenyomhatatlannak tekintjük, azaz v és v' állandó, akkor ebből a

$$c = c_0 \exp \left\{ -\frac{gz}{T} \left(m - \frac{v'}{v} M \right) \right\}$$

összefüggést kapjuk (c_0 az oldat koncentrációja, ha $z = 0$), ami a szokásos barometrikus magassági formulának Archimedes-törvényt is figyelembe vevő, javított változata.

2. Határozzuk meg két anyag oldhatóságának változása közötti kapcsolatot, ha az anyagokat egyidejűleg ugyanabban az oldószerben oldjuk fel.⁵

Megoldás. Két oldott anyag közötti kölcsönhatást a (87,3) termodinamikai potenciálban a négyzetes ($n_1 n_2$ -vel arányos) taggal vehetjük figyelembe. Az oldott anyagok kémiai potenciáljai:

$$\mu'_1 = \frac{\partial\Phi}{\partial n_1} = T \ln c_1 + \psi_1 + c_1 \beta_{11} + c_2 \beta_{12},$$

és hasonló kifejezés nyerhető μ'_2 -re ($c_1 = n_1/N$, $c_2 = n_2/N$ a koncentrációk). Az egyes anyagok c_{01} , és c_{02} oldhatóságait a másik hiányában a

$$\begin{aligned} \mu'_{01} &= T \ln c_{01} + \psi_1 + c_{01} \beta_{11}, \\ \mu'_{02} &= T \ln c_{02} + \psi_2 + c_{02} \beta_{22} \end{aligned} \quad (1)$$

egyensúlyi feltételek határozzák meg, ahol μ'_{01} , μ'_{02} a külön-külön oldott anyagok kémiai potenciáljai. Az együttes c'_{01} , c'_{02} oldhatóságokat pedig a

$$\begin{aligned} \mu'_{01} &= T \ln c'_{01} + \psi_1 + c'_{01} \beta_{11} + c'_{02} \beta_{12}, \\ \mu'_{02} &= T \ln c'_{02} + \psi_2 + c'_{02} \beta_{22} + c'_{01} \beta_{12} \end{aligned} \quad (2)$$

feltételek határozzák meg. Ha (2)-t figyelembe véve, kiszámítjuk (1)-et, szem előtt tartva, hogy az oldhatóságok megváltozása viszonylag kicsi ($\delta c_{01} = c'_{01} - c_{01} \ll c_{01}$ és $\delta c_{02} = c'_{02} - c_{02} \ll c_{02}$), akkor a

$$T \frac{\delta c_{01}}{c_{01}} = -c_{02} \beta_{12}, \quad T \frac{\delta c_{02}}{c_{02}} = -c_{01} \beta_{12}$$

összefüggéseket kapjuk. Ebből következik, hogy

$$\delta c_{01} = \delta c_{02},$$

vagyis a két anyag oldhatóságának megváltozása egyenlő.

3. Határozzuk meg két oldott anyag telített gőznyomásának megváltozása közötti kapcsolatot, ha együtt vannak jelen.

Megoldás. Az egyes anyagok oldatai feletti telített gőznyomást külön-külön meghatározó egyensúlyi feltételek:

$$\begin{aligned} T \ln P_1 + \chi_1(T) &= T \ln c_1 + \psi_1 + c_1 \beta_{11}, \\ T \ln P_2 + \chi_2(T) &= T \ln c_2 + \psi_2 + c_2 \beta_{22} \end{aligned}$$

⁵ Az oldhatóság a telített oldat koncentrációja. Feltételezzük, hogy ez a koncentráció még mindig olyan kicsi, hogy a híg oldatok elméletének képletei alkalmazhatók.

(a bal oldali kifejezések az anyagok kémiai potenciáljai a gőzben). Az együttes oldat feletti P'_1 és P'_2 nyomásokat pedig a

$$\begin{aligned} T \ln P'_1 + \chi_1 &= T \ln c_1 + \psi_1 + c_1 \beta_{11} + c_2 \beta_{12}, \\ T \ln P'_2 + \chi_2 &= T \ln c_2 + \psi_2 + c_2 \beta_{22} + c_1 \beta_{12} \end{aligned}$$

feltételekből határozhatjuk meg. Ebből a $\delta P_1 = P'_1 - P_1$ és δP_2 kis változásokra azt kapjuk, hogy

$$T \frac{\delta P_1}{P_1} = c_2 \beta_{12}, \quad T \frac{\delta P_2}{P_2} = c_1 \beta_{12},$$

és így a keresett összefüggés:

$$\frac{\delta P_1}{P_1} : \frac{\delta P_2}{P_2} = \frac{c_2}{c_1}.$$

91. §. Hőtermelés és térfogatváltozás oldódáskor

Az oldódás hő termelésével vagy elnyelésével jár együtt; most kiszámítjuk ezt a hőmennyiséget. Először is meghatározzuk az oldási folyamatban nyerhető maximális munkát.

Tételezzük fel, hogy az oldódás állandó nyomáson és hőmérsékleten megy végbe. Ebben az esetben a maximális munkát a termodinamikai potenciál megváltozása határozza meg. Számítsuk ezt ki olyan folyamat esetében, amelyben a c koncentrációjú oldatban az oldandó anyag további δn számú molekuláját oldjuk fel (δn kicsi). Az egész rendszer teljes termodinamikai potenciáljának $\delta\Phi$ megváltozása az oldat és az oldandó anyag potenciáljai megváltozásának összegével egyenlő. Ha az oldathoz az oldandó anyag δn számú molekuláját hozzáadjuk, akkor termodinamikai potenciáljának a megváltozása:

$$\delta\Phi_{\text{old}} = \frac{\partial\Phi_{\text{old}}}{\partial n} \delta n = \mu' \delta n,$$

ahol μ' az oldott anyag termodinamikai potenciálja az oldatban. A tiszta oldandó anyag Φ'_0 potenciáljának megváltozása:

$$\delta\Phi'_0 = -\frac{\partial\Phi'_0}{\partial n} \delta n = -\mu'_0 \delta n,$$

mivel molekuláinak száma δn -nel csökkent (μ'_0 a tiszta oldandó anyag kémiai potenciálja). A termodinamikai potenciál teljes megváltozása a vizsgált folyamatban tehát

$$\delta\Phi = \delta n(\mu' - \mu'_0). \quad (91,1)$$

Helyettesítsük be ide μ' -t (87,5)-ből, ekkor

$$\delta\Phi = -T \delta n \ln \frac{c_0(P, T)}{c}, \quad (91,2)$$

ahol a

$$c_0(P, T) = e^{\frac{\mu'_0 - \nu}{T}} \quad (91,3)$$

mennyiség az oldhatóság, azaz a telített oldat koncentrációja (azé az oldaté, amely a tiszta oldandó anyaggal egyensúlyban van). Ezt világosan láthatjuk abból, hogy egyensúlyban Φ minimális, azaz $\delta\Phi = 0$. A (91,3) képletet közvetlenül megkaphatjuk az oldat és a tiszta oldandó anyag egyensúlyi feltételéből is, vagyis az oldandó anyag kémiai potenciáljainak egyenlőségéből a tiszta anyagban és az oldatban (megjegyezzük azonban, hogy c_0 csak abban az esetben azonosítható a telített oldat koncentrációjával, ha értéke kicsi, mivel az előző szakaszok képletei csak kis koncentrációk esetén alkalmazhatók).

A kapott kifejezés meghatározza a keresett munkát: a $|\delta\Phi|$ mennyiség a δn molekula oldásakor nyerhető maximális munka; ez egyúttal a minimális munka is, amely ahhoz szükséges, hogy egy c koncentrációjú oldatból az oldott anyag δn számú molekuláját elvonjuk.

Most már nem nehéz kiszámítani az állandó nyomáson végbemenő oldódáskor elnyelt δQ_P hőt (ha $\delta Q_P < 0$, akkor hő termelődik). Egy állandó nyomáson végbemenő folyamatban elnyelt hő mennyisége az entalpia megváltozásával egyenlő (14. §). Másrészt viszont

$$W = -T^2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P, \quad (91,4)$$

ezért⁶

$$\delta Q_P = -T^2 \left(\frac{\partial \delta\Phi}{\partial T} \right)_P.$$

Ebbe a képletbe behelyettesítve a (91,2) kifejezést, megkapjuk a keresett hőmennyiséget:

$$\delta Q_P = T^2 \delta n \frac{\partial \ln c_0}{\partial T}. \quad (91,5)$$

Az oldódás hőhatása tehát az oldhatóság hőmérsékletfüggésével kapcsolatos. Látható, hogy δQ_P egyszerűen arányos δn -nel; ezért ez a képlet tetszőleges véges anyagmeny-

⁶ Hasonló képlet vonatkozik a hőmennyiségre egy állandó térfogaton végbemenő folyamat esetén:

$$\delta Q_V = -T^2 \left(\frac{\partial \delta F}{\partial T} \right)_V. \quad (91,4a)$$

nyiség oldódására alkalmazható (természetesen csak addig, amíg az oldat híg). Az elnyelt hőmennyiség n molekula oldódásakor:

$$Q_P = nT^2 \frac{\partial \ln c_0}{\partial T}. \quad (91,6)$$

Határozzuk meg meg az oldódáskor bekövetkező térfogatváltozást, azaz az oldat térfogata és a tiszta oldandó anyag, valamint az oldószer térfogatainak összege közötti különbséget. Számítsuk ki ezt a δV térfogatváltozást δn molekula oldódásakor. A térfogat a termodinamikai potenciál nyomás szerinti deriváltja. Ezért a térfogatváltozás a termodinamikai potenciál megváltozásának nyomás szerinti deriváltjával egyenlő:

$$\delta V = \frac{\partial}{\partial P} \delta\Phi. \quad (91,7)$$

Helyettesítsük be $\delta\Phi$ -t (91,2)-ből:

$$\delta V = -T \delta n \frac{\partial}{\partial P} \ln c_0. \quad (91,8)$$

Végül megjegyezzük, hogy a (91,6) képlet összhangban van a Le Châtelier-elvvel. Tételezzük fel például, hogy Q_P negatív, azaz oldódáskor hő termelődik. Tekintsünk egy telített oldatot; ha ezt lehűtjük, akkor a Le Châtelier-elv szerint az oldhatóság-nak növekednie kell, hogy további anyagmennyiség oldódjék fel. Ekkor hő termelődik, azaz a rendszer mintha ellenállna az egyensúlyát megzavaró hűtésnek. Ugyanez következik (91,6)-ból is, mivel az adott esetben $\partial c_0 / \partial T$ negatív. Hasonló megfontolások mutatják, hogy a (91,8) képlet is összhangban van a Le Châtelier-elvvel.

Feladatok

1. Határozzuk meg egy telített oldat készítésekor végezhető maximális munkát.

Megoldás. Oldódás előtt a tiszta oldószer termodinamikai potenciálja $N\mu_0$, a tiszta oldandó anyagé pedig $n\mu'_0$. A teljes rendszer potenciálja ekkor $\Phi_1 = N\mu_0 + n\mu'_0$. Oldódás után a termodinamikai potenciál: $\Phi_2 = N\mu_0 + nT \ln \frac{n}{eN} + n\mu$. A maximális munka:

$$R_{\max} = \Phi_1 - \Phi_2 = -nT \ln \frac{n}{eN} + n(\mu'_0 - \mu) = nT \ln \frac{ec_0}{c}$$

[ez a mennyiség a (91,2) kifejezés integrálásával is megkapható.] Ha telített oldatot készítünk, azaz $c = c_0$ és $n = Nc = Nc_0$, akkor

$$R_{\max} = nT = Nc_0 T.$$

2. Határozzuk meg azt a minimális munkát, amely ahhoz szükséges, hogy egy oldat koncentrációját az oldószer egy részének elvonásával c_1 -ről c_2 -re növeljük.

Megoldás. Az oldószer elvonása előtt az oldat termodinamikai potenciálja:

$$\Phi_1 = N\mu_0 + Nc_1T \ln \frac{c_1}{e} + Nc_1\psi$$

(az oldott anyag molekuláinak száma Nc_1 , ahol N az oldószer molekuláinak száma a kezdeti állapotban). Ahhoz, hogy az oldat koncentrációját c_2 -re növeljük, $N(1 - c_1/c_2)$ számú oldószer-molekulát kell elvonnunk belőle. A megmaradó oldat és az elvont oldószer termodinamikai potenciáljainak összege:

$$\Phi_2 = N\mu_0 + Nc_1T \ln \frac{c_2}{e} + Nc_1\psi.$$

A minimális munka:

$$R_{\min} = \Phi_2 - \Phi_1 = Nc_1T \ln \frac{c_2}{c_1}.$$

92. §. Erős elektrolitok oldatai

A termodinamikai mennyiségek koncentráció szerinti sorfejtésének módszere, amelyet az előző szakaszokban alkalmaztunk, az erős elektrolitok adatainak esetében teljesen használhatatlan. Ezek olyan anyagok, amelyek oldatban majdnem teljesen disszociálnak, azaz ionjaikra bomlanak szét. Az ionok között ható Coulomb-kölcsönhatási erők lassan csökkennek a távolsággal, ezért a koncentráció másodiknál alacsonyabb rendű hatványával (nevezetesen a $3/2$ kitevőjű hatvánnyal) arányos tagok lépnek fel.

Könnyen beláthatjuk, hogy az erős elektrolitok híg oldatai termodinamikai mennyiségeinek a meghatározása a teljesen ionizált gázra vonatkozó, a 78. §-ban vizsgált feladatra vezethető vissza (*P. Debye, E. Hückel, 1923*). Erről a szabad energiát meghatározó (31,5) alapképletből kiindulva győződhetünk meg. Az állapotintegrálban az integrálást két lépésben végezzük el. Először az oldószer molekuláinak koordinátáit és impulzusait szerint integrálunk. Ekkor az állapotintegrál alakja:

$$\int e^{-F(p,q)/T} d\Gamma,$$

ahol az integrálás most már csak az elektrolit részecskéinek fázisterére terjed ki, $F(p, q)$ pedig az oldószer szabad energiája a „beleágyazott” ionokkal, amelyek koordinátáit és impulzusait itt paramétereknek tekinthetjük. Az elektrodinamikából tudjuk, hogy egy közegben levő töltések rendszerének szabad energiáját (a közeg adott térfogatánál és hőmérsékleténél) úgy kaphatjuk meg, hogy a szabad térbeli töltések energiájában a töltéspárok szorzatait elosztjuk a közeg ϵ dielektromos ál-

landójával.⁷ Ezért az oldat szabad energiája kiszámításának második lépése megegyezik a 78. §-ban elvégzett számításokkal.

Így tehát az erős elektrolit járulékat az oldat szabad energiájához (78,12)-nek megfelelően a

$$-\frac{2e^3}{3\epsilon^{3/2}} \left(\frac{\pi}{TV}\right)^{1/2} \left(\sum_a n_a z_a^2\right)^{3/2}$$

kifejezés adja meg, ahol az összegezést az oldatban levő összes ionfajta szerint el kell végezni; e fejezet jelöléseivel összhangban az a típusú ionok teljes számát (az oldat egész térfogatában) n_a jelenti. Ez a kifejezés a termodinamikai potenciál járulékat is meghatározza, adott hőmérsékleten és nyomáson. Ha a $V \approx Nv$ összefüggés alapján bevezetjük az oldószer $v(P, T)$ molekuláris térfogatát, akkor az oldat termodinamikai potenciálját a

$$\Phi = N\mu_0 + \sum_a \left(n_a T \ln \frac{n_a}{eN} + n_a \psi_a \right) - \frac{2e^3}{3\epsilon^{3/2}} \left(\frac{\pi}{vT}\right)^{1/2} N \left(\frac{\sum_a n_a z_a^2}{N}\right)^{3/2} \quad (92,1)$$

alakba írhatjuk. Ebből – a szokásos módon – az elektrolit oldatának bármely termodinamikai mennyiségét meghatározhatjuk.

Így az ozmózisnyomás meghatározásához az oldószer kémiai potenciálját írjuk a

$$\mu = \mu_0 - \frac{T}{N} \sum_a n_a + \frac{e^3}{3\epsilon^{3/2}} \left(\frac{\pi}{vT}\right)^{1/2} \left(\frac{\sum_a n_a z_a^2}{N}\right)^{3/2} \quad (92,2)$$

alakba. A 88. §-ban elvégzett számításához hasonlóan ebből az ozmózisnyomás (ha az oldatok egyike a tiszta oldószer):

$$\Delta P = \frac{T}{V} \sum_a n_a - \frac{e^3}{3\epsilon^{3/2}} \left(\frac{\pi}{T}\right)^{1/2} \left(\frac{\sum_a n_a z_a^2}{V}\right)^{3/2}. \quad (92,3)$$

Az oldat entalpiája:

$$\begin{aligned} W &= -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Phi}{T} \right)_P = \\ &= Nw_0 - T^2 \sum_a n_a \frac{\partial}{\partial T} \frac{\psi_a}{T} + \frac{2e^3}{3} \left(\frac{\pi}{N}\right)^{1/2} \left(\sum_a n_a z_a^2\right)^{3/2} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\epsilon^{3/2} T^{3/2} v^{1/2}} \right). \end{aligned} \quad (92,4)$$

⁷ Ez az állítás magában foglalja azt, hogy az ionok közötti távolság nagy a molekuláris méretekhez képest. De a 78. §-ból tudjuk, hogy a vizsgált közelítésben a termodinamikai mennyiségek alapvető járuléka éppen ezektől a távolságoktól származik.

Ebből meghatározhatjuk a Q oldáshőt, ami a nagyon nagy mennyiségű oldószerrel készült oldat előállításakor (állandó P és T mellett) felszabaduló hőmennyiség (a koncentráció nullához tart). Ezt a hőmennyiséget az entalpiának az oldási folyamat során bekövetkező megváltozása határozza meg. A részecskeszámban lineáris tagok a különbség képzésekor nyilvánvalóan kiesnek, és így (92,4)-ből az adódik, hogy

$$Q = \frac{2e^2\pi^{1/2}}{3} N \left(\frac{\sum n_a z_a^2}{N} \right)^{3/2} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\varepsilon^{3/2} T^{3/2} v^{1/2}} \right). \quad (92,5)$$

A kapott képlet alkalmazhatóságának egyetlen feltétele az, hogy a koncentrációk elegendően kicsik legyenek. Valóban, ha az elektrolit erős, akkor a különböző típusú ionok közötti vonzás energiája mindig kisebb T -nél. Ebből következik, hogy a kölcsönhatási energia mindig kicsi T -hez képest a molekuláris távolságokhoz viszonyítva nagy távolságok esetén. Emellett az oldat híg ($n \ll N$), ami éppen azt jelenti, hogy az ionok közötti átlagos távolság nagy a molekuláris méretekhez képest. Ezért ebből a feltételből automatikusan következik, hogy a kölcsönhatás gyenge, amit az

$$\frac{n}{V} \ll \left(\frac{\varepsilon T}{z^2 e^2} \right)^3$$

egyenlőtlenség fejez ki [vö. (78,2)], és ami a 78.§-ban használt feltevéseink alapja.

Feladat

Határozzuk meg erős elektrolit oldhatóságának megváltozását abban az esetben, ha meghatározott mennyiségű másik elektrolitot adunk az oldathoz (ez utóbbi minden ionja különbözik az eredeti elektrolit ionjaitól). Tételezzük fel, hogy az oldhatóság kicsi.

Megoldás. Erős elektrolit oldhatóságát (azaz a telített oldat koncentrációját) a következő egyenlet határozza meg:

$$\mu_{\text{a}}(P, T) = \sum_a \nu_a \mu_a = T \sum_a \nu_a \ln \frac{n_a}{N} + \sum_a \nu_a \nu_a - \frac{e^2}{\varepsilon^{3/2}} \left(\frac{\pi}{NvT} \right)^{1/2} \left(\sum_a \nu_a z_a^2 \right) \left(\sum_b n_b z_b^2 \right)^{1/2}. \quad (1)$$

Itt μ_{a} a tiszta szilárd elektrolit kémiai potenciálja, ν_a pedig az a típusú ionok száma az elektrolit egy molekulájában. Ha az oldathoz idegen ionokat adunk, akkor az eredeti ionok kémiai potenciáljai megváltoznak a $\sum n_a z_a^2$ összeg megváltozása következtében, melynek az oldatban levő összes iont tartalmaznia kell. Ha a c_0 oldhatóságot az $n_a/N = \nu_a c_0$ összefüggéssel definiáljuk, akkor megváltozását (1) variálásával határozhatjuk meg adott P és T mellett:

$$\delta c_0 = \frac{\pi^{1/2} e^2 (\sum_a n_a z_a^2)^{1/2}}{2 \varepsilon^{3/2} v^{1/2} T^{3/2} N^{3/2} \sum_a \nu_a} \delta \left(\sum_b n_b z_b^2 \right).$$

A variáció jele alatti összeg csak az adalékionokat tartalmazza. Felhívjuk a figyelmet arra, hogy a vizsgált feltételek mellett az oldhatóság növekszik.

93. §. Ideális gázok keveréke

Az olyan termodinamikai mennyiségek, mint az energia, entrópia stb. csak abban az esetben additívak, ha a test különböző részei közötti kölcsönhatást elhanyagolhatjuk. Ezért a több anyagból – például néhány folyadékból – álló keverék termodinamikai mennyiségei nem egyenlők a keverék alkotórészei termodinamikai mennyiségeinek összegével.

Az egyetlen kivétel az ideális gázok keveréke, mivel itt a molekulák közötti kölcsönhatást definíció szerint elhanyagolhatjuk. Ilyen keverék entrópiája például a keveréket alkotó gázok entrópiáinak az összegével egyenlő, amit úgy számítottunk ki, mintha a többi gáz nem volna jelen, és a gázok mindegyike az egész térfogatot elfoglalná; a nyomásuk tehát az adott gáz parciális nyomásával egyenlő a keverékben. Az i -edik gáz P_i parciális nyomását az egész keverék P nyomásával a következő módon fejezhetjük ki:

$$P_i = \frac{N_i T}{V} = \frac{N_i}{N} P, \quad (93,1)$$

ahol N a keverék, N_i pedig az i -edik gáz molekuláinak száma. Ezért (42,7)-nek megfelelően, két gáz keverékének az entrópiája:

$$S = N_1 \ln \frac{eV}{N_1} + N_2 \ln \frac{eV}{N_2} - N_1 f_1'(T) - N_2 f_2'(T), \quad (93,2)$$

vagy (42,8) felhasználásával:

$$\begin{aligned} S &= -N_1 \ln P_1 - N_2 \ln P_2 - N_1 \chi_1'(T) - N_2 \chi_2'(T) = \\ &= -(N_1 + N_2) \ln P - N_1 \ln \frac{N_1}{N} - N_2 \ln \frac{N_2}{N} - N_1 \chi_1'(T) - N_2 \chi_2'(T). \end{aligned} \quad (93,3)$$

A keverék szabad energiája (42,4)-nek megfelelően.

$$F = -N_1 T \ln \frac{eV}{N_1} - N_2 T \ln \frac{eV}{N_2} + N_1 f_1(T) + N_2 f_2(T). \quad (93,4)$$

Hasonlóan kapjuk a Φ potenciál kifejezését (42,6) segítségével:

$$\begin{aligned} \Phi &= N_1 T \ln P_1 + N_2 T \ln P_2 + N_1 \chi_1(T) + N_2 \chi_2(T) = \\ &= N_1 (T \ln P + \chi_1) + N_2 (T \ln P + \chi_2) + N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N}. \end{aligned} \quad (93,5)$$

Ebből a kifejezésből látható, hogy a két gáz kémiai potenciálja a keverékben:

$$\begin{aligned}\mu_1 &= T \ln P_1 + \chi_1 = T \ln P + \chi_1 + T \ln \frac{N_1}{N}, \\ \mu_2 &= T \ln P_2 + \chi_2 = T \ln P + \chi_2 + T \ln \frac{N_2}{N},\end{aligned}\quad (93,6)$$

azaz mindegyik ugyanolyan alakú, mint a P_1 , ill. a P_2 nyomású tiszta gáz kémiai potenciálja.

Megjegyezzük, hogy a gázok keverékének (93,4) szabad energiája

$$F = F_1(N_1, V, T) + F_2(N_2, V, T)$$

alakú, ahol F_1, F_2 az első és a második gáz szabad energiája a részecskeszám, a térfogat és a hőmérséklet függvényében; a termodinamikai potenciálra viszont nem áll fenn hasonló összefüggés; a keverék Φ potenciáljának alakja:

$$\Phi = \Phi_1(N_1, P, T) + \Phi_2(N_2, P, T) + N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N}.$$

Tekintsünk két, azonos hőmérsékletű és nyomású, különböző fajtájú gázt, amelyek V_1 és V_2 térfogatú edényben vannak, részecskeszámuk N_1 és N_2 . Az edények összekapcsolásakor a gázok összekeverednek. A keverék térfogata $V_1 + V_2$, nyomása és hőmérséklete pedig nyilvánvalóan az eredeti érték marad. Az entrópia azonban megváltozik, a keveredés előtt a két gáz entrópiája az entrópiák összege volt:

$$S_0 = N_1 \ln \frac{e^{V_1}}{N_1} + N_2 \ln \frac{e^{V_2}}{N_2} - N_1 f_1'(T) - N_2 f_2'(T).$$

A keveredés után az entrópia (93,2) szerint:

$$S = N_1 \ln \frac{e^{V_1+V_2}}{N_1} + N_2 \ln \frac{e^{V_1+V_2}}{N_2} - N_1 f_1' - N_2 f_2'.$$

Az entrópia megváltozása:

$$\Delta S = S - S_0 = N_1 \ln \frac{V_1+V_2}{V_1} + N_2 \ln \frac{V_1+V_2}{V_2},$$

vagy – mivel azonos nyomás és hőmérséklet esetén a térfogatok arányosak a részecskeszámokkal:

$$\Delta S = N_1 \ln \frac{N}{N_1} + N_2 \ln \frac{N}{N_2}. \quad (93,7)$$

Ez a mennyiség pozitív, azaz keveredéskor az entrópia növekszik, ahogy azt el is várjuk, mivel a folyamat nyilvánvalóan irreverzibilis. A ΔS mennyiséget *keveredési entrópiának* nevezzük.

Ha a gázok egyformák lennének, akkor az edények összekapcsolása után az entrópia

$$S = (N_1 + N_2) \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} - (N_1 + N_2) f'$$

lenne, és mivel (a nyomások és hőmérsékletek egyenlősége miatt) $\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} = \frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2}$, az entrópia éppen a keveredés előtti érték.

Így tehát keveredéskor az entrópia megváltozása azzal kapcsolatos, hogy a keveredő gázok molekulái különbözőek. Az entrópiaváltozás annak felel meg, hogy valamilyen mennyiségű munkát kell végeznünk ahhoz, hogy az egyik gáz molekuláit elkülönítsük a másik gáz molekuláitól.

94. §. Izotópok keveréke

Sajátos „oldatok” a különböző izotópok (tetszőleges halmazállapotú) keverékei. Az egyszerűség és a meghatározottság kedvéért ezután valamely elem két izotópjának keverékéről fogunk beszélni, bár ugyanezek az eredmények tetszőleges számú izotóp keverékére, valamint olyan bonyolultabb anyagokra (vegyületekre) is érvényesek, amelyeknek molekulái különböző izotópokat tartalmaznak.

A klasszikus mechanikában a különböző izotóp részecskék közötti különbség csak a tömegeik különbségében mutatkozik meg; az izotópok atomjainak kölcsönhatási törvényei azonosak. Ez a körülmény lehetővé teszi, hogy a keverék termodinamikai mennyiségeit egyszerűen kifejezzük a tiszta izotópok termodinamikai mennyiségeivel. A keverék és a tiszta anyag statisztikus integráljának kiszámítása lényegében abban különbözik egymástól, hogy a fázistér térfogatelemét nem $N!$ -sal, hanem $N_1! N_2!$ -sal kell elosztani (N_1, N_2 a keverék két összetevőjének a részecskeszáma). Ez a szabad energiában az

$$N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N}$$

tagok megjelenésére vezet (ahol $N = N_1 + N_2$). Ezek a keveredési entrópiának felelnek meg, amiről a gázok keverékeinek tanulmányozásakor a 93.§-ban beszéltünk.

Ugyanilyen tagok jelennek meg a keverék termodinamikai potenciáljában is, melyet a következő alakba írhatunk:

$$\Phi = N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N} + N_1 \mu_{01} + N_2 \mu_{02}. \quad (94,1)$$

Itt μ_{01} , μ_{02} a tiszta izotópok kémiai potenciálja; ezek csak egy, a hőmérséklettel arányos tagban különböznek egymástól:

$$\mu_{01} - \mu_{02} = -\frac{3}{2} T \ln \frac{m_1}{m_2}, \quad (94,2)$$

ahol m_1 , m_2 a két izotóp atomjainak tömege [ez a különbség a statisztikus integrálásban az atomok impulzusai szerinti integrálásból származik; gázok esetén (94,2) egyszerűen a kémiai potenciálok különbségének T -szerese].

A (94,2) különbség az adott anyag minden fázisában egyforma. Ezért a fázis-egyensúly egyenlete (a fázisok kémiai potenciáljainak egyenlősége) a különböző izotópokra azonos. Klasszikus közelítésben például a különböző tiszta izotópok telített gőzeinek nyomása egyenlő.

A helyzet azonban csak akkor ilyen egyszerű, ha az anyag a klasszikus statisztika segítségével írható le. A kvantumelméletben az izotópok közötti különbség sokkal mélyebb, ami a molekulák rezgési és forgási nívói közötti különbséggel, a magspinek különbségével stb. van kapcsolatban.

Lényeges azonban, hogy a keverék termodinamikai potenciálját akkor is a (94,1) alakban írhatjuk fel, ha figyelembe vesszük a termodinamikai mennyiségekben az első korrekciós tagokat (a \hbar^2 rendű tagokat; l. 33.§). Ezek a tagok valójában olyan összegek, amelyeknek minden tagja csak egyfajta atom tömegét tartalmazza [lásd a szabad energiára vonatkozó (33,15) képletet]. Ezért az összeg tagjait úgy csoportosíthatjuk, hogy a μ_{01} és μ_{02} kémiai potenciálok tartalmazzák azokat; ennek eredményeként a (94,1) képlet érvényes marad [de (94,2) természetesen nem].

Felhívjuk a figyelmet arra, hogy a (94,1) termodinamikai potenciál ugyanolyan alakú, mint két tetszőleges gáz keveréke esetén (93.§). Az ilyen tulajdonságú keverékeket *ideális* keverékeknek nevezzük. Az izotópok keveréke tehát a \hbar^2 rendű tagokig bezárólag ideális. Ebben az értelemben az izotópok keverékei kivételes tulajdonságúak, mivel különböző anyagok (nem izotópok) kondenzált keverékeit csak nagyon durva közelítésben tekinthetjük ideálisnak.

A (94,1) képlet alkalmazhatóságának határain belül meghatározott következtetéseket vonhatunk le az izotópok kondenzált keverékei feletti gőznyomásra vonatko-

zón. Ilyen keverék két összetevőjének kémiai potenciálja:

$$\mu_1 = T \ln c_1 + \mu_{01}, \quad \mu_2 = T \ln c_2 + \mu_{02}$$

(ahol $c_1 = N_1/N$, $c_2 = N_2/N$ az izotópok koncentrációi). Ha ezeket a gázfázis kémiai potenciáljaival [melyek alakja $T \ln P_1 + \chi_1(T)$ és $T \ln P_2 + \chi_2(T)$] egyenlővé tesszük, akkor a parciális gőznyomások:

$$P_1 = P_{01} c_1, \quad P_2 = P_{02} c_2, \quad (94,3)$$

ahol P_{01} és P_{02} a tiszta izotópok gőznyomásait jelöli (adott hőmérsékleten). Így tehát a két izotóp parciális gőznyomása arányos a koncentrációjukkal a kondenzált keverékben.

Ami a tiszta izotópok telített gőznyomását illeti, a klasszikus közelítésben (ahogy azt már megmutattuk) $P_{01} = P_{02}$. A kvantumhatások figyelembevétele esetén viszont már különbségek mutatkoznak. A telített gőznyomás kiszámítása általános alakban tetszőleges anyagra nem végezhető el. Ilyen számítást csak egyatomos elemekre (nemesgázok), \hbar^2 rendig lehet elvégezni (K. Herzfeld, E. Teller, 1938).

A folyadékfázis termodinamikai potenciáljának korrekcióját (33,15) határozza meg;⁸ ez egy atomra vonatkoztatva megkapjuk a kémiai potenciált:

$$\mu = \mu_{k1} + \frac{\hbar^2}{24mT} \bar{F}^2,$$

ahol \bar{F}^2 azon erő négyzetének átlaga, amely a többi atom részéről egy adott atomra hat a folyadékban. A gáz kémiai potenciálja viszont a klasszikus kifejezéssel egyenlő, mivel a gázrészecskék (atomok) kölcsönhatása elhanyagolható. A folyadék és a gáz kémiai potenciáljait egyenlővé téve, megkapjuk a gőznyomás klasszikus értékéhez adódó járulékot, két izotóp gőznyomásának keresett különbsége pedig

$$P_{01} - P_{02} = P_0 \frac{\hbar^2 \bar{F}^2}{24T^2} \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right), \quad (94,4)$$

ahol P_0 a P_{01} és P_{02} nyomások közös klasszikus értéke. Látjuk, hogy ennek a különbségnek az előjelét az izotóp atomok tömegei reciprokanak különbsége határozza meg, és a könnyebb izotóp gőznyomása nagyobb, mint a nehezebbé.

⁸ Ezzel ismét felhasználjuk, hogy a megfelelő változókkal kifejezett különböző termodinamikai potenciálok kis járulékaik egyenlők egymással (15.§).

95. §. Koncentrált oldatok feletti gőz nyomása

Vizsgáljuk most egy oldatnak és a gőzének az egyensúlyát. Általában a gőz is tartalmazza mindkét anyagot. Az oldat lehet híg vagy koncentrált, azaz a benne levő két anyag mennyiségére nem teszünk kikötést. Emlékeztetünk arra, hogy a 89. §-ban kapott eredmények csak híg oldatokra vonatkoznak.

Mivel az oldat és a gőz egyensúlyban van, a két összetevő μ_1 és μ_2 kémiai potenciálja az oldatban és a gőzben egyenlő egymással. Ha a két anyag részecskéinek számát az oldatban N_1^{ol} és N_2^{ol} jelöli, akkor az oldatra a (24,14) kifejezést a következő alakba írhatjuk.

$$d\Omega = -N_1^{ol} d\mu_1 - N_2^{ol} d\mu_2 - S^{ol} dT - P dV^{ol}. \quad (95,1)$$

Itt S^{ol} és V^{ol} az oldat entrópiája és térfogata; az oldat és a gőz T hőmérséklete, ill. P nyomása egyenlő.

Tételezzük fel: a gőz olyan ritka, hogy ideális gáznak tekinthetjük; a nyomása kicsi. Ezen az alapon (95,1)-ben elhanyagolhatjuk a P -vel arányos tagokat, azaz PdV -t és $d\Omega$ -t. Vegyük először az összes deriváltat állandó hőmérsékleten. Ekkor (95,1)-ből

$$N_1^{ol} d\mu_1 + N_2^{ol} d\mu_2 = 0 \quad (95,2)$$

következik. Másrészt a gázfázisra:

$$\mu_1^g = T \ln P_1 + \chi_1(T),$$

$$\mu_2^g = T \ln P_2 + \chi_2(T).$$

Itt P_1 és P_2 a gőz két összetevőjének parciális nyomása. Ezeket a kifejezéseket differenciálva ($T = \text{const}$ mellett), azt kapjuk, hogy

$$d\mu_1^g = T d \ln P_1, \quad d\mu_2^g = T d \ln P_2.$$

Helyettesítsük ezt (95,2)-be; ekkor

$$N_1^{ol} d \ln P_1 + N_2^{ol} d \ln P_2 = 0. \quad (95,3)$$

Vezessük be az oldat ξ koncentrációját mint az első összetevő részecskeszámának és a teljes részecskeszámának a hányadosát:

$$\xi = \frac{N_1^{ol}}{N_1^{ol} + N_2^{ol}},$$

és hasonlóan definiáljuk a gőz x koncentrációját. A P_1 és P_2 parciális nyomások a gőz teljes P nyomásának és a megfelelő összetevők koncentrációjának a szorzatával egyenlők, azaz $P_1 = xP$, $P_2 = (1-x)P$. A fenti összefüggéseket (95,3)-ba helyettesítve és az egyenletet az oldatban levő részecskék $N = N_1^{ol} + N_2^{ol}$ teljes számával elosztva, azt kapjuk, hogy

$$\xi d \ln Px + (1-\xi) d \ln P(1-x) = 0,$$

amiből

$$d \ln P = \frac{x-\xi}{x(1-x)} dx,$$

vagy

$$\xi = x - x(1-x) \frac{\partial \ln P}{\partial x}. \quad (95,4)$$

Ez az egyenlet kapcsolatot teremt az oldat és a gőz koncentrációja, valamint a gőz-nyomás koncentrációfüggése között.

Még egy általános összefüggést kaphatunk, ha ezeknek a mennyiségeknek a hőmérsékletfüggését vizsgáljuk. Írjuk fel a kémiai potenciálok egyenlőségének feltételét a gőzben és az oldatban az egyik összetevőre, mondjuk az elsőre:

$$\mu_1^g = \frac{\partial \Phi^{ol}}{\partial N_1^{ol}}.$$

Osszuk el T -vel az egyenlet mindkét oldalát, és vegyük figyelembe, hogy a részecskeszám szerinti deriválást állandó hőmérséklet mellett kell elvégezni; így

$$\frac{\mu_1^g}{T} = \frac{\partial}{\partial N_1^{ol}} \frac{\Phi^{ol}}{T}.$$

Képezzük most az egyenlet mindkét oldalának a hőmérséklet szerinti teljes deriváltját. Kielégítő pontossággal feltételezhetjük, hogy a kondenzált fázis (az oldat) termodinamikai potenciálja nem függ a nyomástól. Vegyük észre továbbá, hogy a hőmérséklet szerinti parciális derivált:

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Phi}{T} = -\frac{1}{T^2} \left(\Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right) = -\frac{W}{T^2},$$

és így a következő összefüggést kapjuk:

$$T^2 \frac{\partial \ln P_1}{\partial T} = w_1^g - \frac{\partial W^{ol}}{\partial N_1^{ol}}. \quad (95,5)$$

Itt w_1^f az első anyag gázának molekuláris entalpiája, a $\partial W^{ol}/\partial N^{ol}$ derivált pedig az oldat entalpiájának megváltozását határozza meg abban az esetben, ha az első anyagból egy molekulát adunk az oldathoz. A (95,5) egyenlet jobb oldalán álló kifejezés tehát az a hőmennyiség, amely akkor nyelődik el, ha az első anyag egy molekulája az oldatból a gőzbe megy át.

Ha csak az első anyag van jelen, a (95,5) összefüggés a szokásos Clausius–Clapeyron-egyenletbe megy át:

$$T^2 \frac{\partial \ln P_{10}}{\partial T} = w_1^g - w_1^f,$$

ahol P_{10} az első (tisza) anyag gőznyomása, w_1^f pedig molekuláris entalpiája folyadék-állapotban. Ezt az egyenletet (95,5)-ből kivonva, végül a következő összefüggést kapjuk:

$$T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{P_1}{P_{10}} = -q_1, \quad (95,6)$$

ahol $q_1 = \partial W^{ol}/\partial N_1^{ol} - w_1^f$ a molekuláris *oldáshő*: az a hőmennyiség, amely a folyékony első anyag egyetlen részecskéjének oldódásakor nyelődik el. Ugyanígyen összefüggést természetesen a második anyagra is felírhatunk.

96. §. Termodinamikai egyenlőtlenségek oldatokban

A 21. §-ban megmutattuk, hogy egy test csak olyan állapotban lehet, amelyben meghatározott feltételek – az úgynevezett termodinamikai egyenlőtlenségek – teljesülnek. Ezeket a feltételeket azonban azonos részecskékből álló testekre vezettük le. Vizsgáljuk most meg a fenti feltételeket oldatokra, a csak két anyagból álló keverékek esetén.

A 21. §-ban egyensúlyi feltételként nem azt használtuk fel, hogy a zárt test egészének entrópiája maximális, hanem egy ezzel ekvivalens feltételt: megköveteltük, hogy a minimális munka, amely ahhoz szükséges, hogy egy test valamilyen kis részét egyensúlyi állapotából egy másik, közeli állapotba vigyünk át, pozitív legyen.

Most is hasonlóan járunk el. Tekintsük az oldatnak valamely kis részét; a benne levő oldószer és az oldott anyag részecskéinek száma legyen N és n . Egyensúlyban a hőmérséklet, a nyomás és a koncentráció ebben a részben ugyanakkora, mint az oldat fennmaradó részében (ami most a külső közeg szerepét játssza). Határozzuk meg azt a minimális munkát, ami ahhoz szükséges, hogy a kiválasztott, meghatáro-

zott N számú oldószer-molekulát tartalmazó részben, a hőmérséklet, a nyomás és az oldott anyag részecskeszáma a kicsi (de véges) δT , δP és δn mennyiségekkel különböznek az egyensúlyi értékektől.

Minimális munkát akkor végzünk, ha a folyamat reverzibilis. A külső forrás által végzett munka ekkor a rendszer energiájának a megváltozásával egyenlő, azaz

$$\delta R_{\min} = \delta E + \delta E_0$$

(az index nélküli mennyiségek az adott kis részre, a nulla indexűek pedig a rendszer fennmaradó részére vonatkoznak). Fejezzük ki δE_0 -t a független változók megváltozása segítségével:

$$\delta R_{\min} = \delta E + T_0 \delta S_0 - P_0 \delta V_0 + \mu'_0 \delta n_0,$$

ahol μ'_0 az oldott anyag kémiai potenciálja a közegben; az oldódási folyamatban az oldószer részecskeszáma nem változik, ezért az oldószerre nem kell hasonló tagot felírni.⁹ A folyamat megfordíthatóságából következik, hogy $\delta S_0 = -\delta S$, az egész oldat térfogatának és az oldott anyag mennyiségének az állandóságából pedig a $\delta V = -\delta V_0$ és a $\delta n = -\delta n_0$ összefüggéseket kapjuk. Ezeket az előző képletbe behelyettesítve, a keresett munkára végül a következő kifejezést kapjuk:

$$\delta R_{\min} = \delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V - \mu'_0 \delta n. \quad (96,1)$$

Így tehát az egyensúly feltételeként megkövetelhetjük, hogy az oldat bármely kis részére fennálljon a

$$\delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V - \mu'_0 \delta n > 0 \quad (96,2)$$

egyenlőtlenség. A továbbiakban (úgy, mint a 21. §-ban) a független változók egyensúlyi értéktől mért változásainak együtthatóiban elhagyjuk a nulla indexet; ezek mindig az egyensúlyban felvett értékeket jelentik.

⁹ A közeg energiájának differenciálja (állandó N esetén):

$$dE_0 = T_0 dS_0 - P_0 dV_0 + \mu'_0 dn_0.$$

Mivel a T_0 , P_0 , μ'_0 mennyiségeket állandónak tekinthetjük, ezért ennek az egyenlőségnek az integrálása ugyancsak a fenti összefüggésre vezet az E_0 , S_0 , V_0 , n_0 mennyiségek véges megváltozásai között.

Ne tévesszük össze az oldott anyag μ'_0 kémiai potenciálját a tiszta oldandó anyag kémiai potenciáljával!

Fejtsük sorba δE -t δV , δS és δn hatványai szerint (az E energiát V , S és n függvényének tekintve). Másodrendben:

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial S} \delta S + \frac{\partial E}{\partial V} \delta V + \frac{\partial E}{\partial n} \delta n + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta V^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \delta n^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \delta S \delta V + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial n} \delta S \delta n + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial n} \delta V \delta n \right].$$

Mivel azonban

$$\frac{\partial E}{\partial V} = -P, \quad \frac{\partial E}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial E}{\partial n} = \mu',$$

ezért, ha δE -t (96,2)-be helyettesítjük, az elsőrendű tagok kiesnek, és a következő egyenlőtlenségre jutunk:

$$2\delta R_{\min} = \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \delta V^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \delta n^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial n} \delta S \delta n + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial n} \delta V \delta n > 0. \quad (96,3)$$

A kvadratikus alakok elméletéből ismeretes, hogy egy háromváltozós (az adott esetben δS , δV , δn) alak akkor pozitív definit, ha együttthatói három feltételt elégítenek ki, ezek (96,3) esetén:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial n \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial n \partial S} & \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \end{vmatrix} > 0, \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \end{vmatrix} > 0, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0. \quad (96,4)$$

Behelyettesítve ide az E energia V , S és n szerinti deriváltjait, a fenti feltételeket a következő alakba írhatjuk:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial P}{\partial V} & \frac{\partial P}{\partial S} & \frac{\partial P}{\partial n} \\ \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial S} & \frac{\partial T}{\partial n} \\ \frac{\partial \mu'}{\partial V} & \frac{\partial \mu'}{\partial S} & \frac{\partial \mu'}{\partial n} \end{vmatrix} < 0, \quad \begin{vmatrix} \frac{\partial P}{\partial V} & \frac{\partial P}{\partial S} \\ \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial S} \end{vmatrix} < 0, \quad \frac{\partial T}{\partial S} > 0.$$

Ezeket a Jacobi-determinánsokkal kifejezve:

$$\frac{\partial(P, T, \mu')}{\partial(V, S, n)} < 0, \quad \left(\frac{\partial(P, T)}{\partial(V, S)} \right)_n < 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V, n} > 0. \quad (96,5)$$

A második és a harmadik feltétel a már ismert $(\partial P/\partial V)_{T, n} < 0$ és $C_v > 0$ egyenlőtlenségeket adja. Az elsőt pedig a következő módon írhatjuk át.

$$\frac{\partial(P, T, \mu')}{\partial(V, S, n)} = \frac{\partial(P, T, \mu')}{\partial(P, T, n)} = \frac{\left(\frac{\partial \mu'}{\partial n} \right)_{P, T}}{\left(\frac{\partial(V, S)}{\partial(P, T)} \right)_n} < 0.$$

Mivel (96,5) második feltétele értelmében a nevező itt negatív, ezért

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial n} \right)_{P, T} > 0. \quad (96,6)$$

Ha n helyett bevezetjük a $c = n/N$ koncentrációt, akkor (mivel N állandó) a

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial c} \right)_{P, T} > 0 \quad (96,7)$$

egyenlőtlenséget kapjuk. Így tehát a $(\partial P/\partial V)_{T, c} < 0$, $C_v > 0$ egyenlőtlenségeken kívül az oldatokban a (96,7) egyenlőtlenségnek is teljesülnie kell.

Megjegyezzük, hogy híg oldatokban $\delta \mu'/\delta c = T/c$, és így (96,7) mindig teljesül.

Külön vizsgálatot igényel az az eset, amikor

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial c} \right)_{P, T} = 0. \quad (96,8)$$

Ez az egyenlet annak felel meg, hogy (96,4)-ben az első (a harmadrendű) determináns eltűnik. Ebben az esetben a (96,3) kvadratikus alak nulla is lehet (a δS , δV , δn változók függvényében), és ezért a (96,2) egyenlőtlenség teljesülésének feltételeit csak úgy kaphatnánk meg, ha a sorfejtésben a magasabb rendű tagokat is megvizsgálánk.

A következő szakaszban azonban látni fogjuk, hogy az ilyen állapot két folyadék-fázis (két különböző koncentrációjú oldat) kritikus pontjának felel meg (ez a pont a folyadék és a gőz kritikus pontjához hasonló). A folyadék–gőz esetéhez hasonlóan az oldatok kritikus pontja is az anyag termodinamikai függvényeinek szinguláris pontja, melyben a mennyiségek reguláris sorfejtése nem végezhető el. Most csak meg-

említjük, hogy a reguláris sorfejtés (ahogyan azt a 152. §-ban a folyadék–gőz kritikus pontjára megmutatjuk) a

$$\left(\frac{\partial^2 \mu'}{\partial c^2}\right)_{P,T} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 \mu'}{\partial c^3}\right)_{P,T} > 0 \quad (96,9)$$

feltételekre vezetne, melyeknek a (96,8) egyenlőséggel együtt kellene teljesülnie.

97. §. Egyensúlyi görbék

Azonos részecskékből álló test állapotát bármely két mennyiség, például P és T értéke meghatározza.

Két alkotórészből álló rendszer (kétkomponensű keverék) állapotának meghatározásához viszont három mennyiség, például P , T és a koncentráció megadása szükséges. Ebben és a következő szakaszokban a koncentrációt a keverék egyik anyagának és a két anyag teljes mennyiségének a hányadosaként definiáljuk, és x -szel jelöljük (nyilvánvaló, hogy x értéke 0 és 1 között lehet). Kétkomponensű keverék állapotát egyetlen ponttal jellemezhetjük egy olyan háromdimenziós koordináta-rendszerben, amelynek tengelyeire a fenti három mennyiség értékeit mérjük fel (hasonlóan ahhoz, ahogy egy azonos részecskékből álló rendszer állapotát egy ponttal írjuk le a P , T síkban).

A fázisszabály szerint egy kétkomponensű rendszer nem állhat négyenél több érintkező fázisból. Ilyen rendszer szabadsági fokainak száma két fázis esetén 2, három fázis esetén 1 és négy esetén 0. Ezért azoknak az állapotoknak megfelelő pontok, amelyekben két fázis van egyensúlyban egymással, a háromdimenziós koordináta-rendszerben egy felületet alkotnak; három fázis esetén az állapotokat (a hármaspontokat) egy görbe (melyet *hármaspont-görbének* vagy *háromfázisú görbének* nevezünk) pontjaival, négy fázis esetén pedig egyetlen ponttal jellemezhetjük.

Emlékezzünk arra (81. §), hogy egykomponensű rendszer esetében a két fázis egyensúlyi állapotai egy görbének felelnek meg a P , T diagramon; a görbe minden pontja meghatározza a két fázis nyomását és hőmérsékletét (melyek az egyensúlyi feltételeknek megfelelően a két fázisban egyenlők). A görbe két oldalán fekvő pontok viszont a test homogén állapotainak felelnek meg. Ha viszont a koordinátatengelyekre a hőmérsékletet és a térfogatot mérjük, akkor a fázisegyensúlyt olyan görbe írja le, amelyen „belül fekvő” pontokkal jellemzett állapotokban a $T = \text{const}$ egyenes és az egyensúlyi görbe metszéspontjainak megfelelő két fázis szétválik.

Hasonló a helyzet a keverékek esetében. Ha a koordinátatengelyekre P , T és az egyik összetevő kémiai potenciálját (azaz olyan mennyiséget, melynek értéke a két

érintkező fázisban egyenlő) mérjük, akkor a két fázis egyensúlyát olyan felület ábrázolja, amelynek minden pontja meghatározza P , T és μ értékeit az egyensúlyban levő két fázisban. Három fázis jelenléte esetén az egyensúlynak megfelelő pontok (a hármaspontok) a megfelelő fázispárok egyensúlyi felületeinek metszésvonalán fekszenek.

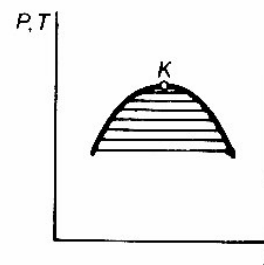
A P , T , μ változók használata azonban nem célszerű, és a továbbiakban független változóként a P , T , x mennyiségeket alkalmazzuk. Ezekben a változóknak a két fázis egyensúlyát olyan felület ábrázolja, amelynek metszéspontjai a $P = \text{const}$, $T = \text{const}$ egyenessel a két érintkező fázis állapotait írják le adott P és T mellett (azaz meghatározzák a koncentrációikat, amelyek a két fázisban természetesen különbözők lehetnek). Ezen az egyenesen a két metszéspont között fekvő pontokkal jellemzett állapotokban a homogén test nem stabil, és ezért itt a (metszéspontoknak megfelelő) két fázis szétválik.

A továbbiakban általában kétdimenziós diagramokat fogunk ábrázolni, P , x vagy T , x koordinátatengelyekkel; ilyen koordinátákban az egyensúlyi felület és az állandó nyomásnak, ill. hőmérsékletnek megfelelő síkok metszésvonalát ábrázolhatjuk; ezeket *egyensúlyi görbéknek* nevezzük.

Tekintsük az egyensúlyi görbének azokat a pontjait, amelyekben a két fázis koncentrációja egyenlővé válik. Itt két eset lehetséges: ebben a pontban

1. a két fázis többi tulajdonsága is egyforma lesz, azaz a két fázis azonossá válik;
2. továbbra is két különböző fázis létezik.

Az első esetben a pontot *kritikus pontnak*, a másodikban pedig *egyenlő koncentrációjú pontnak* nevezzük.



20. ábra

A kritikus pont közelében az egyensúlyi görbe alakját a 20. ábra mutatja (a fordított görbe is lehetséges; ekkor a K kritikus pont a minimumban van; az abszcissza-tengelyre x -et, az ordinátatengelyre pedig P -t vagy T -t mérjük; a görbe ekkor az egyensúlyi felület és az állandó nyomásnak, ill. hőmérsékletnek megfelelő sík metszésvonalát). A görbén belül (a bevonalkázott területen) fekvő pontok olyan állapotoknak felelnek meg, amelyekben a két fázis szétválik; az egyes fázisok koncentrációját a gör-

bének a megfelelő vízszintes egyenessel való metszéspontjai határozzák meg. A K pontban megszűnik a fázisok közötti különbség. A bevonalkázott terület fölötti tartomány két tetszőleges pontja között folytonos átmenet valósítható meg bármilyen, a kritikus pontot elkerülő görbe mentén.

A 20. ábráról leolvasható, hogy a kritikus pont közelében vannak olyan állapotok, melyekben két, tetszőlegesen közeli, x és $x + \delta x$ koncentrációjú fázis van egyensúlyban egymással. Ezekre a fázisokra az egyensúlyi feltétel alakja:

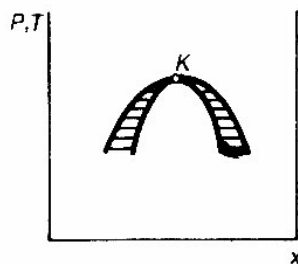
$$\mu(P, T, x) = \mu(P, T, x + \delta x),$$

ahol μ a keverék egyik anyagának kémiai potenciálja. Ebből nyilvánvaló (l. 83. §), hogy a kritikus pontban teljesülnie kell a következő feltételnek:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{P, T} = 0. \quad (97,1)$$

Ez a feltétel azonos (96,8)-cal; ezért a kritikus pont két definíciója (itt és a 96. §-ban) egymással ekvivalens. Megjegyezzük, hogy (97,1)-ben μ lehet a keverék két anyaga bármelyikének kémiai potenciálja. (97,1)-ből az egyik vagy másik kémiai potenciál behelyettesítésével adódó két feltétel azonban valójában ekvivalens, amiről könnyen meggyőződhetünk, ha figyelembe vesszük, hogy a kémiai potenciálok mindegyike Φ -nek a megfelelő részecskeszám szerinti deriváltja, Φ pedig mindkét részecskeszám homogén elsőrendű függvénye.

A kritikus pontok nyilvánvalóan valamilyen görbét alkotnak az egyensúlyi felületen.



21. ábra

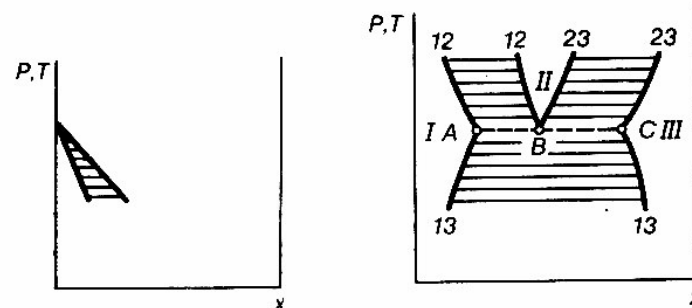
Az egyenlő koncentrációjú pontok közelében az egyensúlyi görbék a 21. ábrán feltüntetett alakúak lehetnek (vagy ugyanilyenek, de fordított helyzetben; ilyenkor a K pont a minimumban van). A két görbe a maximum- (vagy minimum-) pontban érintkezik. A két görbe közötti területen a fázisok szétválhatnak. A K pontban az egyen-

súlyban levő két fázis koncentrációja egyenlő, a fázisok azonban továbbra is különböznek maradnak. Valóban, a K -ban egybeeső pontok egyikéből a másikba csak a fázisok szétválásának tartományán keresztül lehet eljutni. Éppen úgy, mint a kritikus pontok, az egyenlő koncentrációjú pontok is valamilyen görbe mentén fekszenek az egyensúlyi felületen.

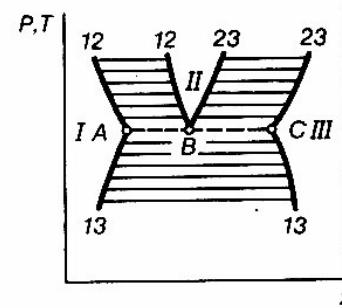
Vizsgáljuk most meg az egyensúlyi görbék tulajdonságait kis koncentráció esetén (azaz amikor a keverékben az egyik anyagból lényegesen kevesebb van, mint a másiktól; x közel van a nullához vagy az egyhez).

A 89. §-ban megmutattuk, hogy ha a koncentráció kicsi (híg oldatok), az oldat és a tiszta fázisainak egyensúlyi hőmérsékletei közötti különbség (azonos nyomásnál) arányos az oldat két fázisa koncentrációinak különbségével. Ugyanez vonatkozik a nyomások különbségére is azonos hőmérsékleten. Ezenkívül a 90. §-ban megmutattuk (ismét kis koncentrációkra), hogy a koncentrációk hányadosa a két fázisban csak P -től és T -től függ, és ezért az $x = 0$ pont közelében ezt az arányt állandónak tekinthetjük.

Mindebből az következik, hogy kis koncentrációk esetén az egyensúlyi görbék a 22. ábrán vázolt alakúak, azaz egymást az ordinátatengelyen metsző két egyenesből



22. ábra



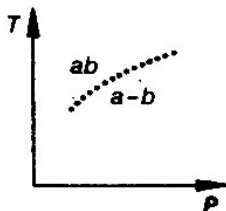
23. ábra

állnak (vagy ehhez hasonlóak, ha az egyenesek irántangense pozitív). A két egyenes közötti terület a fázisok szétválásának tartománya. Az egyenespár feletti, ill. alatti terület az egyik, ill. a másik fázis tartománya.

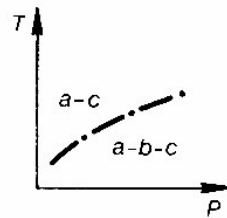
Ennek a szakasznak az elején már említettük, hogy egy kétkomponensű rendszer három érintkező fázisból is állhat. A hármaspont közelében az egyensúlyi görbék alakját a 23. ábrán vázoltuk. Egyensúlyban mindhárom fázis nyomása és hőmérséklete azonos. Ezért a koncentrációkat meghatározó A , B , C pontok az x tengellyel párhuzamos egyenesen fekszenek. Az A pont, amely az első fázis koncentrációját határozza meg a hármaspontban, az első és második, valamint az első és harmadik fázis 12 és 13 egyensúlyi görbéinek metszéspontja. Ehhez hasonlóan az első és második, valamint a második és harmadik fázis 12 és 23 egyensúlyi görbéinek metszés-

pontja a B pont, a második és harmadik, valamint az első és harmadik fázis 23 és 13 egyensúlyi görbéinek metszéspontja pedig a C pont. Az A, B, C pontok természetesen a $P = \text{const}$ vagy a $T = \text{const}$ síknak és az egyensúlyi felületen fekvő három görbének a metszéspontjai; ezek közül hármaspont-görbének vagy háromfázisú görbének a B pontnak megfelelőt nevezzük. Az I, II és III területek az első, a második és a harmadik fázis állapotait írják le: az 13 görbék közötti terület ABC egyenes alatti része az első és harmadik fázis szétválásának tartománya, a két 12 és a két 23 görbe közötti terület (ABC felett) pedig az első és második, valamint a második és harmadik fázis szétválásának felel meg. A II tartomány nyilvánvalóan teljes egészében ABC felett (vagy ABC alatt) helyezkedik el. Az A, B és C pontokban az $12, 13$ és 23 görbék általában valamilyen szögben metszik egymást, és nem folytonosan mennek át egymásba. Az $12, 13, 23$ görbék iránya természetesen nem szükségszerűen olyan, amint azt a 23 . ábra mutatja. Csak az a lényeg, hogy az 12 és 23 , valamint az 13 görbék az ABC egyenes különböző oldalain fekdjenek.

Ha az egyensúlyi felület vizsgált speciális görbéinek valamelyikét a P, T síkra vetítjük, akkor a vetület két részre osztja ezt a síkot. A kritikus pontok görbéje esetében az egyik részre azokat a pontokat vetítjük, amelyek a két különböző fázisnak és e két fázis szétválásának felelnek meg. A P, T sík másik részére viszont azokat a pontokat vetítjük, melyek homogén állapotokat írnak le, és amelyek egyikében sem következik be a fázisok szétválása. A 24 . ábrán pontozott vonallal jelöltük a kritikus görbe vetületét a P, T síkra. A két fázist a -val és b -vel jelöltük. Az $a-b$ szimbólum azt jelenti, hogy a síknak erre a részére a két fázis állapotait, valamint azokat az állapotokat vetítettük, amelyekben ez a két fázis egyensúlyban van egymással. Az ab szimbólum azt az egyetlen fázist jelöli, amelybe az a és b fázisok mennek át a kritikus pontok felett.



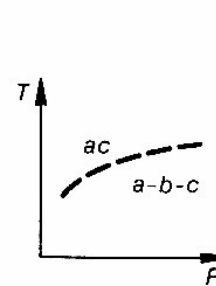
24. ábra



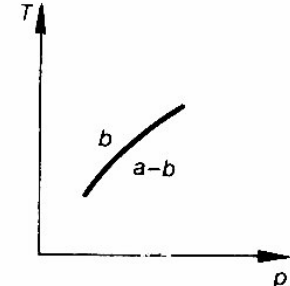
25. ábra

A háromfázisú görbe hasonló vetülete szintén két részre osztja a P, T síkot. A 25 . ábra azt mutatja meg, hogy milyen pontok vetületei találhatóak az egyes részekben. Az $a-b-c$ szimbólum azt jelenti, hogy ide azokat a pontokat vetítjük, amelyek az a, b, c fázisok állapotait, valamint azokat az állapotokat írják le, melyekben az a és b vagy a és c fázisok szétválnak.

A 26 . ábrán ugyanezt a vetületet az egyenlő koncentrációjú pontok görbéje, a 27 . ábrán pedig a tiszta anyag fázisegyensúlyi görbéje esetében ábrázoltuk (azaz az $x = 0$ vagy $x = 1$ pont esetén); ez utóbbi nyilvánvalóan maga is a P, T síkban fekszik. A 27 . ábrán b azt jelenti, hogy a síknak erre a részére csak a b fázisnak megfelelő pontokat vetítjük. Állapodjunk meg abban, hogy az $a-b$ és $a-b-c$ szimbólumokban b az a -nál nagyobb koncentrációjú, c pedig a b -nél nagyobb koncentrációjú fázist jelöli.¹⁰



26. ábra



27. ábra

Megjegyezzük, hogy az egyensúlyi görbék speciális pontjainak négy típusa (hármaspont, egyenlő koncentrációjú pont, kritikus pont és a tiszta anyagnak megfelelő pont) e görbék maximumainak (vagy minimumainak) négy lehetséges típusát jelenti.

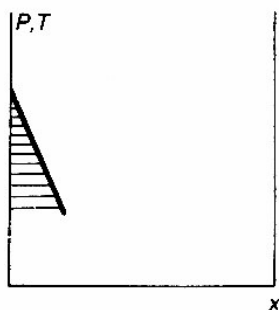
Ha valamelyik fázis mindig (azaz P és T értékeitől függetlenül) ugyanolyan összetételű, akkor az általunk vizsgált pontok közelében az egyensúlyi görbék kissé egyszerűbb alakúak lesznek. Ilyen fázis lehet például a két alkotórész vegyülete vagy pedig a tiszta anyag fázisai, azaz a mindig $x = 0$ (vagy $x = 1$) koncentrációjú fázisok.

Vizsgáljuk most meg az egyensúlyi görbék alakját egy állandó összetételű fázis jelenlétében, ennek a fázisnak megfelelő görbék végpontjai környezetében. Nyilvánvaló, hogy ezek a pontok az egyensúlyi görbék maximum- vagy minimumpontjai, és ezért az e szakaszban vizsgált típusú pontok közé sorolhatók.

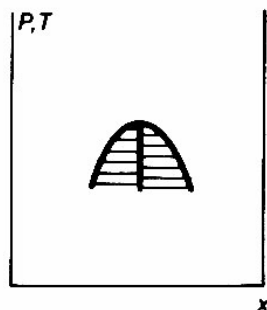
Ha az állandó összetételű fázis a tiszta anyag fázisa $x = 0$ koncentrációval, akkor az ennek megfelelő görbe a P vagy T tengellyel esik egybe, végpontja pedig a 28 . ábrán feltüntetett típusú lehet. Ezen az ábrán vázoltuk az egyensúlyi görbe alakját egy ilyen pont közelében; a 22 . ábra egyik egyenese egybeesik az ordinátatengellyel.

¹⁰ A félreértések elkerülése végett hangsúlyozzuk, hogy egy egyenlő koncentrációjú görbenél az $a-b-c$ jelölés (egy háromfázisú görbe esetétől eltérően) bizonyos értelemben csak szimbolikus jellegű: az a és c betűk itt olyan állapotokat jelentenek, amelyek lényegében nem különböző fázisok, mivel egyidejűleg, egymással érintkezve sohasem létezhetnek.

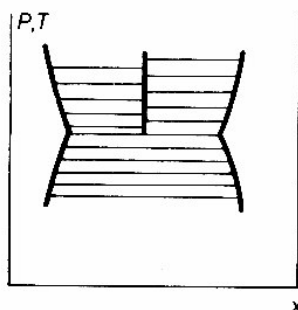
Ha az egyik fázis meghatározott összetételű vegyület, akkor egy egyenlő koncentrációjú pont közelében az egyensúlyi görbe a 29. ábrán mutatott alakú lesz, azaz a 21. ábra belső tartománya függőleges vonallá válik. A bevonalkázott terület mindkét oldalán két-két fázis válik szét, amelyek egyike a függőleges egyenes által meghatározott összetételű vegyület. A görbének nincs törése a maximumpontban (a 21. ábrához hasonlóan).



28. ábra



29. ábra



30. ábra

Ehhez hasonlóan, egy hármaspont közelében az egyensúlyi görbék a 30. ábrán feltüntetett alakúak lesznek; a 23. ábra II tartománya ebben az esetben függőleges vonallá fajul, amely a vegyületnek megfelelő fázist írja le.

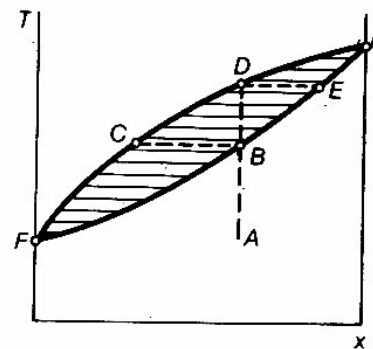
98. §. Néhány példa a fázisdiagramokra

Most felsoroljuk az egyensúlyi görbék alaptípusait; az előző szakasszal ellentétben itt nemcsak a speciális pontok környezetét, hanem a görbéket teljes egészében fogjuk vizsgálni. Ezek a görbék (melyeket *fázisdiagramoknak* is nevezünk) nagyon sokféle

alakúak lehetnek, az esetek többségében azonban az itt vizsgált típusok valamelyikének vagy ezek kombinációjának felelnek meg. A diagramok bevonalkázott területe mindig a fázisok szétválásának, az üres pedig a homogén állapotok tartományának felel meg. A fázisok szétválásának tartományát határoló görbék és a vízszintes egyenesek metszéspontjai a szétváló fázisok összetételét határozzák meg (adott P és T mellett). A két fázis relatív mennyiségét a 81. §-ban már említett „emelőszabály” határozza meg.

A meghatározottság érdekében ezután T, x diagramokról beszélünk; ugyanilyen típusú diagramokat rajzolhatnánk a P, x koordinátákban is. A koncentrációt, amely 0 és 1 között változhat, az abszcisszatengelyre mérjük fel.

1. Két fázis van; ezek mindegyike bármilyen koncentrációjú lehet (azaz a két összetevő mindkét fázisban tetszőleges arányban keveredik). A legegyszerűbb esetben, mikor a görbéknek sem maximumuk, sem minimumuk nincs (a tiszta anyagoknak megfelelő pontokon kívül), akkor a fázisdiagram a 31. ábrán ábrázolt alakú (az úgynevezett *szivaralak*).



31. ábra

Legyen az egyik fázis folyadék (a szivar alatti tartomány), a másik pedig gőz (a szivar feletti tartomány); ebben az esetben a szivar felső ágát lecsapódási görbének, az alsót pedig forráspontgörbének nevezzük.¹¹

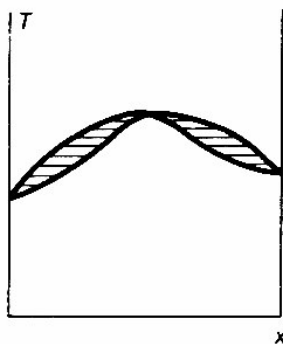
Ha egy meghatározott összetételű folyékony keveréket melegítünk, akkor (az adott koncentrációnak megfelelő) AD függőleges egyenes és a szivar alsó ágának metszéspontja (a B pont) által meghatározott hőmérsékleten a folyadék forrni kezd. A keletkező gőz összetételét ekkor a C pont határozza meg, tehát a gőz koncentrációja kisebb a folyadékénál. A megmaradó folyadék koncentrációja így nyilvánvalóan

¹¹ Folyékony keverékek forrásának és lecsapódásának a törvényszerűségeit *D. P. Konvalov* (1884) határozta meg.

megnő, és ennek megfelelően a forráspontja is növekszik. További melegítéskor a folyadékfázis állapotát leíró pont az alsó, a keletkező gőzt ábrázoló pont pedig a felső görbén mozog felfelé. A forrás különböző hőmérsékleteken fejeződik be attól függően, hogy a folyamat milyen körülmények között zajlik le. Ha a forrás zárt edényben megy végbe, és a keletkező gőz teljes mennyisége egész idő alatt érintkezésben marad a folyadékkal, akkor a folyadék egésze nyilvánvalóan olyan hőmérsékleten forr el, amelynél a gőz koncentrációja a folyadék kezdeti koncentrációjával egyenlő (a D pont). Így tehát ebben az esetben a forrás kezdete és vége az AD függőleges egyenes és a szivar alsó és felső ágának metszéspontjai által meghatározott hőmérsékleteken következik be. Ha viszont a keletkező gőzt mindig eltávolítjuk (forrás nyitott edényben), akkor a folyadék mindig csak az adott pillanatban keletkező gőzzel van egyensúlyban. Nyilvánvaló, hogy ebben az esetben a forrása G pontban fejeződik be (a tiszta anyag forráspontjában), amelyben a folyadék és a gőz összetétele azonos. Hasonló módon megy végbe a gőz lecsapódása a folyadékba.

Ugyanez a helyzet abban az esetben, ha a két fázis folyadék (a szivar feletti tartomány) és szilárd test (a szivar alatti tartomány).

2. A két összetevő mindkét fázisban tetszőleges arányban keveredik (úgy, mint az előző esetben), de van egy egyenlő koncentrációjú pont. A fázisdiagram ebben az esetben a 32. ábrán vázolt alakú (vagy ugyanilyen alakú, de fordítva áll, a maximum helyett minimuma van). Az egyenlő koncentrációjú pontban mindkét görbének maximuma vagy minimuma van, és érintik egymást.



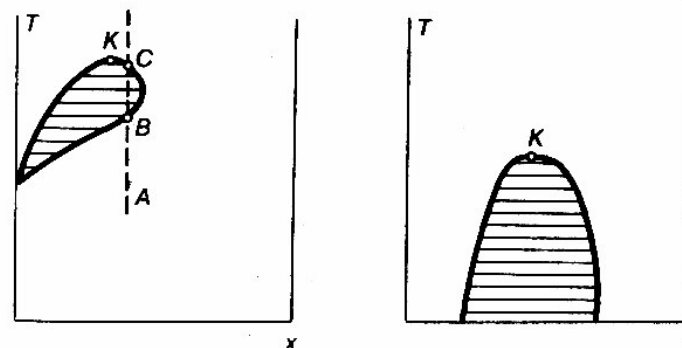
32. ábra

Az egyik fázisból a másikba való átmenet úgy történik, ahogy az előző esetben leírtuk, azzal a különbséggel, hogy a folyamat most nemcsak a tiszta anyagnak megfelelő pontban, hanem az egyenlő koncentrációjú pontban is befejeződhet (ha az egyik fázist folyamatosan eltávolítjuk, például folyadék nyitott edényben való forra-

lásakor). Az egyenlő koncentrációjú pontnak megfelelő koncentráció esetén az egész folyamat végig ugyanazon a hőmérsékleten zajlik le.¹³

3. Két fázis van; egy folyadék és egy gáz, melyekben mindkét összetevő tetszőleges arányban keveredik, és emellett van egy kritikus pont. A fázisdiagramot a 33. ábrán mutatjuk be (K a kritikus pont). A görbétől jobbra fekvő terület a folyadék, a balra fekvő pedig a gáz halmazállapotnak felel meg. Nem szabad azonban elfelejteni, hogy kritikus pont jelenléte esetén a folyadék- és a gázfázis – szigorúan véve – csak akkor különböztethető meg, ha egyidejűleg léteznek, és egyensúlyban vannak egymással.

Egy ilyen típusú diagram a következő sajátos jelenségre vezet. Ha az AC egyenesnek (amely a K ponttól jobbra halad át) megfelelő összetételű folyadékot egy zárt edényben melegítjük, akkor a forrás megkezdődése után (a B pontban) a további melegítés hatására keletkező gőz mennyisége fokozatosan növekszik, egy idő múlva azonban újra csökkenni kezd, míg végül a gőz a C pontban teljesen eltűnik (ez az úgynevezett *retrográd kondenzáció*).

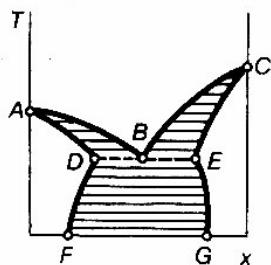


33. ábra

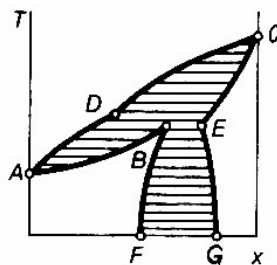
4. Két folyadékunk van, amelyek nem keverednek minden arányban. A fázisdiagramot a 34. ábra mutatja. A K kritikus pontnál magasabb hőmérsékleten az alkotórészek már tetszőleges arányban keverednek. Ennél alacsonyabb hőmérsékleten az összetevők a bevonalkázott tartományon belül fekvő pontoknak megfelelő arányokban nem keverednek. Ebben a tartományban két folyékony keverék válik szét, amelyek koncentrációit a megfelelő vízszintes egyenes és az egyensúlyi görbe metszéspontjai határozzák meg. Az ilyen típusú diagramok között olyanok is lehetnek, amelyeken K minimumpont, valamint olyanok is, ahol két kritikus pont van: egy felső és egy alsó, és így a fázisok (a két oldat) szétválásának tartományát egy zárt görbe határolja.

¹³ Az egyenlő koncentrációjú pontnak megfelelő keveréket *azeotrop* elegyek is nevezik.

5. Folyadék- (vagy gáz-) állapotban a két alkotórész tetszőleges arányban keveredik, szilárd (vagy folyadék-) állapotban viszont nem minden arányban (korlátozott oldhatóság). Ebben az esetben van egy hármaspont. Attól függően, hogy a hármaspont hőmérséklete a tiszta alkotórészek fázisainak egyensúlyi hőmérsékletei (az A és C pontok) alatt, vagy között fekszik (felettük feltevéseink értelmében nyilvánvalóan nem lehet, mivel a magasabb hőmérsékletű fázisban az összetevők tetszőleges arányban keverednek), a fázisdiagram a 35., ill. a 36. ábrának megfelelő alakú. Legyen például a magasabb hőmérsékletű fázis folyadék, az alacsonyabb hőmérsékletű pedig szilárd test. Az ABC (35. ábra) vagy az ADC (36. ábra) görbe feletti terület a folyadékállapotok tartománya; az ADF és CEG (35. ábra) vagy ABF és CEG (36. ábra)



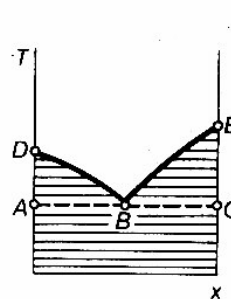
35. ábra



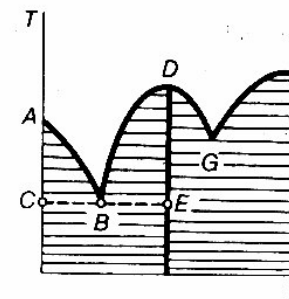
36. ábra

görbék két „külső” oldalán fekvő területek pedig a homogén szilárd fázisok (szilárd oldatok) tartományai. A hármaspontban (amelynek megfelelő hőmérsékletet a DBE egyenes határozza meg) egyensúlyban van a folyadék és a két különböző koncentrációjú szilárd oldat. A 35. ábra B pontját *eutektikus pontnak* nevezzük. Az e pontnak megfelelő koncentrációjú folyékony keverék teljes egészében ennél a koncentrációnál fagy meg (más koncentrációnál viszont a fagyás folyamán kiváló szilárd keverék a folyadékétól eltérő koncentrációjú). Az ADB és CBE területek (35. ábra), valamint az ADB és CDE területek (36. ábra) a folyadék és az egyik szilárd fázis szétválásának; a $DEGF$ (35. ábra) és a $BEGF$ (36. ábra) terület pedig a két szilárd fázis szétválásának felel meg.

Ha a 35. ábrának megfelelő típusú diagram esetében szilárd állapotban az alkotórészek egyáltalán nem keverednek, akkor a fázisdiagram a 37. ábrán vázolt alakú. A bevonalkázott területen az ABC egyenes felett a kevert folyadékfázis és az egyik tiszta anyag szilárd fázisa, ABC alatt pedig a két tiszta anyag szilárd fázisa van egyensúlyban. A folyékony keverék hőmérsékletének csökkenésekor a fagyás folyamán vagy az egyik, vagy a másik tiszta anyag kifagy, attól függően, hogy a folyadék koncentrációja jobbra vagy balra fekszik az eutektikus ponttól. A hőmérséklet további csökkenésekor a folyadék összetétele a DB vagy az EB görbe mentén változik, és az egész folyadék a B eutektikus pontban fagy meg.



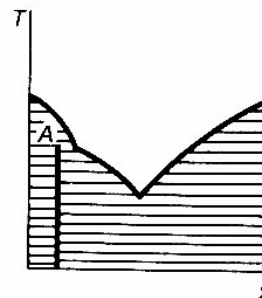
37. ábra



38. ábra

6. Folyadékállapotban a két alkotórész tetszőleges arányban keveredik. Szilárd állapotban viszont egyáltalán nem keverednek, de meghatározott összetételű vegyületet alkotnak. A fázisdiagramot a 38. ábrán tüntettük fel. A vegyület összetételét a DE egyenes mutatja. Két hármaspont van, B és G , amelyekben a folyékony fázis, a szilárd vegyület és az egyik tiszta alkotórész szilárd fázisa van egyensúlyban. A B és G pontok között egy egyenlő koncentrációjú pont (D) található (l. 29. ábra). Könnyen megállapíthatjuk, hogy hol és milyen fázisok válnak szét: a DBE tartományban a folyadékfázis és a szilárd vegyület van egyensúlyban, a CBE egyenes alatt a vegyület és az egyik tiszta szilárd anyag stb. A folyadék fagyása a G vagy B eutektikus pontok egyikében fejeződik be, attól függően, hogy a folyadék koncentrációja a DE egyenestől jobbra vagy balra fekszik.

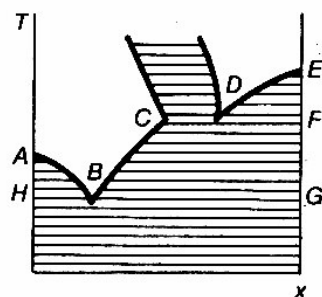
7. Folyékony állapotban a két összetevő tetszőleges arányban keveredik, szilárd állapotban pedig egyáltalán nem; viszont egy vegyületet alkotnak, amely azonban még az olvadás megkezdődése előtt felbomlik valamilyen hőmérsékleten. Ennek a vegyületnek az összetételét meghatározó egyenes most nem végződhet egy egyenlő koncentrációjú pontban, mint az előző esetben, mivel az olvadás pontjáig nem folytatható. Ezért a 97. § 30. ábráján vázolt típusú hármaspontban végződhet (az A pont a 39. ábrán). A 39. ábra egy ilyen eset fázisdiagramjának lehetséges alakját mutatja;



39. ábra

könnyen megállapíthatjuk, hogy a bevonalkázott tartomány különböző pontjaiban milyen fázisok válnak szét.

8. Szilárd állapotban az alkotórészek egyáltalán nem keverednek, a folyadékban pedig nem minden arányban. Ebben az esetben két hármaspont van: az egyikben a folyadék és a két szilárd tiszta anyag (a *B* pont a 40. ábrán), a másikban az egyik



40. ábra

tiszta anyag és a két különböző koncentrációjú folyadékfázis van egyensúlyban (a *D* pont). Az *ABC* és *DE* feletti üres tartományok különböző koncentrációjú folyadékállapotokat írnak le; a *CD* feletti bevonalkázott terület a két folyadékfázis szétválásának tartománya; a *DEF* területen a folyadék és az egyik tiszta szilárd anyag válik szét stb.

99. §. Az egyensúlyi felület speciális görbéinek metszéspontjai

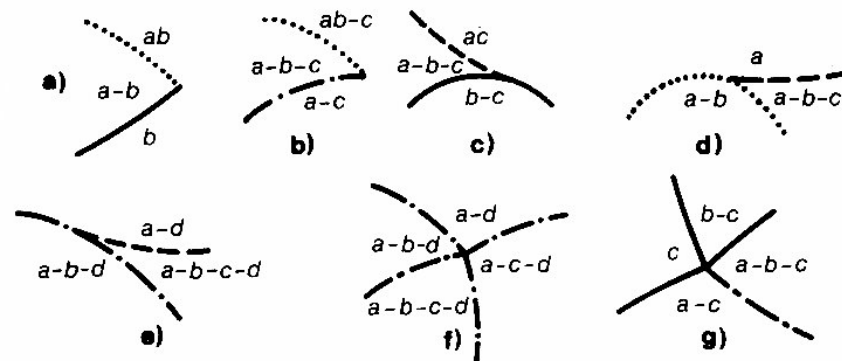
A 97. §-ban vizsgált négyfajta görbe (a kritikus, a háromfázisú, az egyenlő koncentrációjú és a tiszta anyagé) mind ugyanazon a felületen (az egyensúlyi felületen) fekszik. Ezért ezek a görbék általában metszik egymást. Most áttekintjük ezen metszéspontok néhány tulajdonságát.

Megmutatható, hogy két kritikus görbe nem metszheti egymást. Nem metszhetik egymást az egyenlő koncentrációjú görbék sem. Ezeknek az állításoknak a bizonyításával itt nem foglalkozunk.

Most felsoroljuk (ismét bizonyítás nélkül) a többi metszéspont tulajdonságait. E tulajdonságok mindegyike egyszerűen következik az egyensúlyi görbéknek a 97. §-ban vizsgált általános tulajdonságaiból. Az ábrákon az egymást metsző görbéknek a

P, T síkra eső vetületét (lásd 97. §) ábrázoljuk. Az alakjuk természetesen tetszőlegesen választható meg. A pontozott vonal mindenhol a kritikus görbét, a folytonos a tiszta anyag fázisegyensúlyi görbéjét, a szaggatott az egyenlő koncentrációjú, végül a pontvonal a háromfázisú görbét jelenti. A betűk jelentése ugyanaz, mint a 24–27. ábrákon a 97. §-ban.

A kritikus görbe és a tiszta anyag fázisegyensúlyi görbéjének metszéspontjában mind a két görbe véget ér (41a ábra). Ugyanez a helyzet a kritikus és a háromfázisú görbe esetén (41b ábra). A tiszta anyag görbéjének és egy egyenlő koncentrációjú görbének a metszéspontjában csak az utóbbi ér véget (41c ábra). Ekkor a metszéspontban a két görbe érinti egymást. Ugyanez a helyzet az egyenlő koncentrációjú görbe és a kritikus (41d ábra), valamint a háromfázisú (41e ábra) görbe metszéspontjában. Az egyenlő koncentrációjú görbe mindkét esetben véget ér a metszéspontban, és a két görbe ebben a pontban érinti egymást.



41. ábra

A háromfázisú görbék metszéspontja (41f ábra) négyespont, azaz ebben a pontban négy fázis van egyensúlyban egymással. A metszéspontban négy háromfázisú görbe találkozik, amelyek mindegyike a négy fázisból valamelyik három egyensúlyának felel meg.

Végül a tiszta anyag görbéjének és egy háromfázisú görbének (41g ábra) a metszéspontja nyilvánvalóan a háromfázisú görbe és a tiszta anyag mind a három fázisegyensúlyi görbéjének egyidejű találkozását jelenti (melyek a tiszta anyag három fázisából valamelyik kettő egyensúlyának felelnek meg).

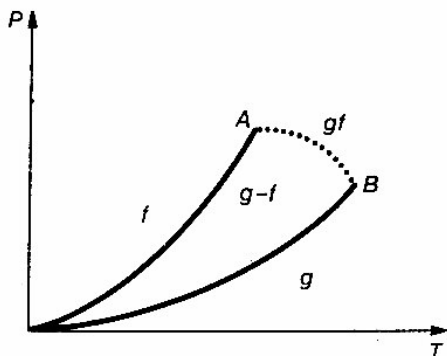
100. §. Gáz és folyadék

Vizsgáljuk most meg részletesebben a kétkomponensű folyadék- és gázfázisok egyensúlyát.

Elegendően magas hőmérsékleteken (ha T nagy a molekulák átlagos kölcsönhatási energiájához képest) minden anyag tetszőleges arányban keveredik. Másrészt, mivel ilyen hőmérsékleteken az anyag gáz halmazállapotú, azt mondhatjuk, hogy gázfázisban az anyagok keverhetősége nem korlátozott (kritikus görbék jelenléte esetén viszont, mikor az ismert értelemben feltételelessé válik a folyadék és a gáz közötti különbség, ez a megfogalmazás is korlátozott érvényű).

Folyadékállapotban azonban néhány anyag tetszőleges arányban, mások viszont nem minden arányban keverednek (korlátozott oldhatóságú folyadék).

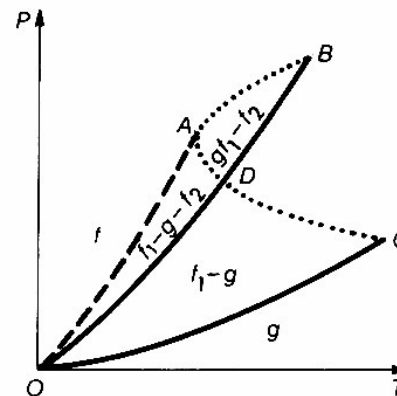
Az első esetben, amikor a két komponens mindkét fázisban tetszőleges arányban keveredik, a fázisdiagramnak nincsenek hármaspontjai, mivel a rendszer kettőnél több fázisból nem állhat (az egyik fázis az összes folyadékállapot, és ugyanez vonatkozik a gázfázis állapotaira is). Tekintsük az egyensúlyi felület speciális vonalainak vetületét a P, T síkra. Két fázisegyensúlyi görbe a tiszta anyagoknak felel meg (azaz az $x = 0$ vagy az $x = 1$ koncentrációk mindkét fázisban). Ezek közül az egyik magában a P, T síkban, a másik pedig egy ezzel párhuzamos síkban fekszik, és így a vetülete magával a görbével azonos. A görbék mindegyike véget ér valamilyen pontban, amely a megfelelő tiszta anyag fázisainak kritikus pontja. A kritikus görbe ezekben a pontokban kezdődik, ill. végződik (a kritikus görbe és a tiszta anyag görbéjének metszéspontjában mindkettő véget ér; 1. 99. §). Így tehát ezeknek a görbéknek a P, T síkra eső vetülete a 42. ábrán feltüntetett alakú (a jelölések ugyanazok, mint a 97. és 99. §-okban). A g és f betűk jelentése ugyanaz, mint az a, b, c betűké a 97. § és a 99. § ábráin; g gázt, f pedig folyadékot jelent. A g és f területekre a gáz, ill. a folyadék ál-



42. ábra

lapotait vetítettük; a $g-f$ területre mindkettőt, valamint azokat az állapotokat is, amelyekben a folyadék és a gáz szétválik. A kritikus görbe felett megszűnik a különbség a folyadék és a gáz között.

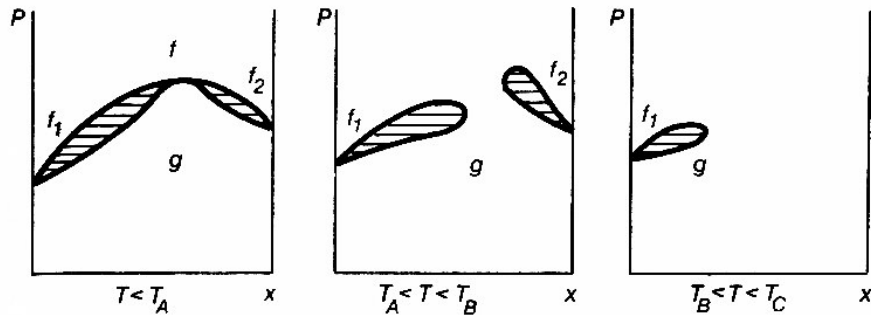
Ha ezenkívül van még egy egyenlő koncentrációjú görbe, akkor a P, T síkra eső vetület alakját a 43. ábra mutatja. Az egyenlő koncentrációjú görbe vetülete vagy az O origóból induló és B -be menő görbe felett fekszik (mint a 43. ábrán), vagy OC alatt, de közöttük nem lehet. A különböző görbék metszéspontjai csak az A, B, C pontok lehetnek. A D pont valójában nem felel meg a kritikus és a tiszta anyag görbéje metszéspontjának; csak a vetületen metszik egymást. Az ábrán f_1 és f_2 különböző koncentrációjú folyadékfázisokat jelent. Egyetlen folyadékfázis csak az egyenlő koncentrációjú görbe felett van.¹³



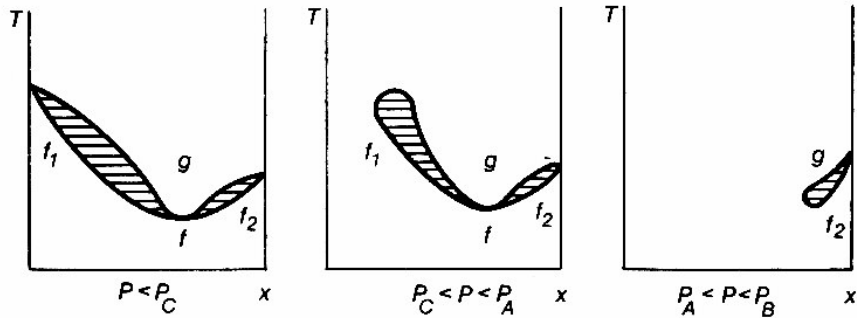
43. ábra

A speciális vonalak P, T síkra eső vetületeinek ezek a tulajdonságai nyilvánvalóvá válnak, ha megvizsgáljuk az egyensúlyi felület és egy adott hőmérsékletű (vagy nyomású) sík metszetének megfelelő fázisdiagramot. Így a 42. ábrán a B pontig terjedő nyomásoknak, valamint az A és B pontok közötti nyomásoknak megfelelő metszetek a 31., ill. a 33. ábrán látható diagramokra vezetnek. A 44. ábrán a 43. ábrának megfelelő metszeteket ábráztunk néhány egymást követő hőmérsékleten (T_A, T_B, T_C az A, B, C pontoknak megfelelő hőmérséklet): a két fázis szétválásának tartománya az egyenlő koncentrációjú pontban „kettéválik”, aminek eredményeként két kritikus pont jelenik meg. Ezután a bevonalkázott területek fokozatosan eltűnnek; először az egyik, majd a másik az ordinátatengely egy pontjává zsugorodik. A 45. ábrán

¹³ A szilárd fázisok iránt most nem érdeklődünk, ezért feltételelesen az origóból kiinduló görbékét rajzoltunk, mintha a megszilárdulás egyáltalán nem következne be.



44. ábra



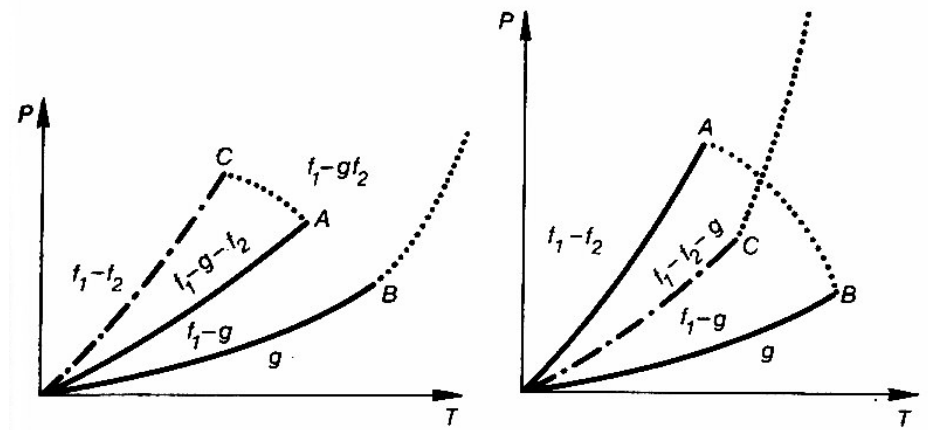
45. ábra

ugyanerre az esetre néhány egymás utáni nyomásnak megfelelő metszetet mutatunk be.

Ha folyékony állapotban a két alkotórész nem minden arányban oldódik, akkor van egy háromfázisú görbe. Ez a görbe a kritikus görbét metszve, valamilyen pontban végződik; az utóbbi ugyanebből a pontból indul ki. A 46. és 47. ábrákon az ebben az esetben lehetséges diagramok (P, T vetületek) két, alapvetően különböző típusát tüntettük fel. Ezek abban különböznek, hogy a 46. ábrán a háromfázisú görbe vetülete a két tiszta anyag görbéje felett, a 47. ábrán pedig közöttük halad (mindkét tiszta anyag görbéje alatt a háromfázisú görbe nem mehet, mivel gázállapotban a két alkotórész tetszőleges arányban keveredik). Mindkét esetben két kritikus görbe van, amelyek egyike folytatódik a nagy nyomások tartományába is.

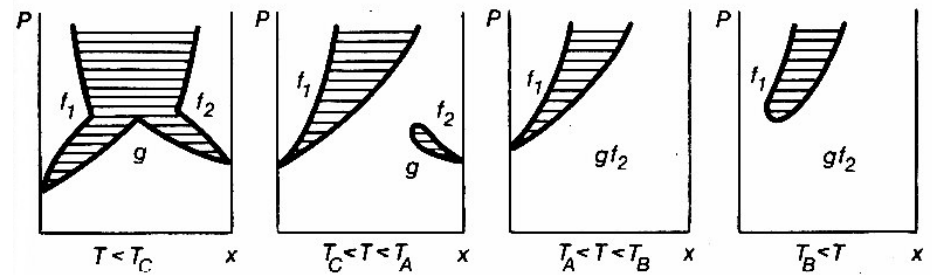
A 48. és 49. ábrákon az egyensúlyi felület és a P, x , valamint a T, x síkok néhány egymás utáni metszetét ábrázoltuk a 46. ábrának megfelelő esetben.

Végül hangsúlyozzuk, hogy az e szakaszban vizsgált P, T diagramok a folyadék- és a gázfázisok egyensúlyának csak a legjellemzőbb példái, és távolról sem merítik ki az elvileg elképzelhető összes esetet.

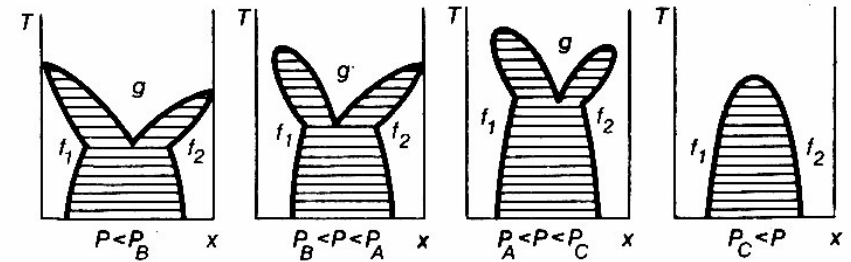


46. ábra

47. ábra



48. ábra



49. ábra

X. FEJEZET

KÉMIAI REAKCIÓK

101. §. A kémiai egyensúly feltétele

Az egymással kölcsönható anyagok keverékében lejátszódó kémiai reakció végül olyan egyensúlyi állapot kialakulására vezet, amelyben már a reakcióban részt vevő egyik anyag mennyisége sem változik. A termodinamikai egyensúlynak ebben a speciális esetében *kémiai egyensúlyról* beszélünk. Minden kémiai reakció általában mindkét irányban végbemegy; az egyensúly létrejötte előtt a reakció egyik iránya dominál, egyensúlyban pedig az ellentétes irányban folyó reakciók sebessége olyan, hogy a reakcióban részt vevő mindegyik anyag teljes részecskeszámja állandó marad. A kémiai reakciók esetében a termodinamika feladata csak a kémiai egyensúlynak, nem pedig az egyensúlyt létrehozó reakciók folyamatának a vizsgálata.

Lényeges, hogy a kémiai egyensúlyi állapot nem függ attól, hogy a reakció hogyan (milyen feltételek mellett) zajlott le;¹ csak attól függ, hogy a reakcióban részt vevő anyagok keveréke milyen körülmények között található magában az egyensúlyban. Ezért a kémiai egyensúly feltételeinek levezetések az egyensúlyt létrehozó reakció folyamatáról bármit feltételezhetünk.

Mindenekelőtt a reakciók leírás módjában állapodjunk meg. A kémiai reakciók, mint ismeretes, szimbolikus egyenlőségek segítségével írhatók le, amelyek alakja (ha a tagokat az egyik oldalra rendezzük)

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (101,1)$$

ahol A_i a reakcióban részt vevő anyagok vegyjele, a ν_i együtthatók pedig pozitív vagy negatív egész számok. Például a $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O}$ vagy $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 - 2 \text{H}_2\text{O} = 0$ reakció esetén az együtthatók: $\nu_{\text{H}_2} = 2$, $\nu_{\text{O}_2} = 1$, $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = -2$.

Tételezzük fel, hogy a reakció állandó hőmérsékleten és nyomáson zajlott le. Ilyen folyamatokban a rendszer termodinamikai potenciálja minimális értéke felé

tart. Az egyensúlyban ezért a Φ potenciál a lehető legkisebb értékét veszi fel (adott P és T mellett). Jelölje a reakcióban részt vevő különböző anyagok részecskeszámát N_1, N_2, \dots . Ekkor Φ minimumának szükséges feltételét olyan alakba írhatjuk, hogy Φ -nek az egyik N_i részecskeszám, mondjuk N_1 szerinti teljes deriváltja (adott P és T mellett) eltűnjön:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_1} + \frac{\partial \Phi}{\partial N_2} \frac{dN_2}{dN_1} + \frac{\partial \Phi}{\partial N_3} \frac{dN_3}{dN_1} + \dots = 0.$$

A reakció során az N_i számok megváltozásai között a reakcióegyenlet teremt kapcsolatot: világos, hogy ha az N_1 részecskeszám ν_1 -szeresére, akkor a többi N_i részecskeszám ν_i -szeresére változik. Más szóval, $dN_i = \nu_i dN_1 / \nu_1$, vagy $dN_i / dN_1 = \nu_i / \nu_1$. Ezért az előző egyenlőség a következő alakba írható át:

$$\sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \frac{\nu_i}{\nu_1} = 0.$$

Végül a $\partial \Phi / \partial N_i = \mu_i$ egyenlőséget behelyettesítve és ν_1 -et elhagyva,

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (101,2)$$

Ez az egyenlet egyúttal a kémiai egyensúly keresett feltétele. Ezt úgy írhatjuk fel, ha a reakcióegyenletben az A_i szimbólumokat a megfelelő μ_i kémiai potenciálokkal helyettesítjük. Abban az esetben, ha a keverékben több különböző reakció lehetséges, az egyensúlyi feltétel (101,2) típusú egyenletekből álló egyenletrendszer. Az egyes egyenleteket a fenti módon írhatjuk fel a lehetséges folyamatok reakcióegyenletei alapján.

Megjegyezzük, hogy a (101,2) feltétel ilyen alakban akkor is érvényes marad, ha a reakcióban részt vevő anyagok oldott anyagként oszlanak el két különböző érintkező fázisban. Ez abból következik, hogy egyensúlyban az egyes anyagok kémia potenciálja a két fázisban, a fázisegyensúly feltételei következtében, egyenlő.

102. §. A tömeghatás törvénye

Alkalmazzuk most a kémiai egyensúlynak az előző szakaszban kapott általános feltételét gázállapotú keverékben végbemenő reakciókra, feltételezve, hogy a gázt ideálisnak tekinthetjük.

¹ Például nem függ attól, hogy a reakció katalizátor jelenlétében vagy anélkül zajlott-e le.

A keverékben az egyes gázok kémiai potenciálja (l. 93. §):

$$\mu_i = T \ln P_i + \chi_i(T), \quad (102,1)$$

ahol P_i az i -edik gáz parciális nyomása a keverékben: $P_i = c_i P$. Itt P a keverék teljes nyomása, $c_i = N_i/N$ az i -edik gáz koncentrációja. Gázkeverékek esetén a koncentrációt az adott gáz molekuláinak N_i száma és a keverékben levő $N = \sum N_i$ teljes száma hányadosaként definiáljuk.

Gázállapotú keverékben lezajló reakcióra könnyen felírhatjuk a kémiai egyensúly feltételét. Helyettesítsük be a (102,1) képletet (101,2)-be, ekkor azt kapjuk, hogy

$$\sum_i \nu_i \mu_i = T \sum_i \nu_i \ln P_{0i} + \sum_i \nu_i \chi_i = 0,$$

ahol P_{0i} a gázok parciális nyomása kémiai egyensúlyban. Bevezetve a

$$K_p(T) = e^{-\frac{\sum \nu_i \chi_i}{T}} \quad (102,2)$$

jelölést, ebből a következő összefüggést kapjuk:

$$\prod_i P_{0i}^{\nu_i} = K_p(T). \quad (102,3)$$

P_{0i} helyett $P c_{0i}$ -t írhatunk, ahol c_{0i} a gázok koncentrációja kémiai egyensúlyban; ekkor

$$\prod_i c_{0i}^{\nu_i} = P^{-\sum \nu_i} K_p(T) \equiv K_c(P, T). \quad (102,4)$$

A (102,3) vagy a (102,4) egyenlet jobb oldalán álló mennyiség csak a hőmérsékletnek és a nyomásnak a függvénye, de nem függ a kölcsönható gázok kezdeti mennyiségétől; a $K_c(P, T)$ mennyiséget *kémiai egyensúlyi állandónak*, a (102,3) vagy (102,4) alakban kifejezett törvényt pedig a *tömeghatás törvényének* nevezzük.

Gázfázisú reakció esetén az egyensúlyi állandó nyomásfüggését a (102,4) egyenlet jobb oldalán álló $P^{-\sum \nu_i}$ szorzó teljesen meghatározza (ha viszont a kölcsönható gázok mennyiségét parciális nyomásukkal fejezzük ki, akkor az egyensúlyi állandó egyáltalán nem függ a nyomástól). Az állandó hőmérsékletfüggésének a meghatározásához azonban további feltételezések szükségesek a gázok tulajdonságaival kapcsolatban.

Így, ha a gázok fajhője állandó, akkor a gáz termodinamikai potenciálja (43,3) kifejezésének (102,1)-gyel való összehasonlításából látható, hogy a $\chi_i(T)$ függvény

$$\chi_i(T) = \varepsilon_{0i} - c_{pi} T \ln T - T \zeta_i \quad (102,5)$$

alakú, ahol c_{pi} a gáz fajhője, ζ_i pedig a kémiai állandója. Ezt a kifejezést (102,2)-be helyettesítve, az egyensúlyi állandóra a következő képletet kapjuk:

$$K_p(T) = e^{\sum \nu_i \zeta_i} T^{\sum \nu_i} e^{-\sum \varepsilon_{0i}/T}. \quad (102,6)$$

$K_p(T)$ hőmérsékletfüggése tehát lényegében exponenciális.

A tömeghatás törvénye oldott anyagok közötti reakciókra is érvényes, ha az oldatot hígnek tekinthetjük. Valóban, az oldott anyagok kémiai potenciáljai

$$\mu = T \ln c_i + \psi_i(P, T) \quad (102,7)$$

alakúak. A c_i koncentráció most az adott oldott anyag részecskeszámának és az oldószer részecskeszámának a hányadosa ($c_i = n_i/N$). A (101,2) egyensúlyi feltételbe behelyettesítve (102,7)-et, az előzőhöz hasonlóan a

$$\prod_i c_{0i}^{\nu_i} = K(P, T) \quad (102,8)$$

összefüggést kapjuk, ahol az egyensúlyi állandó:

$$K(P, T) = \exp\left(-\frac{\sum \nu_i \psi_i}{T}\right). \quad (102,9)$$

A gázfázisú reakcióktól eltérően itt az egyensúlyi állandó nyomásfüggése meghatározatlan marad.

Ha a gázokon vagy oldott anyagokon kívül a reakcióban részt vesznek tiszta (azaz más anyagokkal nem kevert) kondenzált fázisú anyagok is (például tiszta szilárd testek), akkor az egyensúlyi feltétel újból a tömeghatás törvényére vezet. Ekkor azonban – mivel a tiszta fázisok kémiai potenciálja csak a nyomástól és a hőmérséklettől függ – a törvényt leíró egyenlet bal oldalán nem jelenik meg a tiszta fázisok mennyisége, azaz csak a gázok (vagy az oldott anyagok) koncentrációinak szorzatát kell beírni, mintha a szilárd testek egyáltalán nem lennének jelen. Ez utóbbiak jelenléte csak az egyensúlyi állandók nyomás- és hőmérsékletfüggését befolyásolja.

Ha a reakcióban csak gázok és szilárd testek vesznek részt, akkor, mivel a gázok nyomása viszonylag kicsi, a szilárd testek kémiai potenciálját nyomásfüggetlennek tekinthetjük, és az egyensúlyi állandók nyomásfüggése ugyanaz marad, mint (102,4)-ben. Ebben az esetben a $\sum \nu_i$ összeg a kitevőben természetesen csak a gáz halmazállapotú anyagok reakcióegyenleteiben szereplő együtthatók összegét jelenti.

Végül a tömeghatás törvénye olyan, híg oldatokban lejátszódó reakciókra is érvényes, melyekben az oldott anyagokon kívül az oldószer is részt vesz. Valóban, ami-

kor a kémiai egyensúly feltételébe behelyettesítjük az oldószer kémiai potenciálját, akkor ebben elhanyagolhatjuk a koncentrációt tartalmazó kis tagokat, és így olyan mennyiséget kapunk, amely csak a hőmérséklettől és a nyomástól függ. Ezért ismét a tömeghatás törvényének megfelelő egyenletre jutunk, amelynek bal oldala újból csak a reakcióban részt vevő oldott anyagok koncentrációit tartalmazza, az oldószerét azonban nem.

Feladatok

1. Határozzuk meg kétatomos gáz disszociációjának mértékét magas hőmérsékleten; a gáz molekulái azonos atomokból állnak, és alapállapotban sem spinjük, sem pályamomentumuk nincs.

Megoldás. A reakció alakja ebben az esetben $A_2 = 2A$. Jelöljük (ebben és a következő feladatban) 1 és 2 indexekkel a keverék atomos (A), ill. molekuláris (A_2) összetevőjére vonatkozó mennyiségeket. A disszociáció fokát az $\alpha = N_1/2N_0$ hányadossal definiáljuk, ahol $N_1/2$ a disszociált molekulák száma, N_0 pedig a disszociálatlan gázban levő molekulák teljes száma: $N_0 = N_2 + N_1/2$. A (102.3) tömeghatás törvényének megfelelően

$$\frac{P_2}{P_1^2} = \frac{N_2(N_1 + N_2)}{PN_1^2} = \frac{1 - \alpha^2}{4\alpha^2 P} = K_P(T), \quad (1)$$

amiből

$$\alpha = [1 + 4PK_P(T)]^{-1/2}.$$

A K_P egyensúlyi állandót úgy kaphatjuk meg, hogy (102.6)-ba behelyettesítjük a fajhők $c_{p1} = 5/2$, $c_{p2} = 9/2$ és a kémiai állandók

$$\zeta_1 = \ln \left[g_1 \left(\frac{m}{2\pi h^2} \right)^{3/2} \right], \quad \zeta_2 = \ln \left[\frac{I}{h^2 \omega} \left(\frac{m}{\pi} \right)^{3/2} \right]$$

értékeit [1. (45,4), (46,4), (49,8)], ahol m az A atom tömege, g_1 az A atom alapállapotának statisztikus súlya [elegendően magas hőmérsékleten $g_1 = (2S+1)(2L+1)$, ahol S, L az atom spinje, ill. pályamomentuma²]. Eredményül a

$$K_P(T) = \frac{8I\pi^{3/2}}{g_1^2 \omega m^{3/2} T^{1/2}} e^{\epsilon_0/T} \quad (2)$$

összefüggést kapjuk, ahol $\epsilon_0 = 2\epsilon_{01} - \epsilon_{02}$ egy molekula disszociációs energiája.

2. Határozzuk meg ugyanennek a disszociált kétatomos gáznak a fajhőjét.

Megoldás. Számítsuk ki a gáz entrópiáját az

$$S = N_1 \left(c_{p1} + \frac{\epsilon_{01} - \mu_1}{T} \right) + N_2 \left(c_{p2} + \frac{\epsilon_{02} - \mu_2}{T} \right) = N_1 \left(c_{p1} + \frac{\epsilon_{01}}{T} \right) + N_2 \left(c_{p2} + \frac{\epsilon_{02}}{T} \right) - (N_1 + 2N_2) \frac{\mu_1}{T}$$

alakban [minden összetevő entrópiáját kifejeztük a kémiai potenciáljával (43,6) és (43,3) segítségével, majd felhasználtuk a $\mu_2 = 2\mu_1$ egyensúlyi egyenletet]. N_1 -et és N_2 -t N_0 -val és α -val kifejezve, a kémiai potenciált a

$$\mu_1 = \epsilon_{01} + T \ln P_1 - c_{p1} T \ln T - \zeta_1 T, \quad P_1 = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P$$

² Lásd a 3. lábjegyzetet.

alakba írhatjuk, c_{p1} és c_{p2} értékeit behelyettesítve pedig az

$$S = N_0 \left[-\frac{1-\alpha}{T} \epsilon_0 + 5 \ln T + \frac{\alpha}{2} - 2 \ln \frac{\alpha}{1+\alpha} + \text{const} \right] \quad (3)$$

összefüggést kapjuk, ahol ismét bevezettük az ϵ_0 disszociációs energiát, a const pedig azokat a hőmérséklettől független tagokat jelöli, amelyek nem befolyásolják a $C_p = T(\partial S/\partial T)_P$ fajhő értékét. Az (1) egyenletből kiszámíthatjuk a $(\partial \alpha/\partial T)_P$ deriváltat, K_P -t (2)-ből véve:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_P = -\frac{(1-\alpha^2)\alpha}{2} \frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{(1-\alpha^2)\alpha}{2T} \left(\frac{\epsilon_0}{T} + \frac{1}{2} \right).$$

Differenciáljuk most a (3) entrópiát, így végül a következő kifejezést kapjuk:

$$C_p = \frac{N_0}{2} \left[9 + \alpha + \alpha(1-\alpha^2) \left(\frac{\epsilon_0}{T} + \frac{1}{2} \right) \right].$$

3. Határozzuk meg fémbe oldott hidrogén (H-atomok alakjában) koncentrációja és a fémmel érintkező H_2 gáz nyomása közötti összefüggést.

Megoldás. A folyamatot $H_2 = 2H$ kémiai reakciónak tekintve, az egyensúlyi feltételt írjuk a $\mu_H = 2\mu_{H_2}$ alakba; μ_{H_2} -t ideális gáz kémiai potenciáljaként írjuk fel: $\mu_{H_2} = T \ln P + \chi(T)$, μ_H -t pedig egy oldatban levő oldott anyag kémiai potenciáljaként: $\mu_H = T \ln c + \psi$. Mivel ψ csak kismértékben függ a nyomástól (lásd 90. §), azt kapjuk, hogy

$$c = \text{const} \cdot \sqrt{P}.$$

103. §. A reakcióhő

Kémiai reakciók során hő nyelődik el, vagy hő szabadul fel. Az első esetben *endoterm*, a másodikban *exoterm* reakciónak beszélünk. Ha egy reakció exoterm, akkor az ellenkező irányú reakció nyilvánvalóan endoterm, és fordítva.

Egy reakció hőhatása függ attól, hogy milyen feltételek mellett megy végbe. Ezért például különbséget kell tennünk az állandó térfogat vagy állandó nyomás mellett lezajló reakciók hőhatása között (ez a különbség azonban rendszerint nem jelentős).

Úgy, mint az oldáshő kiszámításakor (91. §) is tettük, határozzuk meg először egy kémiai reakció során nyerhető maximális munkát.

Nevezzük „eleminek” a reakcióegyenlet által meghatározott számú molekula reakcióját, és számítsuk ki a kölcsönható anyagok keveréke termodinamikai potenciáljának kis, δn számú, elemi reakció során bekövetkező megváltozását. Tétélezzük fel, hogy a reakció állandó nyomáson és hőmérsékleten zajlik le. A potenciál megváltozása:

$$\delta \Phi = \sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_i \mu_i \delta N_i.$$

Az i -edik anyag molekulái számának a megváltozása δn elemi reakció során nyilvánvalóan $\delta N_i = -\nu_i \delta n$. Így tehát azt kapjuk, hogy

$$\delta \Phi = -\delta n \sum_i \nu_i \mu_i. \quad (103,1)$$

A várakozásnak megfelelően egyensúlyban $\delta \Phi / \delta n$ eltűnik.

A (103,1) mennyiség a δn elemi reakció elvégzéséhez szükséges minimális munka általános kifejezése. Ez egyúttal az ugyanilyen számú, ellentétes irányban végbemenő reakció során nyerhető maximális munka is.

Először tételezzük fel, hogy a reakció gázok között megy végbe. A μ_i kémiai potenciált (102,1)-ből véve,

$$\delta \Phi = -\delta n \left(T \sum_i \nu_i \ln P_i + \sum_i \nu_i \chi_i \right)$$

adódik, vagy az egyensúlyi állandót bevezetve:

$$\delta \Phi = T \delta n \left[-\sum_i \nu_i \ln P_i + \ln K_p(T) \right] = T \delta n \left[-\sum_i \nu_i \ln c_i + \ln K_a(P, T) \right]. \quad (103,2)$$

Oldatokban lezajló reakciókra hasonló módon kapjuk (102,7) és (102,9) segítségével a

$$\delta \Phi = T \delta n \left[-\sum_i \nu_i \ln c_i + \ln K(P, T) \right] \quad (103,3)$$

összefüggést.

A $\delta \Phi$ mennyiség előjele meghatározza a reakció irányát: mivel Φ minimumhoz tart, ezért ha $\delta \Phi < 0$, akkor a direkt reakció (azaz a kémiai reakció egyenletében a balról jobbra haladó), ha pedig $\delta \Phi > 0$, akkor az adott keverékben a fordított irányú reakció zajlik le. Megjegyezzük, hogy a reakció irányát közvetlenül a tömeghatás törvényéből is megállapíthatjuk: képezzük a $\prod P_i^{\nu_i}$ szorzatot az adott keverékre, és hasonlítsuk össze az adott reakció egyensúlyi állandójának értékével; ha például $\prod P_i^{\nu_i} > K_p$, akkor ez azt jelenti, hogy a direkt reakció megy végbe. Ilyenkor a kiindulási anyagoknak (amelyek pozitív ν_i -vel szerepelnek a reakcióegyenletekben) parciális nyomása csökken, és a reakció termékeinek nyomása (melyekre $\nu_i < 0$) növekszik.

Most meghatározhatjuk az elnyelt (vagy kibocsátott – az előjeltől függően) hő mennyiségét is, ismét δn elemi reakció esetén. A (91,4) képlet szerint ez a δQ_p hőmennyiség állandó hőmérsékleten és nyomáson végbemenő reakció során a

$$\delta Q_p = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta \Phi}{T} \right)_P$$

alakot ölti. Gázok közötti reakcióknál (103,2)-t behelyettesítve, azt kapjuk, hogy

$$\delta Q_p = -T^2 \delta n \frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T}. \quad (103,4)$$

Oldatokra hasonlóképpen

$$\delta Q_p = -T^2 \delta n \frac{\partial \ln K(P, T)}{\partial T}. \quad (103,5)$$

Megjegyezzük, hogy δQ_p egyszerűen arányos δn -nel, és nem függ a koncentrációk értékeitől egy adott időpillanatban; ezért ezek a képletek nemcsak kicsi, hanem tetszőleges δn -re alkalmazhatók.

Ha $Q_p > 0$, azaz a reakció endoterm, akkor $\partial \ln K / \partial T < 0$, vagyis az egyensúlyi állandó növekvő hőmérséklettel csökken. Exoterm reakcióknál ($Q_p < 0$) pedig ezzel ellentétben, az egyensúlyi állandó növekvő hőmérséklettel nő. Az egyensúlyi állandó növekedése azt jelenti, hogy a kémiai egyensúly a kiindulási anyagok termelődésének irányába tolódik el (a reakció „jobbról balra” halad) úgy, hogy a $\prod c_i^{\nu_i}$ szorzat növekedjék. Fordítva, az egyensúlyi állandó csökkenése azt jelenti, hogy az egyensúly a reakció termékének termelődése irányába tolódik el. Más szóval, a következő szabályt fogalmazhatjuk meg: a melegítés az egyensúlyt az endoterm, a hűtés pedig az exoterm folyamat irányába tolja el. Ez a szabály teljes mértékben összhangban van a Le Châtelier-elvvel.

Gázok közötti reakciók esetén az állandó térfogaton (és hőmérsékleten) végbemenő reakciók hőhatása is érdekes. A δQ_v mennyiség egyszerű kapcsolatban van a δQ_p hőmennyiséggel. Valóban, állandó térfogaton lezajló folyamatban az elnyelt hő mennyisége a rendszer energiájának a megváltozásával, δQ_v viszont az entalpia megváltozásával egyenlő. Mivel $E = W - PV$, nyilvánvaló, hogy

$$\delta Q_v = \delta Q_p - \delta(PV),$$

vagy $PV = T \sum N_i$ és $\delta N_i = -\nu_i \delta n$ behelyettesítésével:

$$\delta Q_v = \delta Q_p + T \delta n \sum_i \nu_i. \quad (103,6)$$

Végül meghatározzuk, hogyan változik a kölcsönható anyagok keverékének térfogata állandó nyomáson (és hőmérsékleten) végbemenő reakció során. Gázok esetében a válasz kézenfekvő:

$$\delta V = \frac{T}{P} \delta N = -\frac{T}{P} \delta n \sum_i \nu_i. \quad (103,7)$$

Például azok a reakciók, amelyekben a teljes részecskeszám nem változik ($\sum v_i = 0$), térfogatváltozás nélkül mennek végbe.

Híg oldatokban lezajló reakciókra pedig használjuk fel a $\delta V = \frac{\partial}{\partial P} \delta \Phi$ képletet, majd (103,3)-at behelyettesítve,

$$\delta V = T \delta n \frac{\partial \ln K(P, T)}{\partial P}. \quad (103,8)$$

A reakció során bekövetkező térfogatváltozás tehát az egyensúlyi állandó nyomásfüggésével kapcsolatos. A hőmérsékletfüggés tárgyalásakor mondott megfontolásokhoz hasonlóan könnyen beláthatjuk, hogy a nyomás növelése a térfogat csökkenésével, a nyomás csökkentése pedig a térfogat növekedésével járó reakcióknak kedvez, ismét tökéletes egyezésben a Le Châtelier-elvvel.

104. §. Az ionizációs egyensúly

Elegendően magas hőmérsékleten a gáz részecskéi az ütközések következtében ionizálódhatnak. Ez a *termikus ionizáció* olyan egyensúlyt hoz létre, amelyben a gáz teljes részecskeszámának meghatározott hányada különböző mértékben ionizálódik. Vizsgáljuk meg egyatomos gáz termikus ionizációját; ez a legfontosabb eset, mivel a termikus ionizáció hőmérsékleten a vegyületek már rendszerint atomjaira bomlottak.

Termodinamikai szempontból az ionizációs egyensúly az egyidejűleg végbemenő ionizációs reakcióknak megfelelő kémiai egyensúly speciális esete. Az egyensúlyi egyenlet az

$$A_0 = A_1 + e^-, \quad A_1 = A_2 + e^-, \quad \dots, \quad (104,1)$$

alakba írható, ahol A_0 semleges atomot, A_1, A_2, \dots egyszeresen, kétszeresen stb. ionizált atomokat, e^- elektront jelöl. Alkalmazzuk a tömeghatás törvényét ezekre a reakciókra, így a következő egyenletrendszerre jutunk:

$$\frac{c_{n-1}}{c_n c} = PK_p^{(n)}(T) \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (104,2)$$

ahol c_0 a semleges atomok, c_1, c_2, \dots a különböző mértékben ionizált ionok, c pedig az elektronok koncentrációja (ezeket a koncentrációkat az adott fajtájú részecskék

számának és az elektronok figyelembevételével számított teljes részecskeszámának hányadosaként definiáljuk). A (104,2) egyenletekhez járul még a gáz egészének semlegességét kifejező egyenlet:

$$c = c_1 + 2c_2 + 3c_3 + \dots \quad (104,3)$$

A (104,2)–(104,3) egyenletrendszer meghatározza a különböző ionok koncentrációját az ionizációs egyensúlyban.

A $K_p^{(n)}$ egyensúlyi állandókat nehézség nélkül kiszámíthatjuk. A reakcióban részt vevő minden gáz (a semleges atomok, az ionok és az elektronok gáza) egyatomos, és állandó $c_p = 5/2$ fajhője van, kémiai állandójuk pedig

$$\zeta = \ln \left[g \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right],$$

ahol m az adott gáz egy részecskéjének a tömege, g pedig az alapállapotának statisztikus súlya; elektronokra $g = 2$, atomokra és ionokra $g = (2L+1)(2S+1)$ (L, S az atom vagy ion pályamomentuma, ill. spinje³⁾). Ezeket az értékeket a (102,6) képletbe helyettesítve, a keresett egyensúlyi állandókra a következő kifejezést kapjuk:

$$K_p^{(n)}(T) = \frac{g_{n-1}}{2g_n} \left(\frac{2\pi}{m} \right)^{3/2} \frac{\hbar^3}{T^{5/2}} \exp \frac{I_n}{T} \quad (104,4)$$

(M. Saha, 1921). Itt m az elektrontömeg, $I_n = \epsilon_{0n} - \epsilon_{0, n-1}$ pedig az atom n -edik ionizációs energiája (az n -edik ionizációs potenciál).

A gáz n -szeres ionizációjának foka akkor válik egységnyi nagyságrendűvé, ha a hőmérséklet növelésével a csökkenő $K_c^{(n)} = PK_p^{(n)}$ egyensúlyi állandó nagyságrendje egységnyi lesz. Lényeges, hogy az egyensúlyi állandó exponenciális hőmérsékletfüggése ellenére ez nem a $T \sim I_n$ esetben következik be, hanem már lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten. Ennek az az oka, hogy az $\exp(I_n/T)$ szorzó együtthatója kicsi; a

$$\frac{P}{T} \left(\frac{\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} = \frac{N}{V} \left(\frac{\hbar^2}{mT} \right)^{3/2}$$

mennyiség valóban általában nagyon kicsi: $T \sim I$ esetén már az atomi térfogat és a gázban egy atomra jutó V/N térfogat hányadosának nagyságrendjébe esik.

³ Később ismertetendő okokból úgy tekinthetjük, hogy még egy erősen ionizált gázban is alapállapotban van minden atom és ion.

Ha az atomok (vagy ionok) alapállapotának finomszerkezete van, akkor feltételezzük, hogy T nagy ennek a szerkezetnek a nivótávolságaihoz képest.

Így tehát a gáz már az ionizációs energiához képest alacsony hőmérsékleten jelentős mértékben ionizálódik. A gázban levő gerjesztett atomok száma ugyanakkor még nagyon kicsi, mivel az atom gerjesztési energiája általában ugyanolyan nagyságrendű mennyiség, mint az ionizációs energia. Ha viszont T összemérhető az ionizációs energiával, akkor a gáz már gyakorlatilag teljesen ionizált. Az atom utolsó elektronjának kötési energiájával megegyező nagyságrendű hőmérsékleten a gázt csak elektronokból és csupasz magokból állónak tekinthetjük.

Az első elektron I_1 kötési energiája rendszerint lényegesen kisebb a többi I_n energiánál; ezért van olyan hőmérséklet-tartomány, amelyben a gázt semleges atomokból és egyszeresen töltött ionokból állónak tekinthetjük. Vezessük be a gáz α ionizációs fokát mint az ionizált atomok számának és az atomok teljes számának a hányadosát. Ekkor

$$c = c_1 = \frac{\alpha}{1+\alpha}, \quad c_0 = \frac{1-\alpha}{1+\alpha},$$

és a (104,2) egyenlet $(1-\alpha^2)/\alpha^2 = PK_p^{(1)}$ alakú, ahonnan

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1+PK_p^{(1)}}}, \quad (104,5)$$

ami teljesen meghatározza az ionizáció fokának nyomás- és hőmérsékletfüggését a vizsgált hőmérséklet-tartományban.

105. §. A párkeltés egyensúlya

Az elektron mc^2 nyugalmi energiájával összemérhető nagyságú,⁴ rendkívül magas hőmérsékleteken a részecskék ütközése az anyagban elektron–pozitron párok keletkezésével járhat; ennek következtében a részecskeszám nem adott állandó, hanem a termikus egyensúlyi feltételek által meghatározott mennyiség.

A párok keletkezését (vagy eltűnését) termodinamikai szempontból az $e^+ + e^- = \gamma$ egyenlettel leírható „kémiai reakciónak” tekinthetjük, ahol az e^+ és e^- szimbólumok egy pozitront és egy elektront, γ pedig egy vagy több fotonot jelent. A fotongáz kémiai potenciálja nulla (63. §). Ezért a párkeltés egyensúlyi feltétele

$$\mu^- + \mu^+ = 0 \quad (105,1)$$

⁴ Ez az energia $mc^2 = 0,51 \cdot 10^6$ eV, és így a megfelelő hőmérséklet $mc^2/k = 6 \cdot 10^9$ fok.

alakú, ahol μ^+ és μ^- a pozitron- és az elektrongáz kémiai potenciálja. Hangsúlyozzuk, hogy μ itt a relativisztikus kémiai potenciál (I. 27. §), amely magába foglalja a párkeltés folyamatában aktívan részt vevő részecskék nyugalmi energiáját.

A keletkező elektron–pozitron párok száma (egységnyi térfogatban) már $T \sim mc^2$ hőmérsékleten is nagyon nagy az atom elektronsűrűségéhez képest (lásd az 5. lábjegyzetet). Ezért az elektronok és a pozitronok számát a „reakció” során kielégítő pontossággal egyenlőnek vehetjük. Ekkor $\mu^- = \mu^+$, a (105,1) feltétel szerint pedig $\mu^- = \mu^+ = 0$, azaz egyensúlyban az elektronok és a pozitronok kémiai potenciálja egyaránt nullával egyenlő.

Az elektronok és a pozitronok Fermi-statisztikát követnek; számukat ezért az (56,3) eloszlás integrálásával kaphatjuk meg (ha $\mu = 0$):

$$N^+ = N^- = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{e^{\varepsilon/T} + 1}, \quad (105,2)$$

ahol $\varepsilon = c\sqrt{p^2 + m^2 c^2}$ az energia relativisztikus kifejezése.

Ha $T \ll mc^2$, akkor ez a szám exponenciálisan kicsi [$N^+ = N^- \propto \exp(-mc^2/T)$]. Az ellenkező esetben viszont, ha $T \gg mc^2$, az energiára $\varepsilon = cp$ vehető, és így (105,2)-ből

$$N^+ = N^- = \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{T}{\hbar c} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x + 1}.$$

Az itt álló integrál kifejezhető a ζ -függvény segítségével (I. az V. fejezet 7. lábjegyzetét), és a következő eredményt kapjuk:⁵

$$N^+ = N^- = \frac{3\zeta(3)}{2\pi^2} \left(\frac{T}{\hbar c} \right)^3 V = 0,183 \left(\frac{T}{\hbar c} \right)^3 V. \quad (105,3)$$

Ugyanígy határozhatjuk meg a pozitron- és az elektrongáz energiáját:

$$E^+ = E^- = \frac{VT}{\pi^2} \left(\frac{T}{\hbar c} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^4 dx}{e^x + 1} = \frac{7\pi^2 T^4}{120(\hbar c)^3} V. \quad (105,4)$$

Ez a mennyiség – azonos térfogat esetén – a hőmérsékleti sugárzás energiájának a 7/8-szorosa.

⁵ Ha $T \sim mc^2$, akkor az egy képződő párra jutó térfogat $\sim (\hbar/mc)^3$. Ez a térfogat nagyon kicsi az atomi térfogathoz képest, ami a Bohr-sugár köbével egyenlő: $(\hbar^2/mc^2)^3$.

Feladat

Határozzuk meg az elektronok és pozitronok egyensúlyi sűrűségét, ha $T \ll mc^2$.

Megoldás. A kémiai potenciál (46,1a) kifejezése segítségével (amelyhez mc^2 -et hozzá kell adni) azt kapjuk, hogy

$$n^+ n^- = 4 \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^3 \exp \left(-\frac{2mc^2}{T} \right),$$

ahol $n^- = N^-/V$, $n^+ = N^+/V$ az elektronok és a pozitronok sűrűsége. Ha az elektronok kezdeti sűrűsége (a párok keletkezése nélkül) n_0 , akkor $n^- = n^+ + n_0$, és így

$$n^+ = n^- - n_0 = -\frac{n_0}{2} + \left[\frac{n_0^2}{4} + \frac{1}{2\pi^3} \left(\frac{mc}{\hbar} \right)^6 \left(\frac{T}{mc^2} \right)^3 \exp \left(-\frac{2mc^2}{T} \right) \right]^{1/2}.$$

A NAGYON NAGY SŰRŰSÉGŰ ANYAG TULAJDONSÁGAI

106. §. A nagy sűrűségű anyag állapotegyenlete

Elvi szempontból fontos a rendkívül nagy sűrűségű anyag tulajdonságainak vizsgálata. Vizsgáljuk meg kvantitatíve, hogyan változik az anyag viselkedése a sűrűség fokozatos növelésekor.

Ha az egy atomra jutó térfogat a szokásos atomi méreteknél kisebb lesz, akkor az atomok elvesztik önállóságukat, és az anyag erősen összenyomott elektron–mag plazmává alakul át. Ha az anyag hőmérséklete nem túl magas, akkor a plazma elektronokból álló része elfajult Fermi-gáz. Az 57. § végén már említettük ennek a gáznak egy sajátos tulajdonságát: annál ideálisabb, minél nagyobb a sűrűsége. Ezért elegendően összenyomott anyagnál az elektronok és a magok (valamint az elektronok egymás közötti) kölcsönhatása lényegtelené válik, és így használhatjuk az ideális Fermi-gázra vonatkozó képleteket. Az (57,9) feltétel szerint ez akkor áll fenn, ha az

$$n_e \gg \left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2} \right)^3 Z^2$$

egyenlőtlenség teljesül, ahol n_e az elektronok számának sűrűsége, m_e egy elektron tömege, Z az anyag valamilyen átlagos rendszáma. Ebből az anyag teljes sűrűségére a következő egyenlőtlenséget kapjuk:

$$\rho \gg \left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2} \right)^3 m' Z^2 \sim 20Z^2 \text{ g/cm}^3, \quad (106,1)$$

ahol m' az egy elektronra jutó tömeg, azaz $\rho = n_e m'$.¹ Ami az „atommagok gázát” illeti, ez a magok nagy tömege következtében még távol lehet az elfajult állapottól,

¹ E szakasz összes numerikus becslésében feltételezzük, hogy az anyag átlagos atomsúlya átlagos rendszámának a kétszerese, és így m' egy nukleon kétszeres tömegével egyenlő.

Megemlítjük, hogy egy $\rho \sim 20Z^2 \text{ g/cm}^3$ sűrűségű anyagban az elektronok degenerációs hőmérséklete $10^6 Z^{4/3}$ fok nagyságrendű.

de a járuléka például az anyag nyomásához lényegében elhanyagolható az elektrongáz nyomásához képest.

Így tehát a fenti feltételek mellett az anyag termodinamikai mennyiségeit az 57. §-ban levezetett képletek határozzák meg, amelyeket az elektrongázra alkalmazunk. A nyomás, például²

$$P = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5} \frac{\hbar^2}{m_e} \left(\frac{\rho}{m'}\right)^{5/3}. \quad (106,2)$$

A sűrűsége vonatkozó (106,1) feltétel a nyomásra a $P \gg 5 \cdot 10^8 Z^{10/3}$ bar ($5 \cdot 10^{13} Z^{10/3}$ Pa) numerikus egyenlőtlenséget adja.

A felfrt képletekben feltételeztük, hogy az elektrongáz nemrelativisztikus. Ez akkor áll fenn, ha a p_F Fermi-impulzus kicsi mc -hez képest (l. 61. §), ami a következő numerikus egyenlőtlenségre vezet:

$$\rho \ll 2 \cdot 10^6 \text{ g/cm}^3, \quad P \ll 10^{17} \text{ bar (} 10^{22} \text{ Pa)}.$$

Ha a gáz sűrűsége és nyomása a fenti értékekkel összemérhető nagyságú, akkor az elektrongáz relativisztikussá, a fordított egyenlőtlenségek teljesülése esetén pedig ultrarelativisztikussá válik. Az utóbbi esetben az anyag állapotegyenletét a (61,4) összefüggés határozza meg, miszerint³

$$P = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4} \hbar c \left(\frac{\rho}{m'}\right)^{4/3}. \quad (106,3)$$

A sűrűség további növelésekor létrejövő állapotokban termodinamikailag olyan magreakciók válnak előnyössé, amelyekben a magok elektronokat fognak be (neutrino egyidejű kibocsátása mellett). Ilyen reakció eredményeként csökken a mag töltése (miközben a súlya változatlan marad), ami általában a mag kötési energiájának, azaz tömegdefektusának a csökkenésére vezet. Ez az energetikailag kedvezőtlen folyamat az anyag elegendően nagy sűrűsége esetén előnyössé válik, mivel ekkor az elfajult elektrongáz energiája – az elektronszám csökkenése miatt – csökken.

² Numerikusan ez a képlet a következő értéket adja:

$$P = 1,0 \cdot 10^{13} (\rho/A')^{5/3} \text{ dyn/cm}^2 = 1,0 \cdot 10^7 (\rho/A')^{5/3} \text{ bar}, \quad (106,2a)$$

ahol $A' = m'/m_n$ az anyag egy elektronra jutó atomsúlya (m_n egy nukleon tömege); a ρ sűrűséget g/cm^3 -ben mérjük.

A (106,2) képlethez adódó korrekciókról, amelyek a részecskék Coulomb-kölcsönhatásával kapcsolatosak, a 80. §-ban beszéltünk.

³ Ugyanazokkal a jelölésekkel, mint (106,2a)-ban

$$P = 1,2 \cdot 10^8 (\rho/A')^{4/3} \text{ bar}. \quad (106,3a)$$

Könnyen megfogalmazhatjuk az említett magreakció „kémiai egyensúlyát” meghatározó termodinamikai feltételeket. Ezt a reakciót az

$$A_Z + e^- = A_{Z-1} + \nu,$$

szimbolikus egyenlőség alakjában írhatjuk fel, ahol A_Z egy A atomsúlyú, Z töltésű magot jelent; e^- az elektront, ν a neutrínót jelöli. A neutrínók csak rövid ideig tartózkodnak az anyagban, és elhagyják a testet; ez a test folyamatos lehűlését eredményezi. Ilyen feltételek mellett a termikus egyensúly vizsgálatának csak akkor van értelme, ha feltételezzük, hogy az anyag hőmérséklete nulla. Ekkor az egyensúly egyenletében a neutrino kémiai potenciálja nem lép fel. A magok kémiai potenciálját lényegében belső energiájuk határozza meg, amelyet $-\varepsilon_{A,Z}$ jelöl (a pozitív $\varepsilon_{A,Z}$ mennyiséget rendszerint kötési energiának nevezzük). Végül jelölje $\mu_e(n_e)$ az elektrongáz kémiai potenciálját a benne levő részecskék n_e számsűrűségének függvényében. Ekkor a kémiai egyensúly feltételét a $-\varepsilon_{A,Z} + \mu_e(n_e) = -\varepsilon_{A,Z-1}$ alakba írhatjuk, vagy bevezetve az $\varepsilon_{A,Z} - \varepsilon_{A,Z-1} = \Delta$ jelölést:

$$\mu_e(n_e) = \Delta.$$

Az ultrarelativisztikus elektrongáz kémiai potenciáljának (61,2) alakja felhasználásával ebből

$$n_e = \frac{\Delta^3}{3\pi^2(\hbar c)^3}. \quad (106,4)$$

Így tehát az egyensúlyi feltétel az elektronsűrűség valamilyen állandó értékére vezet. Ez azt jelenti, hogy az anyag sűrűségének fokozatos növelésekor a vizsgált magreakció akkor kezdődik el, amikor az elektronsűrűség eléri a (106,4) értéket. Az anyag további összenyomása esetén mind több és több mag fog be elektront, és így a teljes elektronszám csökken, de a sűrűségük változatlan marad. Az elektronsűrűséggel együtt az anyag nyomása is állandó lesz, amelyet úgy, mint ezelőtt, lényegében az elektrongáz nyomása határoz meg; nevezetesen (106,4)-et (106,3)-ba helyettesítve, azt kapjuk, hogy

$$P = \frac{\Delta^4}{12\pi^2(\hbar c)^3}. \quad (106,5)$$

A folyamat akkor ér véget, amikor minden mag befog egy elektront.

Még nagyobb sűrűségeken és nyomásokon a magok további elektronokat fognak be, ami töltésük további csökkenését eredményezi. Végül a túl sok neutrónt tartalmazó magok instabillá válnak, és szétbomlanak. Ha a sűrűség $\rho \sim 3 \cdot 10^{11} \text{ g/cm}^3$ (és a nyomás $P \sim 10^{24} \text{ bar}$), akkor a neutronok száma túllépi az elektronokét, és már $\rho \sim 10^{12} \text{ g/cm}^3$ értéknél a nyomásuk is dominálni kezd (F. Hund, 1936). Itt kezdődik

az a sűrűségtartomány, amelyben az anyagot lényegében neutronok elfajult Fermi-gázának tekinthetjük kis mennyiségű elektronnal és különböző magokkal keverve; az utóbbiak koncentrációit a megfelelő magreakciók egyensúlyi feltételei határozzák meg. Az anyag állapotegyenlete ebben a tartományban:

$$P = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5} \frac{\hbar^2}{m_n^{8/3}} \rho^{5/3} = 5,5 \cdot 10^9 \rho^{5/3} \text{ bar}, \quad (106,6)$$

ahol m_n a neutron tömege.

Végül, ha $\rho \gg 6 \cdot 10^{15} \text{ g/cm}^3$, az elfajult neutrongáz ultrarelativisztikussá válik, állapotegyenletét pedig a következő összefüggés határozza meg:

$$P = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4} \hbar c \left(\frac{\rho}{m_n} \right)^{4/3} = 1,2 \cdot 10^9 \rho^{4/3} \text{ bar}. \quad (106,7)$$

A maganyag sűrűségének nagyságrendjébe eső sűrűségeknél azonban tekintetbe kell vennünk, hogy a magerők jelentőssé válnak (nukleonok erős kölcsönhatása). Ebben a sűrűségtartományban a (106,7) képlet csak minőségi leírást ad. Az erős kölcsönhatásokra vonatkozó jelenlegi ismereteink alapján az anyag állapotáról nem lehet semmilyen meghatározott következtetést levonni a maganyagénál lényegesen nagyobb sűrűségek esetén. Csak annyit jegyünk meg, hogy ebben a tartományban a neutronokkal együtt más részecskék keletkezése is várható. Mivel a különböző típusú részecskék a saját fázisterületet töltik be, a neutronok más részecskévé történő átalakulása termodinamikailag kedvező lehet a neutronok Fermi-energiájának csökkenése következtében.

107. §. Nagy tömegű testek egyensúlya

Tekintsünk egy nagyon nagy tömegű testet, amelynek különböző részeit gravitációs vonzás tartja össze. Az általunk ismert valódi nagy tömegű testek a csillagok, amelyek folytonosan energiát sugároznak ki, és egyáltalán nincsenek termikus egyensúlyban. Elvi szempontból azonban érdekes a termikus egyensúlyban levő, nagy tömegű testek vizsgálata. Ebben az esetben elhanyagoljuk a hőmérsékletnek az állapotegyenletekre gyakorolt hatását, azaz a testet abszolút nulla fokon vizsgáljuk („hideg” test). Mivel a reális feltételek mellett a külső felület hőmérséklete lényegesen alacsonyabb, mint a belső hőmérséklet, nullától különböző, állandó hőmérsékletű test vizsgálatának nincs különösebb fizikai értelme.

Feltételezzük továbbá, hogy a test nem forog; egyensúlyban ekkor gömb alakú lesz, sűrűségeloszlása pedig gömbszimmetrikus.

A sűrűségek (és más termodinamikai mennyiségek) egyensúlyi eloszlását a testben a következő egyenletek határozzák meg. A newtoni gravitációs potenciál (φ) a

$$\Delta\varphi = 4\pi G\rho$$

differenciálegyenletet elégíti ki, ahol ρ az anyag sűrűsége, G a Newton-féle gravitációs állandó; gömbszimmetrikus esetben:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi}{dr} \right) = 4\pi G\rho. \quad (107,1)$$

Ezenkívül termikus egyensúlyban teljesülnie kell a (25,2) feltételnek; gravitációs térben egy m' tömegű részecske potenciális energiája $m'\varphi$, és így

$$\mu + m'\varphi = \text{const}, \quad (107,2)$$

ahol m' a test részecskéinek tömege, az erőter nélküli eset kémiai potenciáljának a nulla indexét pedig a rövideg kedvéért elhagytuk. Kifejezve φ -t μ -vel (107,2)-ből, majd ezt a (107,1) egyenletbe helyettesítve, az utóbbit a következő alakba írhatjuk:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mu}{dr} \right) = -4\pi m' G\rho. \quad (107,3)$$

A test tömegének növekedésével természetesen nő az átlagos sűrűsége is (ezt az állítást alátámasztják a következő számítások). Ezért ha a test teljes M tömege elég nagy, akkor a test anyagát – az előző szakaszban mondottak szerint – elektronok (kezdetben nemrelativisztikus, majd még nagyobb sűrűségek esetén relativisztikus) elfajult Fermi-gázának tekinthetjük.

A nemrelativisztikus elfajult elektrongáz kémiai potenciálját a test ρ sűrűségével a

$$\mu = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2} \frac{\hbar^2}{m_e m'^{2/3}} \rho^{2/3} \quad (107,4)$$

összefüggés kapcsolja össze [ez az (57,3) képlet, ha (107,4)-be behelyettesítjük a $\rho = m' N/V$ mennyiséget; m' az egy elektronnal jutó tömeg, m_e az elektron tömege]. Fejezzük ki ebből ρ -t μ -vel, és helyettesítsük be (107,3)-ba; így a következő egyenletet

kapjuk:⁴

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mu}{dr} \right) = -\lambda \mu^{3/2}, \quad \lambda = \frac{2^{7/2} m_e^{3/2} m'^2 G}{3\pi \hbar^3}. \quad (107,5)$$

Az egyenlet fizikailag értelmes megoldásainak nem lehet szingularitása az origóban: $r \rightarrow 0$ esetén $\mu \rightarrow \text{const}$. Ez az első deriváltra a következő feltételt adja:

$$\frac{d\mu}{dr} = 0, \quad \text{ha } r = 0, \quad (107,6)$$

és ahogy az a (107,5) egyenletből az r szerinti integrálás után közvetlenül látható,

$$\frac{d\mu}{dr} = -\frac{\lambda}{r^2} \int_0^r r'^2 \mu^{3/2} dr'.$$

A (107,5) egyenletből már egyszerű dimenziális megfontolásokkal is számos fontos eredményt kaphatunk. A (107,5) egyenlet megoldásai csak két paramétert tartalmaznak: a λ állandót és például a test R sugarát, amelynek megadása a megoldásokat egyértelműen meghatározza. Ebből a két mennyiségből csak egyetlen hosszúság dimenziójú mennyiség képezhető: maga az R sugár, továbbá egy energia dimenziójú mennyiség: $1/\lambda^2 R^4$ (a λ állandó dimenziója $\text{cm}^{-2} \text{erg}^{-1/2}$). Ezért a $\mu(r)$ függvénynek nyilvánvalóan

$$\mu(r) = \frac{1}{\lambda^2 R^4} f\left(\frac{r}{R}\right) \quad (107,7)$$

⁴ Könnyen látható, hogy egy elektromosan semleges, elektronokból és atommagokból álló gázra az egyensúlyi feltétel (107,2) alakba írható, amelyben μ az elektronok kémiai potenciálja, m' pedig az egy elektronnra jutó tömeg. Ennek az egyensúlyi feltételnek a levezetése ugyanis (25. §) egy infinitezimálisan kis anyagmennyiségnek egy adott helyről egy másikra való áthelyezésével kapcsolatos. Egy olyan gázban azonban, amely különböző előjelű töltött részecskékből áll, ilyen áthelyezés egy meghatározott mennyiségű semleges anyag (azaz mind elektronok, mind magok) áthelyezését jelenti. A különböző előjelű töltések szétválasztása energetikailag nagyon hátrányos, mivel ekkor igen nagy elektromos terek keletkeznek. Ezért az egyensúlyi feltétel alakja:

$$\mu_{\text{mag}} + Z\mu_{\text{el}} + (m_{\text{mag}} + Zm_{\text{el}})\varphi = 0$$

(egy magra Z elektron jut). Mivel a magok tömege (az elektronok tömegéhez képest) nagyon nagy, a kémiai potenciáljuk μ_{el} -hez viszonyítva nagyon kicsi lesz. Elhanyagolva μ_{mag} -ot, és az egyenletet Z -vel osztva, azt kapjuk, hogy

$$\mu_{\text{el}} + m'\varphi = 0.$$

Úgy, mint a 106. §-ban, a numerikus becslések során most is feltételezzük, hogy m' a nukleon-tömeg kétszerese ($m' = 2m_n$).

alakúnak kell lennie, ahol f a dimenziótlan r/R hányados valamilyen függvénye. Mivel a ρ sűrűség $\mu^{3/2}$ -nel arányos, ezért a sűrűségeloszlás alakja:

$$\rho(r) = \frac{\text{const}}{R^6} F\left(\frac{r}{R}\right).$$

A különböző méretű gömbökhöz tartozó sűrűségeloszlások között tehát hasonlósági összefüggés áll fenn, és a megfelelő pontokban a sűrűség R^6 -nal fordítottan arányos. A gömb átlagos sűrűsége például fordítottan arányos R^6 -nal:

$$\bar{\rho} \propto \frac{1}{R^6}.$$

A test teljes M tömege tehát fordítottan arányos a sugár köbével:

$$M \propto \frac{1}{R^3}.$$

Ezeket az összefüggéseket a következő alakba is írhatjuk:

$$R \propto M^{-1/3}, \quad \bar{\rho} \propto M^2. \quad (107,8)$$

Így tehát az egyensúlyi gömb méretei fordítottan arányosak tömegének a köbgyökével, az átlagos sűrűség pedig a tömeg négyzetével arányos. Ez az utóbbi eredmény alátámasztja azt a korábbi feltételezésünket, hogy a gravitációs erők által összetartott test sűrűsége tömegének növekedésével nő.

Azt a tényt, hogy egy nemrelativisztikus elfajult Fermi-gázból álló, gravitáló gömb a teljes M tömeg bármely értékénél egyensúlyban lehet, a következő kvalitatív megfontolások segítségével is beláthatjuk volna. Ilyen gáz részecskéinek teljes kinetikus energiája $N(N/V)^{2/3}$ -nal [l. (57,6)] vagy ami ugyanaz, $M^{6/3}/R^2$ -tel arányos, a gáz egészének gravitációs energiája pedig negatív, és arányos M^2/R -rel. Két, ilyen típusú kifejezés összegének tetszőleges M -nél lehet minimuma (R függvényében), és a minimumban $R \propto M^{-1/3}$.

Helyettesítsük be (107,7)-et (107,5)-be, és vezessük be a dimenziótlan $\xi = r/R$ változót; így azt kapjuk, hogy az $f(\xi)$ függvény kielégíti az

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{df}{d\xi} \right) = -f^{3/2} \quad (107,9)$$

egyenletet az $f'(0) = 0, f(1) = 0$ határfeltételekkel. Ez az egyenlet analitikus alakban

nem oldható meg, és így numerikusan kell integrálni. Ez a következő értékeket adja:

$$f(0) = 178,2 \quad f'(1) = -132,4.$$

Ezeknek az értékeknek a segítségével könnyen meghatározhatjuk az MR^3 állandó értékét. A (107,1) egyenletet szorozzuk meg $r^2 dr$ -rel, és integráljuk 0-tól R -ig:

$$GM = R^2 \frac{d\varphi}{dr} \Big|_{r=R} = - \frac{R^2}{m'} \frac{d\mu}{dr} \Big|_{r=R} = - \frac{f'(1)}{m' \lambda^2 R^3},$$

amiből

$$MR^3 = 91,9 \frac{\hbar^6}{G^3 m_p^2 m'^5} = 2,2 \cdot 10^{13} \left(\frac{m_p}{m'} \right)^5 \odot \text{km}^3 \quad (107,10)$$

következik, ahol $\odot = 2 \cdot 10^{33}$ g a Nap tömege. Végül könnyen megkaphatjuk a sűrűség középpontban felvett értékének és a $\bar{\rho} = 3M/4\pi R^3$ átlagos sűrűségnek a hányadosát:

$$\frac{\rho(0)}{\bar{\rho}} = - \frac{f^{3/2}(0)}{3f'(1)} = 5,99. \quad (107,11)$$

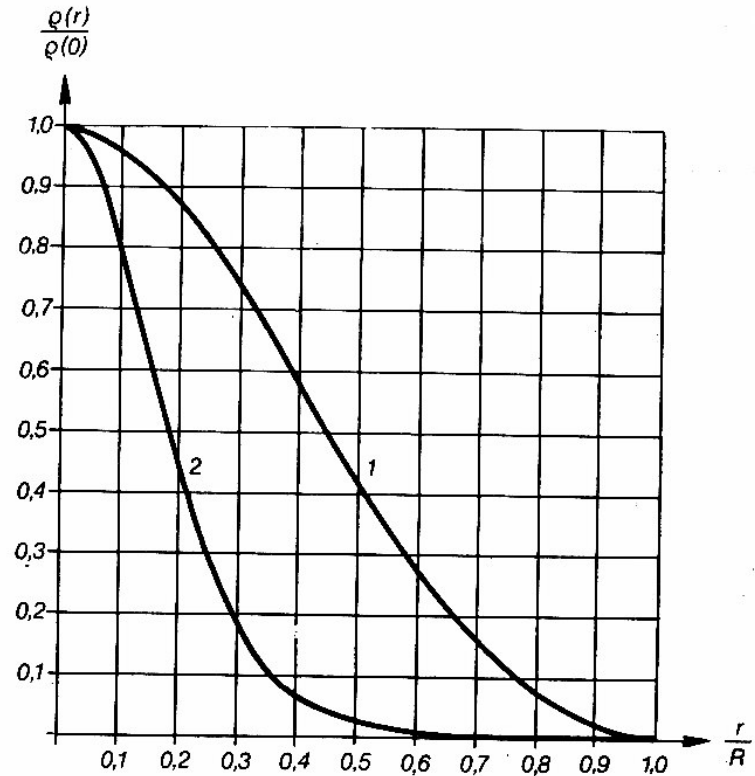
Az 50. ábrán (I görbe) a $\rho(r)/\rho(0)$ arányt ábrázoltuk r/R függvényében.⁵

Most áttérünk egy ultrarelativisztikus elfajult elektrongázból álló gömb egyensúlyának vizsgálatára. Egy ilyen gáz részecskéinek teljes kinetikus energiája $N(N/V)^{1/3}$ -al [l. (61,3)], vagy másként, $M^{4/3}/R$ -rel arányos; a gravitációs energia pedig arányos $-M^2/R$ -rel. Tehát mindkét mennyiség azonos módon függ R -tól, és az összegük is $\text{const} \cdot R^{-1}$ alakú. Ebből következik, hogy a test általában nem lehet egyensúlyban: ha $\text{const} > 0$, akkor kiterjedni igyekszik (addig, amíg a gáz nemrelativisztikussá válik); ha viszont $\text{const} < 0$, akkor a teljes energia csökkenésének az R sugár minden határon túl való csökkenése felel meg, azaz a test végtelenül kicsire zsugorodik össze. Csak a $\text{const} = 0$ speciális esetben lehet a test egyensúlyban, ami semleges egyensúly, tetszőleges R értékekkel.

⁵ Az előző szakaszban láttuk, hogy $\rho \gg Z^2$ g/cm³ sűrűségek esetén az anyag nemrelativisztikus, elfajult elektrongáznak tekinthető. Ha megköveteljük, hogy ez az egyenlőtlenség teljesüljön a vizsgált gömb átlagos sűrűségére, akkor a tömegére az

$$M \gg 5 \cdot 10^{-3} Z \odot$$

feltételt kapjuk. Ezeknek a tömegeknek $< 5 \cdot 10^4 Z^{-1/3}$ km sugarak felelnek meg.



50. ábra

Ezeket a kvalitatív megfontolásokat a pontos számítások természetesen teljes mértékben alátámasztják. A vizsgált relativisztikus gáz kémiai potenciálját a sűrűséggel a következő egyenlet kapcsolja össze [l. (61,2)]:

$$\mu = (3\pi^2)^{1/3} \hbar c \left(\frac{\rho}{m'} \right)^{1/3}. \quad (107,12)$$

A (107,5) egyenlet helyett most azt írjuk, hogy

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mu}{dr} \right) = -\lambda \mu^3, \quad \lambda = \frac{4Gm'^2}{3\pi c^3 \hbar^3}. \quad (107,13)$$

Figyelembe véve, hogy λ most $\text{erg}^{-2}\text{cm}^{-2}$ dimenziójú, azt kapjuk, hogy a kémiai potenciál r függvényében

$$\mu(r) = \frac{1}{R\sqrt{\lambda}} f\left(\frac{r}{R}\right), \quad (107,14)$$

a sűrűségeloszlás pedig

$$\rho(r) = \frac{\text{const}}{R^3} F\left(\frac{r}{R}\right)$$

alakú. Így tehát az átlagos sűrűség most R^3 -nel fordítottan arányos, az $M \propto R^3 \bar{\rho}$ teljes tömeg pedig a méretektől független állandó:

$$\bar{\rho} \propto \frac{1}{R^3}, \quad M = \text{const} \equiv M_0. \quad (107,15)$$

M_0 a tömeg egyetlen lehetséges egyensúlyi értéke; ha $M > M_0$, a test végtelen kicsire zsugorodik össze, ha $M < M_0$, akkor kiterjed.

Az M_0 „kritikus tömeg” pontos kiszámításához numerikusan kell integrálni a (107,14)-ben szereplő $f(\xi)$ függvényre vonatkozó

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{df}{d\xi} \right) = -f^3, \quad f'(0) = 0, \quad f(1) = 0 \quad (107,16)$$

egyenletet. A következő értékeket kapjuk:

$$f(0) = 6,897, \quad f'(1) = -2,018.$$

A teljes tömeg:

$$GM_0 = R^2 \frac{d\varphi}{dr} \Big|_{r=R} = -\frac{f'(1)}{m' \sqrt{\lambda}},$$

amiből

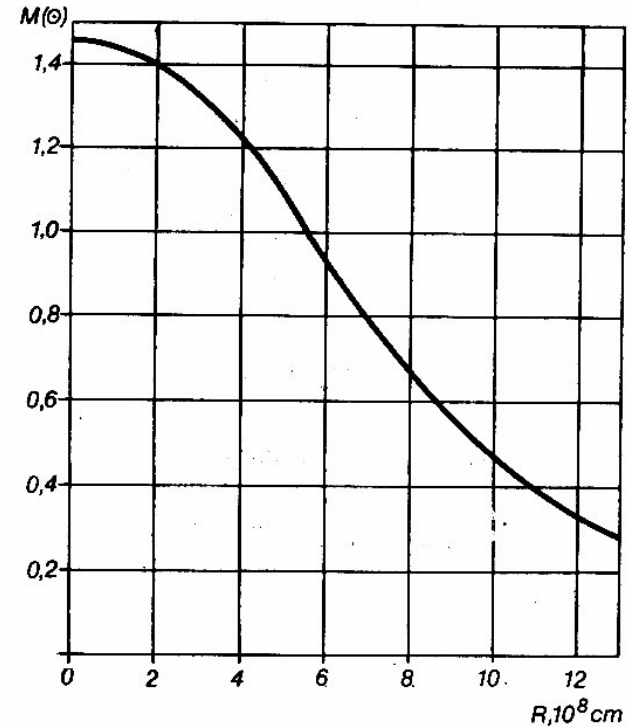
$$M_0 = \frac{3,1}{m'^2} \left(\frac{\hbar c}{G} \right)^{3/2} = 5,8 \left(\frac{m_n}{m'} \right)^3 \odot. \quad (107,17)$$

Az $m' = 2m_n$ helyettesítéssel az $M_0 = 1,45 \odot$ értéket kapjuk. Végül a középponti sűrűségnek és az átlagos sűrűségnek a hányadosa:

$$\frac{\rho(0)}{\bar{\rho}} = -\frac{f^3(0)}{3f'(1)} = 54,2.$$

Az 50. ábrán (2 görbe) az ultrarelativisztikus esetben ábrázoltuk a $\rho(r)/\rho(0)$ hányadost r/R függvényében.⁶

Egyensúlyban levő „hideg”, gömb alakú test tömege és sugara közötti összefüggésre kapott eredményeinket R változásának teljes tartományában leírhatjuk egyetlen görbe segítségével, amelyet az $M = M(R)$ függvény határoz meg. Ha R nagy (és ennek megfelelően a test sűrűsége kicsi), akkor az elektrongázt nemrelativisztikusnak tekinthetjük, és $M(R)$ az $M \propto R^{-3}$ függvénynek megfelelően csökken. Elegendően kis R értékekre viszont a sűrűség olyan nagy, hogy az ultrarelativisztikus eset valósul meg, és az $M(R)$ függvény értéke közelítőleg állandó [M_0 -val egyenlő; pontosabban $M(R) \rightarrow M_0$, ha $R \rightarrow 0$]. Az 51. ábrán az $m' = 2m_n$ esetben kiszámított $M = M(R)$



51. ábra

⁶ Olyan gázállapotú gravitációs gömb egyensúlyának matematikai problémáját, amelynek során P -nek ρ -függését egy lépcsősfüggvény írja le, Emden vizsgálta (*R. Emden*, 1907). A (107,17) tömeghatárérték létezésére és nagyságára vonatkozó fizikai következtetések *Sz. Csandraszekhar* (1931) és *L. D. Landau* (1932) nevéhez fűződnek.

görbét rajzoltuk fel.⁷ Felhívjuk a figyelmet arra, hogy a görbe az $1,45\odot$ értéket csak fokozatosan éri el. Ez azzal kapcsolatos, hogy a test középpontjától távolodva a sűrűség gyorsan csökken; ezért a középpont közelében a gáz már ultrarelativisztikus lehet, mikor a test térfogatának jelentős részében még nemrelativisztikusan viselkedik. Megjegyezzük továbbá, hogy a görbe kezdeti szakaszának (ha R nagyon kicsi) nincs valódi fizikai jelentése. Ha ugyanis a sugár elég kicsi, akkor a sűrűség olyan nagy, hogy az anyagban már magreakciók mennek végbe. Ekkor a nyomás a sűrűség függvényében $\rho^{4/3}$ -nál lassabban növekszik, és ilyen állapotegyenlet esetén semmilyen egyensúly nem lehetséges.⁸

Végül a görbének R túl nagy (vagy M kicsi) értékeinél sincs értelme; ahogy arra már korábban rámutattunk (l. 5. lábjegyzet), az általunk használt állapotegyenlet ebben a tartományban nem alkalmazható. Ezzel kapcsolatban megjegyezzük, hogy a „hideg” testek méreteinek van egy felső határa. A test nagy kiterjedése ugyanis kis tömegnek és kis anyagsűrűségnek felel meg (l. 51. ábra). Elgondolva kis sűrűségekre viszont az anyag általában „atomos” állapotban van, és a bennünket érdeklő alacsony hőmérsékleteken szilárd. Ilyen anyagból álló test méretei tömegének további csökkenésekor nyilvánvalóan csökkennek, és nem nőnek, mint az 51. ábrán. Ekkor a testre jellemző $R = R(M)$ görbének valójában valamilyen M értéknél maximuma van.

A sugár maximális értékének nagyságrendjét könnyen meghatározhatjuk, észrevéve, hogy ez annak a sűrűségnek felel meg, amelynél az elektronok és a magok kölcsönhatása jelentőssé válik, azaz ha

$$\rho \sim \left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2}\right)^3 m' Z^2$$

[l. (106,1)]. Ennek az összefüggésnek és (107,10)-nek a felhasználásával azt kapjuk, hogy

$$R_{\max} \sim \frac{\hbar^2}{G^{1/2} e m_e m' Z^{1/3}} \sim 10^5 \frac{m_n}{m' Z^{1/3}} \text{ km.} \quad (107,18)$$

⁷ A görbe kezdeti szakaszát úgy határozhatjuk meg, hogy a (107,3) egyenletet az elfajult gáz pontos relativisztikus állapotegyenletével (lásd a 61. § 3. feladatát) numerikusan integráljuk.

⁸ Ha a kémiai potenciál a sűrűségnek valamelyik hatványával $\mu \sim \rho^n$ (és ennek megfelelően $P \propto \rho^{n+1}$), akkor a test belső energiája $V\rho^{n+1}$ -nel, vagy másként, M^{n+1}/R^{3n} -nel arányos; a gravitációs energia pedig továbbra is $-M^2/R$ -rel arányos. Könnyen látható, hogy ha $n < 1/3$, akkor két ilyen kifejezés összegének van ugyan szélsőértéke R függvényében, de ez a szélsőérték maximum, nem pedig minimum.

108. §. A testek gravitációs energiája

Egy test gravitációs potenciális energiáját, mint ismeretes, az

$$E_{\text{gr}} = \frac{1}{2} \int \rho \varphi dV \quad (108,1)$$

integrál határozza meg, melyet a test teljes térfogatára kell venni. Nekünk azonban ennek a mennyiségnek egy másik előállításából célszerű kiindulni, melyet a következő módon kaphatunk meg. Képzeld el, hogy a testet a végtelenből „hozott” anyagból fokozatosan „építjük fel”. Egy r sugarú gömbtérfogatban levő anyag tömege legyen $M(r)$. Tételezzük fel, hogy $M(r)$ tömeget valamilyen meghatározott r -rel már „behozunk” a végtelenből. Ekkor további $dM(r)$ tömeg „hozzáadásához” szükséges munka egyenlő ennek a tömegnek (amely egy r sugarú és dr vastagságú gömbhéjon oszlik el) a potenciális energiájával az $M(r)$ tömeg gravitációs terében, vagyis a

$$-\frac{GM(r) dM(r)}{r}$$

mennyiséggel. Ezért egy R sugarú gömb teljes gravitációs energiája:

$$E_{\text{gr}} = -G \int \frac{M(r) dM(r)}{r}. \quad (108,2)$$

A (107,2) egyensúlyi feltételt differenciálva, a

$$v \frac{dP}{dr} + m' \frac{d\varphi}{dr} = 0$$

összefüggést kapjuk [a differenciálást állandó hőmérséklet mellett kell elvégezni, $(\partial\mu/\partial P)_T = v$ az egy részecskére jutó térfogat]. A $-d\varphi/dr$ derivált a középponttól r távolságban levő egységnyi tömegre ható vonzóerő: $-GM(r)/r^2$. A $\rho = m'/v$ sűrűséget bevezetve, kapjuk az

$$\frac{1}{\rho} \frac{dP}{dr} = -\frac{GM(r)}{r^2} \quad (108,3)$$

összefüggést.

Fejezzük ki ebből a $GM(r)/r$ hányadost dP/dr -rel, és írjuk be a $dM(r) = \rho(r) \cdot 4\pi r^2 dr$ összefüggést (108,2)-be. Így

$$E_{\text{gr}} = 4\pi \int_0^R r^3 \frac{dP}{dr} dr.$$

Ezután parciálisan integrálva [és figyelembe véve, hogy a test határán $P(R) = 0$, valamint hogy $r^2 P \rightarrow 0$, ha $r \rightarrow 0$], azt kapjuk, hogy

$$E_{gr} = -12\pi \int_0^R P r^2 dr = -3 \int P dV. \quad (108,4)$$

Így tehát egy egyensúlyban levő test gravitációs energiája nyomásának térfogat szerinti integráljával fejezhető ki.

Alkalmazzuk ezt a képletet az előző szakaszban vizsgált, elfajult Fermi-gázból álló testekre. A számításokat általános alakban fogjuk elvégezni, feltételezve, hogy az anyag kémiai potenciálja a sűrűség valamilyen hatványával arányos:

$$\mu = K \rho^{1/n}. \quad (108,5)$$

Mivel $d\mu = v dP = \frac{m'}{\rho} dP$, a nyomásra a

$$P = \frac{K}{(n+1)m'} \rho^{1+1/n} \quad (108,6)$$

alakot kapjuk.

A $(\mu/m') + \varphi = \text{const}$ egyensúlyi feltételben az egyenlet jobb oldalán álló állandó nem más, mint a potenciál a test határán, ahol μ nullává válik; itt a potenciál értéke $-GM/R$ [$M = M(R)$ a test teljes tömege], és így

$$\varphi = -\frac{\mu}{m'} - \frac{GM}{R}.$$

Helyettesítsük be ezt a kifejezést a gravitációs energiát meghatározó (108,1) integrálba. A (108,5), (108,6) képletek felhasználásával az

$$E_{gr} = -\frac{1}{2m'} \int \mu \rho dV - \frac{GM}{2R} \int \rho dV = -\frac{n+1}{2} \int P dV - \frac{GM^2}{2R}$$

kifejezést kapjuk. Végül az egyenlőség jobb oldalán álló integrált (108,4)-ből E_{gr} -val kifejezve, azt kapjuk, hogy

$$E_{gr} = -\frac{3}{5-n} \frac{GM^2}{R}. \quad (108,7)$$

Így tehát egy test gravitációs energiája egyszerű képlettel kifejezhető teljes tömege és sugara segítségével.

Egy test E belső energiájára is levezethető hasonló összefüggés. Az egy részecskére jutó belső energia: $\mu - Pv$ (nulla hőmérsékleten és entrópiánál), ezért az egységnyi térfogatra jutó energia:

$$\frac{1}{v} (\mu - Pv) = \frac{\rho \mu}{m'} - P = nP$$

[az utolsó egyenlőséget (108,5), (108,6) felhasználásával kaptuk]. Ennek megfelelően az egész test belső energiája:

$$E = n \int P dV = -\frac{n}{3} E_{gr} = \frac{n}{5-n} \frac{GM^2}{R}. \quad (108,8)$$

Végül a test teljes energiája:

$$E_t = E + E_{gr} = -\frac{3-n}{5-n} \frac{GM^2}{R}. \quad (108,9)$$

Nemrelativisztikus elfajult gázra $n = 3/2$, és így⁹

$$E_{gr} = -\frac{6}{7} \frac{GM^2}{R}, \quad E = \frac{3}{7} \frac{GM^2}{R}, \quad E_t = -\frac{3}{7} \frac{GM^2}{R}. \quad (108,10)$$

Az ultrarelativisztikus esetben viszont $n = 3$, úgyhogy

$$E_{gr} = -E = -\frac{3}{2} \frac{GM^2}{R}, \quad E_t = 0. \quad (108,11)$$

Ebben az esetben a teljes energia nulla, összhangban az előző szakasznak egy ilyen test egyensúlyára vonatkozó kvalitatív megfontolásaival.¹⁰

⁹ Megjegyezzük, hogy ebben az esetben $2E = -E_{gr}$, összhangban a mechanikából ismert viriál-tétellel, amelyet olyan részecskerendszerre alkalmazunk, melyben a részecskék kölcsönhatását a Newton-törvény írja le (I. I. 10. §).

¹⁰ A félreértések elkerülése végett emlékeztetünk arra, hogy az E relativisztikus belső energia [a (108,11)-ben fellépő E_t energiával együtt] a részecskék nyugalmi energiáját is magában foglalja (amelyek a P nyomást létrehozzák). Ha viszont E_t -t a test „kötési energiájaként” definiáljuk (a térben szétszórt anyag energiájától számítva), akkor ebből a részecskék nyugalmi energiáját le kell vonni.

109. §. Neutrongömb egyensúlya

Egy nagy tömegű test egyensúlyi állapotainak két lehetséges típusa van. Az egyik az anyag elektron–mag állapota, ahogy ezt a 107. §-ban a numerikus számítások során feltételeztük. A másik az anyag neutronállapotának felel meg, amelyben a protonok már majdnem minden elektront befogtak, és az anyag neutrongáznak tekinthető. Ha a test tömege elég nagy, akkor a második lehetőség termodinamikailag mindig kedvezőbb, mint az első (*W. Baade, F. Zwicky, 1934*). Bár a magok és az elektronok szabad neutronokká való átalakulása jelentős energiavesztéssel jár, ezt a veszteséget azonban elegendően nagy tömegű testnél lényegesen felülmúlja a test méreteinek csökkenése és sűrűségének növekedése következtében felszabaduló gravitációs energia.

Mindenekelőtt vizsgáljuk meg azt a kérdést, hogy az anyag neutronállapota általában milyen feltételek mellett felelhet meg valamilyen termodinamikai egyensúlynak (akár metastabilnak is). Induljunk ki a $\mu + m_n \varphi = \text{const}$ egyensúlyi feltételből, ahol μ a kémiai potenciál (az egy neutronra jutó termodinamikai potenciál), m_n a neutron tömege, φ a gravitációs potenciál.

Mivel a test felületén a nyomás nullával egyenlő, nyilvánvaló, hogy valamilyen külső rétegben az anyag nyomása és sűrűsége nem nagy, tehát az anyag itt elektron–mag állapotban van. Bár egy ilyen „héj” vastagsága összemérhető lehet a belső sűrű neutron „mag” sugarával, a réteg lényegesen kisebb sűrűsége következtében a tömege mégis kicsinek tekinthető a mag tömegéhez képest.¹¹

Hasonlítsuk össze $\mu + m_n \varphi$ értékeit két helyen: a sűrű magban a határfelülete közelében és a héj külső felülete közelében. A gravitációs potenciál ezekben a pontokban közelítőleg $-GM/R$ és $-GM/R'$, ahol R és R' a mag és a héj sugara, M a mag tömege, ami az alkalmazott közelítésben megegyezik a test teljes tömegével. A kémiai potenciált mindkét esetben lényegében a megfelelő részecskék belső energiája (kötési energiája) határozza meg, ami a részecskék termikus energiájához képest nagy. Ezért a két kémiai potenciál különbségét egyszerűen egyenlőnek vehetjük egy semleges atom (azaz a mag és Z elektron) és egy neutron nyugalmi energiájának egységnyi atomsúlyra jutó különbségével; jelöljük ezt a mennyiséget Δ -val. Így tehát $\mu + m_n \varphi$ értékeit a vizsgált pontokban egyenlővé téve,

$$m_n MG \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R'} \right) = \Delta.$$

¹¹ Természetesen a „mag” és a „héj” között nincs semmilyen éles határ, közöttük folytonos az átmenet.

Ebből látható, hogy a neutron mag tömege és sugara bármilyen R' sugár esetén kielégíti a következő egyenlőséget:

$$\frac{m_n MG}{R} > \Delta. \quad (109,1)$$

Másrészt a 107. § eredményeit egy elfajult (nemrelativisztikus) neutrongázból álló gömb alakú testre alkalmazva, azt kapjuk, hogy M -et és R -t az

$$MR^3 = 91,9 \frac{\hbar^6}{G^3 m_n^3} = 3,6 \cdot 10^8 \odot \text{km}^3 \quad (109,2)$$

összefüggés kapcsolja össze [ez a (107,10) képlet, amelyben m_e és m' helyére az m_n neutrontömeget írjuk]. Ha ebből kifejezzük az R sugarat M segítségével, és (109,1)-be helyettesítjük, akkor M -re az

$$M > \sim 0,2 \odot$$

egyenlőtlenséget kapjuk. Az oxigén Δ értékét véve $M > 0,17 \odot$, a vas esetében $M > 0,18 \odot$. Ezeknek a tömegeknek az $R < 26$ km sugarak felelnek meg.¹²

A kapott egyenlőtlenség a tömegnek az alsó határát adja meg, amely alatt a test neutronállapota egyáltalán nem lehet stabil. Ez azonban még nem biztosítja az állapotok teljes stabilitását, amelyek metastabilak is lehetnek. A metastabilitás határát úgy kaphatjuk meg, hogy összehasonlítjuk a neutron- és az elektron–mag állapotok teljes energiáit. Egyrészt ahhoz, hogy az elektron–mag állapotból az M teljes tömeget a neutronállapotba alakítsuk át,

$$\frac{M}{m_n} \Delta$$

energia szükséges a magok kötési energiáinak ellensúlyozására. Másrészt a test összehúzóódása következtében energia szabadul fel; (108,10) szerint ez az energianyereség:

$$\frac{3GM^2}{7} \left(\frac{1}{R_n} - \frac{1}{R_c} \right),$$

ahol R_n a test sugara neutronállapotban, amelyet a (109,2) képlet határoz meg, R_c pedig a sugár az elektron–mag állapotban [melyet (107,10) határoz meg]. Mivel

¹² Hangsúlyozzuk, hogy ennek a szakasznak a numerikus becsléseit, amelyek a test szerkezetére tett egyszerű feltevéseken alapulnak, csillagászati szempontból nem szabad túlságosan szó szerint értelmezni.

$R_e \gg R_n$, az $1/R_e$ mennyiséget elhanyagolhatjuk, és azt kapjuk, hogy a test neutronállapotának teljes stabilitását a következő feltétel biztosítja (R_n -ből az indexet elhagyjuk):

$$\frac{3GMm_n}{7R} > \Delta. \quad (109,3)$$

Ezt a feltételt (109,1)-gyel összehasonlítva és (109,2)-t figyelembe véve, láthatjuk, hogy a tömegnek a (109,3) egyenlőtlenségből meghatározható alsó határa $(7/3)^{3/4} = 1,89$ -szer nagyobb a (109,2)-ből adódó értéknél. Numerikusan tehát a neutronállapot metastabilitási határa az

$$M \approx \frac{1}{3} \odot$$

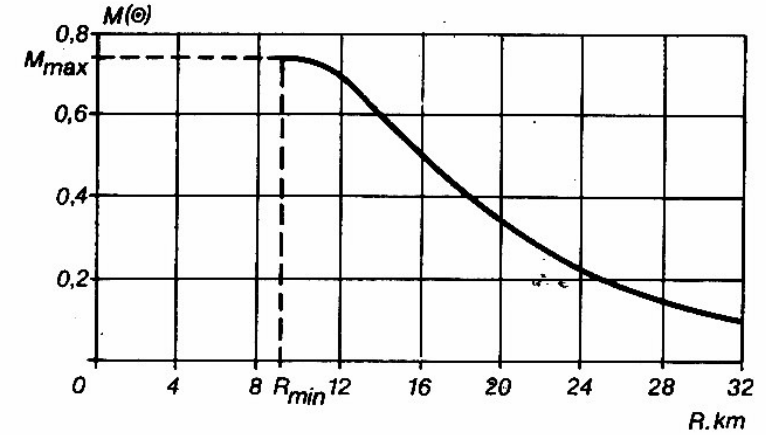
tömegnél (és az $R \approx 22$ km sugárnál) van.¹³

Térjünk most át a tömeg felső határának (amelynél a neutronokból álló test még egyensúlyban lehet) vizsgálatára. Ha a 107.§ eredményeit alkalmazzuk [a (107,17) képletet, m' helyett m_n -et véve], akkor azt kapnánk, hogy ez a határérték $6\odot$. Valójában azonban ezek az eredmények az adott esetben nem alkalmazhatók. A relativisztikus neutrongázban ugyanis a részecskék kinetikus energiájának nagyságrendje akkora (vagy nagyobb), mint a nyugalmi energiáé és a $\varphi \sim c^2$ gravitációs potenciálé.¹⁴ Ebben az esetben a tömegvonzás newtoni elmélete már nem alkalmazható, és a számításokat az általános relativitáselmélet alapján kell elvégezni. Ekkor, mint később látni fogjuk, az ultrarelativisztikus eset sohasem valósul meg; ezért a számításokat az elfajult Fermi-gáz egzakt állapotegyenlete segítségével végezhetjük el (lásd a 61.§ 3. feladatát).

A gömbszimmetrikus sztatikus gravitációs tér egyenleteinek numerikus integrálása a következő eredményre vezet.¹⁵

Az egyensúlyban levő neutrongömb tömegének határértéke mindössze $M_{\max} = 0,76\odot$, és a tömeg már egy véges ($R_{\min} = 9,4$ km-rel egyenlő) sugárnál eléri ezt az értéket. Az 52. ábrán a kapott $M(R)$ függvényt ábrázoltuk. Nagyobb tömegű vagy kisebb sugarú stabil neutrongömbök tehát nem létezhetnek. Felhívjuk a figyelmet arra, hogy itt az M tömeg az $M = Nm_n$ szorzatot értjük, ahol N a gömbben levő részecskék (neutronok) teljes száma. Ez a mennyiség nem egyezik meg a test

M_{gr} gravitációs tömegével, amely a testet körülvevő térben a test által létrehozott gravitációs teret határozza meg. A „gravitációs tömegdefektus” következtében stabil állapotokban M_{gr} mindig kisebb M -nél (például, ha $R = R_{\min}$, $M_{\text{gr}} = 0,95 M$).¹⁶



52. ábra

Felmerül a kérdés, hogyan viselkedik egy M_{\max} -nál nagyobb tömegű, gömb alakú test. Az eleve nyilvánvaló, hogy egy ilyen test végtelenül kicsire igyekszik összehúzódni. Az ilyen gravitációs kollapszus tulajdonságait ennek a sorozatnak egy másik kötetében ismertettük (I. II. 102–104. §).

Megjegyezzük, hogy a vizsgált gömb alakú testben $M > M_{\max}$ esetén elkerülhetetlenül lezajló gravitációs kollapszus elvi lehetősége valójában kisebb tömegek esetén is fennáll. „Kollabált” állapot bármilyen tömegnél létezik, de ha $M < M_{\max}$, akkor ezt a sztatikus egyensúlyi állapottól nagyon magas potenciálját választja el.¹⁷

¹⁶ Az $R = R_{\min}$ pont az 52. ábrán valójában az $M = M(R)$ görbe maximumpontja. A maximumon túl ez a görbe egy megcsavart spirál alakjában folytatódik, aszimptotikusan közeledve a meghatározott középponthoz. Az egész görbe mentén monoton növekedő paraméter a sűrűségnek a gömb középpontjában felvett értéke, amely a spirál végpontjának megfelelő gömbnél végtelenhez tart (N. A. Dmitrijev, Sz. A. Holin, 1963). Az $R < R_{\min}$ tartományban fekvő görbeszakasz azonban nem felel meg a gömb valamilyen stabil állapotának.

Az elvégzett vizsgálatok ismertetését lásd N. A. Dmitrijev, Sz. A. Holin: A kozmológia kérdései, 9. köt. 1963; B. K. Harrison, K. S. Thorn, M. Vacano, J. A. Wheeler: A gravitáció elmélete és a gravitációs kollapszus, „Mir” 1967, oroszul; (University of Chicago Press, 1965).

¹⁷ Lásd J. B. Zeldovics, ZSETF 42, 641 (1962).

¹³ A test átlagos sűrűsége ekkor $1,4 \cdot 10^{13}$ g/cm³, és így a neutrongáz még valóban nemrelativisztikusnak tekinthető, és az általunk használt képletek még jogosan alkalmazhatók.

¹⁴ Egy relativisztikus elektrongázban a részecskék kinetikus energiája összemérhető ugyan az elektronok nyugalmi energiájával, de még mindig kicsi a magok nyugalmi energiájához képest, amelyek az anyag tömegének túlnyomó részét alkotják.

¹⁵ A részletes számítások az eredeti hivatkozásban találhatók: J. R. Oppenheimer, G. M. Volkoff, Phys. Rev. 55, 374 (1939).

INGADOZÁSI JELENSÉGEK

110. §. A Gauss-eloszlás

Már többször hangsúlyoztuk, hogy az egyensúlyban levő makroszkopikus testet jellemző fizikai mennyiségek gyakorlatilag mindig nagy pontossággal megegyeznek az átlagértékükkel. Az átlagértékektől való eltérések bármilyen kicsik is, mégis léteznek (a mennyiségek, ahogy mondani szokás, *ingadoznak* vagy *fluktuálnak*), és felmerül a kérdés, hogy milyen ezeknek az eltéréseknek a valószínűségeloszlása.

Tekintsünk valamilyen zárt rendszert, és legyen x a rendszer egészét vagy annak egy részét jellemző fizikai mennyiség (az első esetben ez a mennyiség természetesen nem lehet olyan, amely egy zárt rendszerre szigorúan állandó marad, mint például a rendszer energiája). A továbbiakban célszerű feltételezni, hogy az \bar{x} átlagértéket már levontuk x -ből, így ezután mindenhol feltételezzük, hogy $\bar{x} = 0$.

A 7. § megfontolásai azt mutatták, hogy ha a rendszer entrópiáját formálisan az alrendszer pontos energiaértékei függvényének tekintjük, akkor az e^S függvény megadja ezen energiaértékek valószínűségeloszlását [l. (7,17) képlet]. Könnyen belátható azonban, hogy az említett megfontolásokban az energiának semmilyen speciális tulajdonságát nem használtuk fel. Ezért hasonló megfontolások alapján mondhatjuk: annak a valószínűsége, hogy az x mennyiség értéke x és $x+dx$ között fekszik $e^{S(x)}$ -szel arányos, ahol $S(x)$ az entrópia, amelyet formálisan x meghatározott értékei függvényének tekintünk. Ezt a valószínűséget $w(x)dx$ -szel jelölve, azt kapjuk, hogy¹

$$w(x) = \text{const} \cdot e^{S(x)}. \quad (110,1)$$

Mielőtt hozzáfognánk e képlet vizsgálatához, nézzük meg alkalmazhatóságának feltételeit. A (110,1) összefüggés levezetésekor alkalmazott megfontolásokban burkoltan feltételeztük, hogy az x mennyiség klasszikusan viselkedik.² Ezért meg kell

¹ Ezt az összefüggést a fluktuációk vizsgálatára először *A. Einstein* alkalmazta (1907).

találnunk azokat a feltételeket, melyek biztosítják a kvantumhatások elhanyagolhatóságát.

A kvantummechanikából tudjuk, hogy az energia és valamely x mennyiség határozatlansága között a következő összefüggés áll fenn:

$$\Delta E \Delta x \sim \hbar \dot{x},$$

ahol \dot{x} az x mennyiség változásának klasszikus sebessége (l. III. 16. §).

Legyen τ a nemegyensúlyi értékű x mennyiség változásának sebességét jellemző idő;³ ekkor $\dot{x} \sim x/\tau$, és így

$$\Delta E \Delta x \sim \frac{\hbar x}{\tau}.$$

Világos, hogy az x mennyiség meghatározott értékéről csak akkor beszélünk, ha a határozatlansága kicsi: $\Delta x \ll x$, amiből

$$\Delta E \gg \frac{\hbar}{\tau}$$

következik. Az energia kvantummechanikai határozatlanságának tehát \hbar/τ -hoz képest nagyra kell lennie. Ekkor a rendszer entrópiájának határozatlansága:

$$\Delta S \gg \frac{\hbar}{\tau T}.$$

A (110,1) képletnek nyilvánvalóan csak akkor van értelme, ha az entrópia bizonytalansága 1 -hez képest kicsi:

$$T \gg \frac{\hbar}{\tau}, \quad \tau \gg \frac{\hbar}{T}. \quad (110,2)$$

Ez egyúttal a keresett feltétel is. Ha a hőmérséklet túl alacsony vagy ha az x mennyiség változása túl gyors (τ túl kicsi), akkor az ingadozások termodinamikailag nem vizsgálhatók, és a tisztán kvantummechanikai ingadozások kerülnek előtérbe.

² Ez természetesen nem jelenti azt, hogy az egész rendszer klasszikus. A rendszerhez tartozó más mennyiségek (x -en kívül) lehetnek kvantumozott természetűek.

³ A τ idő nem egyezhet meg az x mennyiség szerinti egyensúly kialakulásának relaxációs idejével, hanem kisebb annál, ha az x mennyiség \bar{x} -hoz úgy közeledik, hogy közben rezgéseket végez. Így, ha a nyomás megváltozásáról beszélünk egy a test ($\sim a$ lineáris méretekkel rendelkező) kis tartományában, akkor τ a $\lambda \sim a$ hullámhosszúságú hangrezgések periódusának nagyságrendjébe esik, azaz $\tau \sim a/c$, ahol c a hangsebesség.

Térjünk vissza a (110,1) képlethez. Az S entrópiának az $x = \bar{x} = 0$ esetben maximuma van. Ezért

$$\left. \frac{\partial S}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right|_{x=0} < 0.$$

Fluktuációknál az x mennyiség nagyon kicsi. $S(x)$ -et x hatványai szerint másodrendig sorba fejtvé,

$$S(x) = S(0) - \frac{\beta}{2} x^2 \quad (110,3)$$

adódik, ahol β pozitív állandó. Ezt (110,1)-be helyettesítve, azt kapjuk, hogy a valószínűségeloszlás a következő alakú:

$$w(x) dx = A e^{-\frac{\beta}{2} x^2} dx.$$

Az A normálási állandót az $\int w(x) dx = 1$ feltétel határozza meg. Bár $w(x)$ kifejezése csak kis x -ekre vonatkozik, az integrálási tartományt az összes x értékre kiterjeszhetjük $-\infty$ -tól $+\infty$ -ig, mivel $|x|$ növekedésével az integrandus gyorsan csökken.

Az integrálást elvégezve kapjuk, hogy $A = \sqrt{\beta/2\pi}$.

Így tehát az x fluktuáció különböző értékeinek valószínűségeloszlását a következő képlet határozza meg:

$$w(x) dx = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} e^{-\frac{\beta}{2} x^2} dx. \quad (110,4)$$

Az ilyen alakú eloszlást *Gauss-eloszlásnak* nevezzük. A görbének az $x = 0$ pontban maximuma van, $|x|$ növekedésével gyorsan csökken, mindkét oldalon szimmetrikusan.

A fluktuáció négyzetének átlaga:

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 w(x) dx = \frac{1}{\beta}. \quad (110,5)$$

Ezért a Gauss-eloszlást a

$$w(x) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle x^2 \rangle}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\langle x^2 \rangle}\right) dx \quad (110,6)$$

alakba írhatjuk. $w(x)$ maximuma annál élesebb, minél kisebb $\langle x^2 \rangle$, ahogy azt el is várjuk.

Megjegyezzük, hogy $\langle x^2 \rangle$ ismeretében tetszőleges $\varphi(x)$ függvény négyzetének átlagát meghatározhatjuk. Mivel x kicsi,⁴ ezért

$$\langle (\Delta\varphi)^2 \rangle = \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0}^2 \langle x^2 \rangle. \quad (110,7)$$

111. §. Gauss-eloszlás több mennyiség esetén

Az előző szakaszban azt vizsgáltuk, hogy egy meghatározott termodinamikai mennyiség milyen valószínűséggel tér el az átlagértékétől, miközben a többi mennyiség értékét figyelmen kívül hagytuk, azaz úgy vettük, hogy ezek értéke tetszőleges.⁵ Hasonló módon meghatározhatjuk több termodinamikai mennyiség átlagértékeiktől való egyidejű eltéréseinek a valószínűségét; ezeket az eltéréseket x_1, x_2, \dots, x_n jelöli.

Vezessük be az $S(x_1, \dots, x_n)$ entrópiát mint a vizsgált mennyiségek függvényét, és a valószínűségeloszlást írjuk a $w dx_1 \dots dx_n$ alakba, ahol w -t (110,1) határozza meg. Fejtsük sorba az S függvényt az x_i változók hatványai szerint; másodrendben az $S - S_0$ különbség az

$$S - S_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^n \beta_{ik} x_i x_k$$

negatív definit kvadratikus alakkal egyenlő (nyilvánvaló, hogy $\beta_{ik} = \beta_{ki}$). Ebben a szakaszban ezután elhagyjuk az összegezés jelét, és a kétszer ismétlődő indexek szerint mindenhol összegezzünk (az összes értékre 1-től n -ig). Így tehát

$$S - S_0 = -\frac{1}{2} \beta_{ik} x_i x_k. \quad (111,1)$$

Ezt a kifejezést (110,1)-be helyettesítve, a keresett valószínűségeloszlást a következő alakban kapjuk:

$$w = A \exp\left(-\frac{1}{2} \beta_{ik} x_i x_k\right). \quad (111,2)$$

⁴ Természetesen feltételezve, hogy a $\varphi(x)$ függvény keveset változik az $x \sim \langle x^2 \rangle^{1/2}$ értékek tartományában, és ha $x = 0$, akkor a $d\varphi/dx$ derivált nullától különböző.

⁵ Ez azt jelenti, hogy a 110. §-ban felhasznált $S(x)$ függvény a legnagyobb értéknek felel meg, amelyet az entrópia egy adott, nemegyensúlyi x értéknél felvehet.

Az \mathcal{A} normálási állandót az $\int w dx_1 \dots dx_n = 1$ feltétel határozza meg, amelyben minden x_i szerinti integrálás a $-\infty$ és $+\infty$ határok között végezhető el (ugyanabból az okból, mint a 110. §-ban). Az integrál a következő módon számítható ki. Végezzük el az x_i mennyiségek

$$x_i = a_{ik} x'_k \quad (111,3)$$

lineáris transzformációját, amely a $\beta_{ik} x_i x_k$ kvadratikus alakot $x'_i{}^2$ -ek összegévé alakítja át. A

$$\beta_{ik} x_i x_k = x'_i{}^2 \equiv x'_i x'_k \delta_{ik}$$

egyenlőség akkor áll fenn, ha a transzformáció együtthatói kielégítik a

$$\beta_{ik} a_{il} a_{km} = \delta_{lm} \quad (111,4)$$

összefüggéseket. Az egyenlet bal oldalán álló mennyiségek mátrixának determinánsa a $\beta = |\beta_{ik}|$ determináns és két $a = |a_{ik}|$ determináns szorzatával egyenlő. Mivel a $|\delta_{ik}|$ determináns értéke 1, ezért a felírt összefüggésből következik, hogy

$$\beta a^2 = 1. \quad (111,5)$$

A (111,3) lineáris transzformáció Jacobi-determinánsa állandó, és az a determinánssal egyenlő. Ezért a transzformáció elvégzése után a normálási integrál n darab azonos integrál szorzata lesz, (111,5) figyelembevételével pedig

$$Aa \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{2} x'^2\right) dx' \right]^n = \frac{A}{\sqrt{\beta}} (2\pi)^{n/2} = 1.$$

Végül tehát több mennyiség esetén a Gauss-eloszlásra a következő alakot kapjuk:

$$w = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \beta_{ik} x_i x_k\right). \quad (111,6)$$

Vezessük be az x_i mennyiségek *termodinamikai konjugáltjait*⁶ az

$$X_i = -\frac{\partial S}{\partial x_i} = \beta_{ik} x_k \quad (111,7)$$

⁶ Megjegyezzük, hogy a (111,7) lineáris összefüggés esetén ez kölcsönös tulajdonság; ha ugyanazt az S függvényt az X_i mennyiségekkel fejezzük ki, akkor

$$x_i = -\frac{\partial S}{\partial X_i}. \quad (111,7a)$$

Valóban, (111,7)-et felhasználva:

$$dS = -X_i dx_i = -\beta_{ik} x_i dx_k = -x_i d(\beta_{ik} x_k) = -x_i dx_i.$$

definícióval, és határozzuk meg az $x_i X_k$ szorzat átlagértékét:

$$\langle x_i X_k \rangle = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \int \dots \int x_i \beta_{kl} x_l \exp\left(-\frac{1}{2} \beta_{ik} x_i x_k\right) dx_1 \dots dx_n.$$

z integrál kiszámításakor tételezzük fel, hogy az \bar{x}_i átlagérték most nem nullával, hanem egy véges x_{i0} mennyiséggel egyenlő. Ekkor (111,6)-ba x_i helyett az $x_i - x_{i0}$ különbséget kell beírunk, és az átlagérték definíciója szerint az

$$\bar{x}_i = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \int \dots \int x_i \exp\left[-\frac{1}{2} \beta_{ik} (x_i - x_{i0}) (x_k - x_{k0})\right] dx_1 \dots dx_n = x_{i0}$$

összefüggést kapjuk.

Differenciáljuk az egyenlet mindkét oldalát x_{k0} szerint, majd újból tételezzük fel, hogy az összes x_{i0} nulla; így a jobb oldalon δ_{ik} , a bal oldalon pedig éppen a keresett integrál adódik.

Így tehát

$$\langle x_i X_k \rangle = \delta_{ik}. \quad (111,8)$$

Ebbe (111,7)-et behelyettesítve, azt kapjuk, hogy $\beta_{kl} \langle x_i x_l \rangle = \delta_{ik}$, amiből

$$\langle x_i x_k \rangle = \beta_{ik}^{-1} \quad (111,9)$$

következik, ahol β_{ik}^{-1} a $[\beta_{ik}]$ mátrix inverzének megfelelő eleme.

Végül határozzuk meg az $\langle X_i X_k \rangle$ átlagot. (111,7) és (111,8) szerint: $\langle X_i X_k \rangle = \beta_{il} \langle x_l X_k \rangle = \beta_{il} \delta_{lk}$, azaz

$$\langle X_i X_k \rangle = \beta_{ik}. \quad (111,10)$$

Könnyen meghatározhatjuk egy tetszőleges $\varphi(x_1, \dots, x_n)$ függvény fluktuációja négyzetének átlagát is. Mivel az átlagértéktől való eltérések kicsik, ezért $\Delta\varphi = (\partial\varphi/\partial x_i) \Delta x_i$, ahol $\partial\varphi/\partial x_i$ a deriváltak $x_1 = x_2 = \dots = 0$ helyén vett értékét jelöli. Ezt felhasználva:

$$\langle (\Delta\varphi)^2 \rangle = \frac{\partial\varphi}{\partial x_i} \frac{\partial\varphi}{\partial x_k} \langle x_i x_k \rangle = \frac{\partial\varphi}{\partial x_i} \frac{\partial\varphi}{\partial x_k} \beta_{ik}^{-1}. \quad (111,11)$$

Ha valamilyen két mennyiség (mondjuk x_1 és x_2) fluktuációi statisztikusan függetlenek, akkor az $\langle x_1 x_2 \rangle$ átlagérték az \bar{x}_1 és \bar{x}_2 átlagértékek szorzata. Mivel az utóbbiak nullával egyenlők, $\langle x_1 x_2 \rangle$ is nulla, ami (111,9) szerint azt jelenti, hogy $\beta_{12}^{-1} = 0$. Könnyen belátható, hogy a valószínűségek Gauss-eloszlása esetén a fordított állí-

tás is igaz: ha $\langle x_1 x_2 \rangle = 0$ (azaz $\beta_{12}^{-1} = 0$), akkor az x_1 és az x_2 mennyiségek fluktuációi statisztikusan függetlenek.

Valóban, az x_1 és x_2 mennyiségek w_{12} valószínűségeloszlását úgy kaphatjuk meg, hogy a (111,6) eloszlást az összes többi x_i szerint integráljuk; az így kapott kifejezés

$$w_{12} = \text{const} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2} \beta'_{11} x_1^2 - \beta'_{12} x_1 x_2 - \frac{1}{2} \beta'_{22} x_2^2 \right\}$$

alakú (amelyben a β'_{ik} és a megfelelő β_{ik} együtthatók általában különbözőek). A (111,9) képletet erre az eloszlásra alkalmazva, azt kapjuk, hogy $\langle x_1 x_2 \rangle = \beta_{12}^{-1}$. Ha $\langle x_1 x_2 \rangle = 0$, akkor $\beta_{12}^{-1} = 0$. Azonban, ha egy másodrendű mátrix inverz mátrixának β_{12}^{-1} eleme nullával egyenlő, akkor az eredeti mátrix β'_{12} eleme is eltűnik.⁷ Ezért w_{12} az x_1 és az x_2 mennyiségek két, független Gauss-eloszlásának szorzatára bomlik, ami egyúttal azt is jelenti, hogy ezek a mennyiségek statisztikusan függetlenek.

Feladat

Határozzuk meg az $\langle \exp(\alpha_i x_i) \rangle$ átlagértéket, ahol α_i -k állandók, x_i -k pedig fluktuáló mennyiségek, amelyek eloszlása (111,2) alakú.

Megoldás. Az

$$\langle \exp(\alpha_i x_i) \rangle = A \int \exp \left(\alpha_i x_i - \frac{1}{2} \beta_{ik} x_i x_k \right) dx_1 \dots dx_n$$

integrált kell kiszámítanunk. A (111,3) transzformáció az integrandus kitevőjét az

$$\alpha_i x_i - \frac{1}{2} \beta_{ik} x_i x_k = \alpha_i a_{ik} x'_k - \frac{1}{2} x'_k{}^2 = -\frac{1}{2} (x'_k - \alpha_i a_{ik})^2 + \frac{1}{2} \alpha_i a_{ik} \alpha_i a_{ik}$$

alakba viszi át. Az integrálás eredménye ezután

$$\langle \exp(\alpha_i x_i) \rangle = \exp \left(\frac{1}{2} \alpha_i \alpha_i a_{ik} a_{ik} \right).$$

A (111,4) képlet értelmében $a_{ik} = \alpha_{im}^{-1} \beta_{mi}^{-1}$, és így $\alpha_i a_{ik} = \beta_{ii}^{-1}$. Végül tehát (111,9) figyelembevételével

$$\langle \exp(\alpha_i x_i) \rangle = \exp \left\{ \frac{1}{2} \alpha_i \alpha_i \langle x_i x_i \rangle \right\}.$$

112. §. Az alapvető termodinamikai mennyiségek fluktuációi

Számítsuk ki most egy test valamely elkülönített kis részére vonatkozó alapvető termodinamikai mennyiségek fluktuációi négyzetének átlagát. Ennek a kis résznek még természetesen elegendően sok részecskét kell tartalmaznia. Nagyon alacsony hőmérsékleten azonban ez a feltétel gyengébb lehet, mint (110,2), ami a kvantumfluktuációk hiányát biztosítja; ebben az esetben a test vizsgált részének legkisebb megengedhető méreteit az utóbbi feltétel határozza meg.⁸ A félreértések elkerülése végett hangsúlyozzuk: a kvantummechanikai fluktuációk jelentőségének kérdése nincs kapcsolatban azzal a problémával, hogy a kvantumhatások milyen mértékben befolyásolják az anyag termodinamikai tulajdonságait (az állapotegyenletét). A fluktuációk akkor is lehetnek klasszikusak, amikor a test állapotegyenletét kvantummechanikai összefüggések határozzák meg.

Az olyan mennyiségeknél, mint az energia, térfogat stb., melyeknek a termodinamikai jelentés mellett tisztán mechanikai értelmük is van, a fluktuációk fogalma magától értetődő. További magyarázatot igényel azonban a fluktuáció fogalma az olyan mennyiségek esetében, mint az entrópia és a hőmérséklet, amelyek definícióiban lényeges, hogy a testet véges időtartamon keresztül vizsgáljuk. Legyen például $S(E, V)$ a test egyensúlyi entrópiája, (átlagos) energiájának és térfogatának függvényében. Az entrópia fluktuációin az $S(E, V)$ függvény megváltozását értjük, amelyet formálisan az energia és a térfogat pontos (fluktuáló) értékei függvényének tekintünk.

Ahogy az előző szakaszban láttuk, a fluktuációk w valószínűsége $\exp S_i$ -vel arányos, ahol S_i egy zárt rendszernek, azaz a test egészének a teljes entrópiája. Ezt a

$$w \propto \exp \Delta S_i$$

alakba is írhatjuk, ahol ΔS_i az entrópia megváltozása a fluktuáció során. A (20,8) képlet szerint $\Delta S_i = -R_{\min}/T_0$, ahol R_{\min} a test adott kis része (amelynek szempontjából a test többi része egy közegnek tekinthető) termodinamikai mennyiségeinek megfordítható módon való adott megváltoztatásához szükséges minimális munka. Így tehát

$$w \propto \exp \left(-\frac{R_{\min}}{T_0} \right). \quad (112,1)$$

⁷ Másodrendű mátrix esetében $\beta_{12}^{-1} = \beta_{12} / (\beta_{12}^2 - \beta_{11}\beta_{22})$.

⁸ Így a nyomás ingadozásainál a $\tau \gg \hbar/T$ feltételből $\tau \sim a/c$ felhasználásával (l. 3. lábjegyzet) azt kapjuk, hogy $a \gg \hbar c/T$.

Helyettesítsük be ide az R_{\min} munkát

$$R_{\min} = \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V$$

kifejezését, ahol ΔE , ΔS , ΔV a fluktuáció során a test adott kis része energiájának, entrópiájának és térfogatának a megváltozása, T_0 és P_0 pedig a közeg hőmérséklete, ill. nyomása, azaz a test hőmérsékletének, ill. nyomásának egyensúlyi átlagértéke. A továbbiakban a fluktuációk együtthatóiban elhagyjuk a nulla indexet; ezeken mindenhol a megfelelő egyensúlyi értéket értjük. Így a

$$w \propto \exp \left(-\frac{\Delta E - T \Delta S + P \Delta V}{T} \right) \quad (112,2)$$

alakot kapjuk. Megjegyezzük, hogy ez a képlet ilyen alakban kis és nagy fluktuációkra egyaránt alkalmazható; nagy fluktuációkon itt olyan ingadozásokat értünk, amelyekben például ΔE összemérhető a test adott kis részének energiájával, de a test egészének energiájához képest természetesen továbbra is kicsi. Kis fluktuációkra (amilyenek a fluktuációk általában) a (112,2) képlet a következőket jelenti.

ΔE -t sorba fejtvé (1. 21. §), azt kapjuk, hogy

$$\Delta E - T \Delta S + P \Delta V = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} (\Delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} (\Delta V)^2 \right].$$

Amint arról könnyen meggyőződhetünk, ezt a kifejezést az alábbi alakba írhatjuk:

$$\frac{1}{2} \left[\Delta S \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V + \Delta V \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \right] = \frac{1}{2} (\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V).$$

Így a fluktuáció (112,2) valószínűségére a

$$w \propto \exp \left(\frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2T} \right) \quad (112,3)$$

alakot kapjuk.

Ebből az általános képletből meghatározhatjuk különböző termodinamikai mennyiségek fluktuációit. Válasszuk először független változónak V -t és T -t. Ekkor

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \Delta V = \frac{C_V}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta V,$$

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V$$

[1. (16,3)]. Ezeket a kifejezéseket a (112,3) képletbe helyettesítve, a $\Delta V \Delta T$ -s tagok kiesnek, és így

$$w \propto \exp \left\{ -\frac{C_V}{2T^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2 \right\}. \quad (112,4)$$

Ez a kifejezés két tényezőre bontható, amelyek csak ΔT -től vagy ΔV -től függenek. Más szóval, a hőmérséklet és a térfogat fluktuációi statisztikusan függetlenek, és ezért

$$\langle \Delta T \Delta V \rangle = 0. \quad (112,5)$$

A (112,4) képlet tényezőit egyenként összehasonlítva a Gauss-eloszlás (110,6) általános alakjával, a hőmérséklet és a térfogat fluktuációi négyzetének átlagára a következő kifejezéseket kapjuk:⁹

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{T^2}{C_V}, \quad (112,6)$$

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = -T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (112,7)$$

A $C_V > 0$ és a $(\partial P / \partial V)_T < 0$ termodinamikai egyenlőtlenségek biztosítják, hogy ezek a mennyiségek pozitívak.

Válasszuk most (112,3)-ban független változónak P -t és S -et. Ekkor

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \Delta S,$$

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \Delta P = \frac{T}{C_P} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \Delta P.$$

De a $dW = TdS + VdP$ egyenlőség szerint:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \frac{\partial^2 W}{\partial P \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S,$$

és ezért

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \Delta S.$$

⁹ Ha T hőmérsékletet fokokban mérjük, akkor $\langle (\Delta T)^2 \rangle = kT^2/C_V$.

ΔV -t és ΔT -t (112,3)-ba helyettesítve, azt kapjuk, hogy

$$w \propto \exp \left\{ \frac{1}{2T} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S (\Delta P)^2 - \frac{1}{2C_p} (\Delta S)^2 \right\}. \quad (112,8)$$

Miként (112,4), ez a kifejezés is tényezőkre bontható, amelyek csak ΔP -től, ill. ΔS -től függenek. Ez azt jelenti, hogy az entrópia és a nyomás fluktuációi statisztikusan függetlenek,¹⁰ s ezért

$$\langle \Delta S \Delta P \rangle = 0. \quad (112,9)$$

Az entrópia és a nyomás fluktuációja négyzetének átlaga:

$$\langle (\Delta S)^2 \rangle = C_p, \quad (112,10)$$

$$\langle (\Delta P)^2 \rangle = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S. \quad (112,11)$$

A kapott képletekből látható, hogy az additív termodinamikai mennyiségek – a térfogat és az entrópia – fluktuációi négyzetének átlaga arányos a test azon részének a méretével (térfogatával), amelyre ezek a mennyiségek vonatkoznak. A fenti mennyiségek fluktuációinak négyzetes átlaga tehát egyenesen, relatív fluktuációik pedig fordítottan arányosak a térfogat négyzetgyökével; ez összhangban van a 2. § általános állításaival [l. a (2,5) képletet]. Az olyan mennyiségek esetén viszont, mint a hőmérséklet és a nyomás, a fluktuációk négyzetes átlagai magával a térfogattal arányosak fordítottan.

A (112,7) képlet megadja a test egy meghatározott, N számú részecskét tartalmazó térfogatrészének fluktuációját. Az egyenlet mindkét oldalát N^2 -tel osztva, az egy részecskére jutó térfogat fluktuációját kapjuk:

$$\left\langle \left(\Delta \frac{V}{N} \right)^2 \right\rangle = -\frac{T}{N^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (112,12)$$

Ez a mennyiség nyilvánvalóan nem függhet attól, hogy a fluktuációt állandó térfogat vagy állandó részecskeszám mellett vizsgáljuk. Ezért (112,12)-ből meghatározhatjuk a test térfogatának meghatározott részében levő részecskék számának fluktuációját.

¹⁰ A T , V és S , P mennyiségpárok statisztikus függetlensége a következő megfontolások alapján előre látható. Ha x_i -nek (a 111. § képleteiben) az $x_1 = \Delta S$, $x_2 = \Delta V$ mennyiségeket választjuk, akkor az ezeknek megfelelő X_i mennyiségek (l. 22. §): $X_1 = \Delta T/T$, $X_2 = -\Delta P/T$. De $\langle x_i x_k \rangle = 0$, ha $i \neq k$ [a (111,8) általános összefüggés szerint], ahonnan közvetlenül következik (112,5) és (112,9).

Mivel ebben az esetben V adott, ezért

$$\Delta \frac{V}{N} = V \Delta \frac{1}{N} = -\frac{V}{N^2} \Delta N.$$

Ezt (112,12)-be helyettesítve, azt kapjuk, hogy

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = -\frac{TN^2}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T. \quad (112,13)$$

Bizonyos számítások során ezt az összefüggést célszerű más alakba írni. Ha figyelembe vesszük, hogy a $(\partial V/\partial P)_T$ deriváltat állandó N mellett kell kiszámítani, akkor

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

A P , T , V függvényében kifejezett N részecskeszám azonban – additivitása következtében – szükségképpen $N = Vf(P, T)$ alakú (l. 24. §). Más szóval, N/V csak P és T függvénye, és ezért mindegy, hogy az N/V hányadost állandó N vagy állandó V mellett differenciáljuk. Így írhatjuk, hogy

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

[felhasználtuk az $N/V = (\partial P/\partial \mu)_{T,V}$ egyenlőséget, ami (24,14)-ből következik, miszerint $d\Omega = -V dP = -S dT - Nd\mu$]. Így tehát a részecskeszám fluktuációjára a következő képletet kapjuk:¹¹

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V}. \quad (112,14)$$

¹¹ Ezt a képletet közvetlenül a Gibbs-eloszlásból is megkaphatjuk. Az átlagérték definíciója szerint

$$N = e^{\Omega/T} \sum_N N e^{\mu N/T} \sum_n e^{-\epsilon_{nN}/T}.$$

Ezt a kifejezést μ szerint differenciálva (állandó V és T mellett), azt kapjuk, hogy

$$\frac{\partial N}{\partial \mu} = \frac{1}{T} e^{\Omega/T} \sum_N \left(N^2 + N \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right) e^{\mu N/T} \sum_n e^{-\epsilon_{nN}/T} = \frac{1}{T} \left(\langle N^2 \rangle + N \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right).$$

De $\partial \Omega/\partial \mu = -N$, és így

$$\frac{\partial N}{\partial \mu} = \frac{1}{T} (\langle N^2 \rangle - N^2) = \frac{1}{T} \langle (\Delta N)^2 \rangle,$$

amiből a (112,14) összefüggés adódik.

A Gibbs-eloszlásból kiindulva, más termodinamikai mennyiségek fluktuációinak kifejezését is megkaphatnánk.

A vizsgált termodinamikai mennyiségek mellett a testet a közeghez viszonyított \mathbf{P} makroszkopikus impulzusa is jellemzi. Egyensúlyban nincs semmilyen makroszkopikus mozgás, azaz $\mathbf{P} = 0$. A fluktuációk eredményeként azonban létrejöhet mozgás; határozzuk meg egy ilyen fluktuáció valószínűségét. Az R_{\min} minimális munka ebben az esetben egyszerűen a test kinetikus energiájával egyenlő:

$$R_{\min} = \frac{P^2}{2M} = \frac{Mv^2}{2},$$

ahol M a test tömege, $\mathbf{v} = \mathbf{P}/M$ a makroszkopikus mozgás sebessége. Így a keresett valószínűség:

$$w \propto \exp\left(-\frac{Mv^2}{2T}\right). \quad (112,15)$$

Megjegyezzük, hogy a sebesség ingadozásai statisztikusan függetlenek más termodinamikai mennyiségek ingadozásaitól. Az egyes sebességkomponensek fluktuációja négyzetének átlaga:

$$\langle(\Delta v_x)^2\rangle = \frac{T}{M}, \quad (112,16)$$

azaz a test tömegével fordítottan arányos.

A levezetett képletekből látható, hogy az olyan mennyiségek, mint az energia, a térfogat, a nyomás a sebesség fluktuációi négyzetének átlaga abszolút nulla fokon eltűnik (arányos a hőmérséklettel). Ez minden olyan termodinamikai mennyiség általános tulajdonsága, amelynek mechanikai jelentése is van, de általában nem vonatkozik az olyan tisztán termodinamikai mennyiségekre, mint az entrópia vagy a hőmérséklet.

A hőmérséklet ingadozásainak (112,6) képletét más módon is értelmezhetjük. Tudjuk, hogy a hőmérséklet fogalmát bevezethetjük a Gibbs-eloszlás segítségével; ebben az esetben a hőmérséklet paraméternek tekinthető, amely meghatározza ezt az eloszlást. A Gibbs-eloszlás izolált testre alkalmazva, tökéletesen leírja a test statisztikus tulajdonságait, eltekintve attól, hogy a test teljes energiájának fluktuációjára — ami a valóságban nem létezik (lásd a 28. § végét) — nagyon kicsi, de mégis nullától különböző értékeket ad. Ezzel szemben, ha az energiát tekintjük adottnak, akkor a testnek nem lehet teljesen meghatározott hőmérséklete, és fel kell tételeznünk, hogy az utóbbi mennyiség a (112,6) képletnek megfelelően ingadozik, amelyben C_v most a test egészének fajhője. Ez a mennyiség nyilvánvalóan arra jellemző, hogy egy izolált test hőmérsékletét milyen pontossággal határozhatjuk meg.

Feladatok

1. Határozzuk meg az energiafluktuáció négyzetének átlagát (független változóként V -t és T -t használva).

Megoldás. Az energiaváltozás:

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \Delta T = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right] \Delta V + C_v \Delta T.$$

Ezt négyzetre emelve és átlagolva, azt kapjuk, hogy

$$\langle(\Delta E)^2\rangle = -\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]^2 T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + C_v T^2.$$

2. Határozzuk meg $\langle(\Delta W)^2\rangle$ -ot (a P és S változókat használva).

Megoldás.

$$\langle(\Delta W)^2\rangle = -TV^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S + T^2 C_p.$$

3. Határozzuk meg $\langle\Delta T \Delta P\rangle$ -ot (a V és T változókat használva).

Megoldás.

$$\langle\Delta T \Delta P\rangle = \frac{T^2}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

4. Határozzuk meg $\langle\Delta V \Delta P\rangle$ -ot (a V , T változókat használva).

Megoldás.

$$\langle\Delta V \Delta P\rangle = -T.$$

5. Határozzuk meg $\langle\Delta S \Delta V\rangle$ -ot (a V , T változókat használva).

Megoldás.

$$\langle\Delta S \Delta V\rangle = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P T.$$

6. Határozzuk meg $\langle\Delta S \Delta T\rangle$ -ot (a V , T változókat használva).

Megoldás.

$$\langle\Delta S \Delta T\rangle = T.$$

7. Határozzuk meg egy függőlegesen felfüggesztett matematikai inga fluktuációs kitérése négyzetének átlagát.

Megoldás. Legyen az inga hossza l , tömege m , a függőlegestől mért kitérési szög φ . Az R_{\min} munka az adott esetben egyszerűen az inga kitérésekor a nehézségi erő ellenében végzett mechanikai munka: $R_{\min} = (1/2)mg \cdot l\varphi^2$. Ebből:

$$\langle\varphi^2\rangle = \frac{T}{mgl}.$$

8. Határozzuk meg egy megfeszített húr pontjai fluktuációs elmozdulása négyzetének átlagát.

Megoldás. Legyen l a húr hossza, F a feszítőerő. Tekintsünk egy pontot a húr egyik végétől x távolságra, és ennek a pontnak a merőleges elmozdulása legyen y . Vizsgáljuk meg a húr egyensúlyi alakját

az x pont adott y elmozdulása esetén: ez két egyenes szakaszból áll, melyek a húr rögzített végpontjait az x, y ponttal kötik össze. A húr ilyen deformációjával végzett munka:

$$R_{\min} = F(\sqrt{x^2+y^2}-x) + F[\sqrt{(l-x)^2+y^2}-(l-x)] \approx \frac{Fy^2}{2} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{l-x} \right).$$

Ebből az elmozdulás négyzetének átlaga:

$$\langle y^2 \rangle = \frac{T}{Fl} x(l-x).$$

9. Határozzuk meg egy húr két különböző pontja fluktuációs elmozdulásai szorzatának átlagértékét.

Megoldás. A húr egyik végétől x_1, x_2 távolságban levő pontok merőleges elmozdulásai legyenek y_1 és y_2 (és $x_2 > x_1$). Adott y_1 és y_2 esetén az egyensúlyi alak három egyenes szakaszból áll, a munka pedig:

$$R_{\min} = \frac{F}{2} \left(y_1^2 \frac{x_2}{x_1(x_2-x_1)} + y_2^2 \frac{l-x_1}{(l-x_2)(x_2-x_1)} - 2y_1y_2 \frac{1}{(x_2-x_1)} \right).$$

A (111,8) képlet segítségével azt kapjuk, hogy

$$\langle y_1y_2 \rangle = \frac{T}{Fl} x_1(l-x_2).$$

113. §. Fluktuációk az ideális gázban

Ideális gáz esetében a térfogat egy viszonylag kis részében levő részecskeszám fluktuációja négyzetének átlagát úgy kaphatjuk meg, hogy a $V = NT/P$ összefüggést (112,13)-ba helyettesítjük. Ez a következő egyszerű eredményt adja:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = N. \quad (113,1)$$

A részecskeszám relatív fluktuációja ezért egyszerűen egyenlő az átlagos részecskeszám négyzetgyökének reciprokával:

$$\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle^{1/2}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Ideális Bose- vagy Fermi-gázban a részecskeszám fluktuációját úgy számíthatjuk ki, hogy a (112,14) képletbe behelyettesítjük (56,5)-öt, amely a megfelelő eloszlásfüggvények integrálása segítségével megadja az N részecskeszámot μ, T és V függvényében. Az így kapott bonyolult kifejezéseket itt nem írjuk fel, csak a következő tényre hívjuk fel a figyelmet. Láttuk, hogy Bose-gáz nyomása a $T < T_0$ hőmérsékleteken nem függ a térfogattól, azaz a gáz kompresszibilitása végtelenné válik (1. 62. §).

A (112,13) képlet szerint ebből az következne, hogy a részecskeszám fluktuációja is végtelen. Ez azt jelenti, hogy Bose-gázban a fluktuációk kiszámításakor alacsony hőmérsékleten nem hanyagolhatjuk el a részecskék kölcsönhatását, bármilyen gyenge is ez; e kölcsönhatás figyelembevételével (ami minden reális gázban létezik) véges fluktuációkat kapnánk.

Vizsgáljuk meg ezután a fluktuációkat a gázz részecskék különböző kvantumállapotok szerinti eloszlásában. Tekintsük ismét a részecskék kvantumállapotait (a haladó mozgás különböző állapotait is beleértve ebbe a fogalomba), és jelölje n_k ezek betöltési számait.

Vizsgáljuk a k -edik kvantumállapotban levő n_k részecske összességét; mivel ez a részecskerendszer statisztikusan független a gáz többi részecskéitől (1. 37. §), alkalmazhatjuk rá a (112,14) képletet:

$$\langle (\Delta n_k)^2 \rangle = T \frac{\partial \bar{n}_k}{\partial \mu}. \quad (113,2)$$

Fermi-gáz esetén ide az

$$\bar{n}_k = [e^{(\epsilon_k - \mu)/T} + 1]^{-1}$$

összefüggést kell behelyettesíteni. A differenciálást elvégezve:

$$\langle (\Delta n_k)^2 \rangle = \bar{n}_k(1 - \bar{n}_k). \quad (113,3)$$

Ehhez hasonlóan, Bose-gáz esetén kapjuk, hogy

$$\langle (\Delta n_k)^2 \rangle = \bar{n}_k(1 + \bar{n}_k). \quad (113,4)$$

Boltzmann-gáz esetén az $\bar{n}_k = \exp[(\mu - \epsilon_k)/T]$ helyettesítést elvégezve, természetesen a

$$\langle (\Delta n_k)^2 \rangle = \bar{n}_k \quad (113,5)$$

eredményre jutunk; (113,3) és (113,4) egyaránt ebben a képletbe megy át, ha $\bar{n}_k \ll 1$.

Összegezzük a (113,3) vagy a (113,4) képletet G_j számú közeli állapotból álló csoportra, amely összesen $N_j = \sum n_k$ részecskét tartalmaz. Mivel a különböző n_k értékekhez tartozó fluktuációk – ahogy azt korábban már említettük – statisztikusan függetlenek, ezért

$$\langle (\Delta N_j)^2 \rangle = G_j \bar{n}_j (1 \mp \bar{n}_j) = N_j \left(1 \mp \frac{N_j}{G_j} \right), \quad (113,6)$$

ahol \bar{n}_j az egymáshoz közeli \bar{n}_k -ok közös értéke, és $N_j = \bar{n}_j G_j$.

A kapott képleteket alkalmazhatjuk például a hőmérsékleti sugárzásra (fotonok egyensúlyi Bose-gázára), amelynél (113,4)-ben $\mu = 0$ -t kell írunk. Tekintsük a foto-

noknak azokat a közeli frekvenciájú kvantumállapotait (V térfogatban), amelyeknek frekvenciái a kis $\Delta\omega$ tartományban fekszenek; az ilyen állapotok száma $G_j = V\omega_j^3 \times \Delta\omega_j / \pi^2 c^3$ [l. (63,3)]. Ebben a frekvenciatartományban az energiakvantumok összege $E_{\Delta\omega_j} = N_j \hbar\omega_j$. A (113,6) képletet $(\hbar\omega_j)^2$ -tel megszorozva és a j indexet elhagyva, az adott $\Delta\omega$ frekvenciatartományba eső hőmérsékleti sugárzás $E_{\Delta\omega}$ energiájának fluktuációjára a következő kifejezést kapjuk:

$$\langle (\Delta E_{\Delta\omega})^2 \rangle = \hbar\omega \cdot E_{\Delta\omega} + \frac{\pi^2 c^3 (E_{\Delta\omega})^2}{V\omega^2 \Delta\omega}. \quad (113,7)$$

Ezt az összefüggést először *A. Einstein* vezette le 1909-ben.

Feladat

Határozzuk meg $\langle (\Delta N)^2 \rangle$ -ot elektrongázra, az elfajulás hőmérsékletéhez viszonyítva alacsony hőmérsékleteken.

Megoldás. $(\partial N / \partial \mu)_{T, V}$ kiszámításakor felhasználhatjuk a μ -t abszolút nulla fokon meghatározó (57,3) kifejezést. Az egyszerű számítás eredménye:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{3^{1/2} m T}{\pi^{4/2} \hbar^2} \left(\frac{N}{V} \right)^{1/2} V.$$

114. §. A Poisson-formula

A részecskeszám fluktuációja négyzetének (113,1) átlagát ismerve a gáz adott térfogatában, felírhatjuk a megfelelő Gauss-eloszlást e szám fluktuációinak valószínűségeire:

$$w(N) dN = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{N}}} \exp \left\{ -\frac{(N-\bar{N})^2}{2\bar{N}} \right\} \cdot dN. \quad (114,1)$$

Ez a képlet azonban csak kis fluktuációkra alkalmazható, ha az $N-\bar{N}$ különbség kicsi \bar{N} -hoz képest.

Ha a gáz kiválasztott V térfogata elég kicsi, akkor a benne levő részecskék száma nem nagy, és így fontos lehet a nagy fluktuációk vizsgálata is, melyeknél az $N-\bar{N}$ különbség \bar{N} -gal összemérhető nagyságú. Megjegyezzük, hogy ennek a problémának csak Boltzmann-gázra van értelme, mivel Bose- vagy Fermi-gáz esetén az ilyen fluktuációk valószínűsége csak olyan kis térfogatoknál lesz számottevő, melyeknél már lényegessé válnak a kvantummechanikai fluktuációk.

A felvetett problémát a legegyszerűbben a következő módon oldhatjuk meg. Legyen V_0 és N_0 a gáz teljes térfogata és részecskeszáma, V pedig a térfogat egy V_0 -hoz képest kis része. A gáz homogenitása következtében annak a valószínűsége, hogy egy meghatározott részecske a V térfogatban legyen, nyilvánvalóan a V/V_0 hányaddal egyenlő; annak a valószínűsége pedig, hogy ebben a térfogatban egyidejűleg N meghatározott részecske legyen: $(V/V_0)^N$. Így annak a valószínűsége, hogy egy részecske nincs a V térfogatban $(V_0-V)/V_0$, és ugyanez a valószínűség egyidejűleg N_0-N meghatározott részecskére $(1-V/V_0)^{N_0-N}$. Ezért annak a w_N valószínűségét, hogy a V térfogatban pontosan N molekula legyen, a

$$w_N = \frac{N_0!}{N!(N_0-N)!} \left(\frac{V}{V_0} \right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0} \right)^{N_0-N} \quad (114,2)$$

kifejezés határozza meg, ahol a bevezetett szorzó megadja, hogy N_0 -ból N részecskét hányféleképpen választhatunk ki.

A bennünket érdeklő esetben $V \ll V_0$, az N számról pedig természetesen feltételezzük, hogy a gázban levő részecskék N_0 teljes számához képest kicsi, bár az \bar{N} átlagértéktől lényegesen eltérhet. Ekkor írhatjuk, hogy $N_0! \approx (N_0-N)! N_0^N$, a hatványkitevőben pedig elhanyagolhatjuk N -et, és így

$$w_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{N_0 V}{V_0} \right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0} \right)^{N_0}.$$

De $N_0 V/V_0$ éppen a V térfogatban levő részecskék számának átlagértéke. Ezért

$$w_N = \frac{\bar{N}^N}{N!} \left(1 - \frac{\bar{N}}{N_0} \right)^{N_0}.$$

Végül figyelembe véve a jól ismert

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{x}{n} \right)^n = e^{-x}$$

képletet, $(1-\bar{N}/N_0)^{N_0}$ -t nagy N_0 esetén $\exp(-\bar{N})$ -gal helyettesíthetjük, és így a keresett valószínűségeloszlásra a következő alakot kapjuk:¹²

$$w_N = \frac{\bar{N}^N \exp(-\bar{N})}{N!}. \quad (114,3)$$

¹² Kis ingadozásoknál ($|N-\bar{N}| \ll \bar{N}$, és \bar{N} nagy) ez a képlet természetesen a (114,1) összefüggésbe megy át. Erről könnyen meggyőződhetünk, ha a nagy N szám faktoriálisára felhasználjuk az aszimptotikus Stirling-formulát:

$$N! = \sqrt{2\pi N} \cdot N^N \exp(-N),$$

és $\ln w_N$ -et $N-\bar{N}$ hatványai szerint sorba fejtjük.

Ez az úgynevezett *Poisson-formula*. Könnyen meggyőződhetünk arról, hogy ez az eloszlás kielégíti a $\sum_{N=0}^{\infty} w_N = 1$ normálási feltételt.

Számítsuk ki e képlet segítségével a részecskeszám fluktuációja négyzetének átlagát. Írhatjuk, hogy

$$\begin{aligned} \langle N^2 \rangle &= \sum_{N=0}^{\infty} N^2 w_N = \exp(-\bar{N}) \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\bar{N}^N N^2}{(N-1)!} = \\ &= \exp(-\bar{N}) \left[\sum_{N=2}^{\infty} \frac{\bar{N}^N}{(N-2)!} + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\bar{N}^N}{(N-1)!} \right] = \bar{N}^2 + \bar{N}. \end{aligned}$$

Ebből a keresett fluktuációra a korábbi értéket kapjuk:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \bar{N}^2 = \bar{N}. \quad (114,4)$$

Így tehát a részecskeszám ingadozása négyzetének átlaga nemcsak nagy \bar{N} -nál, hanem az átlagos részecskeszám tetszőleges értéke esetén is \bar{N} -gal egyenlő.

Megjegyezzük, hogy a (114,3) képletet a Gibbs-eloszlásból közvetlenül is megkaphatjuk. Ez utóbbi szerint a gáz N részecskéjének a különböző kvantumállapotok szerinti egyidejű eloszlását az

$$\exp \left\{ \frac{\Omega + \mu N - \sum \varepsilon_k}{T} \right\}$$

kifejezés határozza meg, ahol $\sum \varepsilon_k$ a különálló részecskék energiáinak összege. A keresett w_N valószínűséget úgy kaphatjuk meg, hogy ezt a kifejezést az adott V térfogatbeli összes részecskeállapotra összegezzük. Ha az egyes részecskék állapotai szerinti összegezést egymástól függetlenül végezzük el, akkor az eredményt el kell osztanunk $N!$ -sal (l. 41. §), és így

$$w_N = \frac{e^{\Omega/T}}{N!} \left(\sum_k e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}} \right)^N = \frac{e^{\Omega/T}}{N!} \left(\sum_k \bar{n}_k \right)^N.$$

De az itt álló összeg éppen a vizsgált térfogatban levő részecskék számának \bar{N} átlagértéke. Ezért $w_N = \text{const} \cdot \bar{N}^N / N!$, a normálási feltételből meghatározott állandó értéke¹³ pedig $\exp(-\bar{N})$, azaz ismét a (114,3) képletet kapjuk.

¹³ Azaz $\Omega = -PV = -NT$, az ideális gáz állapotegyenletével összhangban.

115. §. Fluktuációk oldatokban

A termodinamikai mennyiségek fluktuációit az oldatokban ugyanúgy számíthatjuk ki, ahogy a 112. §-ban meghatároztuk a fluktuációkat az azonos részecskékből álló testekben. A megfelelő számítások lényegesen egyszerűsödnek, ha előzőleg figyelembe vesszük a következő megfontolásokat.

Tekintsük az oldatnak egy kis részét, amely adott N számú oldószer-molekulát tartalmaz, és határozzuk meg az ebben a részben levő oldottanyag-molekulák n számának, vagy ami ugyanaz, a $c = n/N$ koncentrációnak az átlagos fluktuációját. Ennek érdekében vizsgáljuk az oldatnak n adott, nemegyensúlyi értéke mellett lehetséges legteljesebb egyensúlyát (l. 5. lábjegyzet). A koncentráció rögzítése nem befolyásolja az adott kis rész és az oldat többi része közötti egyensúly kialakulását, ami energiacsere és térfogatváltozás útján megy végbe. Az első azt jelenti, hogy a hőmérséklet (l. 9. §), a második pedig azt, hogy a nyomás (l. 12. §) állandó marad az egész oldatban. Így tehát $\langle (\Delta c)^2 \rangle$ kiszámításához a koncentráció ingadozásait elegendő változatlan hőmérsékleten és nyomáson vizsgálni.

Ez a tény már önmagában azt jelenti, hogy egyrészt a koncentráció és a hőmérséklet, másrészt a koncentráció és a nyomás fluktuációi statisztikusan függetlenek, azaz¹⁴

$$\langle \Delta T \Delta c \rangle = 0, \quad \langle \Delta c \Delta P \rangle = 0. \quad (115,1)$$

Az n szám Δn -nel való megváltoztatásához szükséges minimális munka állandó nyomáson és hőmérsékleten (96,1) értelmében $R_{\min} = \Delta \Phi - \mu' \Delta n$, ahol μ' az oldott anyag kémiai potenciálja. Fejtsük sorba $\Delta \Phi$ -t Δn hatványai szerint:

$$\Delta \Phi \approx \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n} \right)_{P, T} \Delta n + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial n^2} \right)_{P, T} (\Delta n)^2 = \mu' \Delta n + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu'}{\partial n} \right)_{P, T} (\Delta n)^2,$$

és így

$$R_{\min} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu'}{\partial n} \right)_{P, T} (\Delta n)^2.$$

¹⁴ Ezt a 10. lábjegyzetben mutatott módszerrel bizonyíthatjuk egzaktul. A $dE = T dS - P dV + \mu' dn$ összefüggés segítségével (ha $N = \text{const}$) a (96,1) képletet írjuk át a következő alakba:

$$dR_{\min} = (T - T_0) dS - (P - P_0) dV + (\mu' - \mu'_0) dn.$$

Ebből látható, hogy ha x_1 -nek az $x_1 = \Delta S$, $x_2 = \Delta V$, $x_3 = \Delta n$ mennyiségeket választjuk, akkor ezeknek termodinamikai konjugáltjai: $X_1 = \Delta T/T$, $X_2 = -\Delta P/T$, $X_3 = \Delta \mu'/T$. Ekkor a (115,1) egyenlőségek az $\langle x_3 x_1 \rangle = 0$, $\langle x_3 x_2 \rangle = 0$ összefüggésekből következnek.

Helyettesítsük be ezt az összefüggést a (112,1) általános képletbe, és hasonlítsuk össze a Gauss-eloszlás (110,5) kifejezésével; így megkapjuk az n szám fluktuációja négyzetének keresett átlagát:

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = \frac{T}{\left(\frac{\partial \mu'}{\partial n}\right)_{P,T}}, \quad (115,2)$$

vagy N^2 -tel osztva, a koncentráció ingadozása négyzetének átlagát:

$$\langle (\Delta c)^2 \rangle = \frac{T}{N \left(\frac{\partial \mu'}{\partial c}\right)_{P,T}}. \quad (115,3)$$

Az utóbbi a várakozásnak megfelelően (l. 112. §) fordítottan arányos az oldat adott kis részében levő anyag mennyiségével (N -nel).

Híg oldatok esetén $\partial \mu' / \partial n = T/n$, és így a (115,2) képletből

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = n \quad (115,4)$$

következik. Felhívjuk a figyelmet a fenti összefüggésnek és az ideális gázban a részecskeszám fluktuációját meghatározó (113,1)-nek hasonlóságára (amit el is várunk).

116. §. A sűrűség-ingadozások térbeli korrelációja

Az az állítás, hogy egy homogén, izotrop közeg (gáz vagy folyadék) részecskéinek minden térbeli helyzete egyenlő valószínűségű, bármely részecskére vonatkozhat, feltéve, hogy a többi részecske helyzete tetszőleges. Ez az állítás természetesen nem mond ellent annak, hogy a különböző részecskék egymáshoz viszonyított helyzetei között kölcsönhatásuk következtében valamilyen korrelációnak kell lennie. Ha például egyidejűleg két részecskét vizsgálunk, akkor az egyiket rögzítve, a másik részecske különböző helyzetei nem lesznek egyenlő valószínűségűek.

A részecskeszám pontos (fluktuáló) sűrűségét jelölje $n(\mathbf{r})$; az $n dV$ szorzat a dV térfogatelemben levő részecskék száma (egy adott időpillanatban). A tér két pontjában levő részecskék helyzetei közötti korreláció jellemzésére vezessük be a sűrűség-ingadozások térbeli korrelációs függvényét:

$$\langle \Delta n_1 \Delta n_2 \rangle = \overline{n_1 n_2} - \bar{n}^2, \quad (116,1)$$

ahol $\Delta n = n - \bar{n}$, az 1 és 2 index pedig $n(\mathbf{r})$ -nek a tér \mathbf{r}_1 és \mathbf{r}_2 pontjaiban felvett értékeit különbözteti meg. Homogén izotrop közegben a korrelációs függvény csak a két pont közötti távolság $r = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ értékétől függ. Ha $r \rightarrow \infty$, akkor az \mathbf{r}_1 és \mathbf{r}_2 pontokban az ingadozások statisztikusan függetlenek lesznek, ezért a korrelációs függvény nullához tart.

Az így bevezetett korrelációs függvény jelentését a következő módon világíthatjuk meg. Mivel a dV térfogat infinitezimálisan kicsi, benne egyidejűleg legfeljebb egy részecske lehet; annak a valószínűsége, hogy benne egyszerre két részecske van, magasabb rendben kis érték. Ezért az $\bar{n} dV$ átlagos részecskeszám egyúttal annak a valószínűsége, hogy legyen egy részecske a dV térfogatelemben. Jelölje továbbá $\bar{n} w_{12}(r) dV_2$ annak a valószínűségét, hogy van részecske a dV_2 térfogatelemben, feltéve, hogy a dV_1 térfogatelemben is található egy részecske ($w_{12} \rightarrow 1$, ha $r \rightarrow \infty$). Az elmondottakból nyilvánvaló, hogy

$$\langle n_1 dV_1 \cdot n_2 dV_2 \rangle = \bar{n} dV_1 \cdot \bar{n} w_{12} dV_2.$$

Ebből $\langle n_1 n_2 \rangle = w_{12} \bar{n}^2$. Ez az egyenlet akkor érvényes, ha $\mathbf{r}_1 \neq \mathbf{r}_2$; az $\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1$ határátmenetet azonban nem hajthatjuk benne végre, mivel a levezetéskor nem vettük tekintetbe, hogy ha az 1 és 2 pontok egybeesnek, akkor dV_1 -ben és dV_2 -ben ugyanaz a részecske van. Könnyen belátható, hogy ezt az

$$\langle n_1 n_2 \rangle = \bar{n}^2 w_{12} + \bar{n} \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \quad (116,2)$$

összefüggéssel vehetjük figyelembe. Válasszunk ki ugyanis egy kis ΔV térfogatot, és (116,2)-t $dV_1 dV_2$ -vel megszorozva, integráljunk erre a térfogatra. Az első tag ($\bar{n}^2 w_{12}$) ekkor másodrendben kicsi mennyiséget ad [ami $(\Delta V)^2$ -tel arányos], a δ -függvényt tartalmazó tagból viszont az elsőrendű $\bar{n} \Delta V$ mennyiséget kapjuk, ahogy annak lennie kell, mivel egy kis térfogatban (elsőrendben) csak 0 vagy 1 részecske lehet.

A δ -függvényt tartalmazó tagot célszerű leválasztani a (116,1) korrelációs függvényből, amelyet így a

$$\langle \Delta n_1 \Delta n_2 \rangle = \bar{n} \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) + \bar{n} \nu(r) \quad (116,3)$$

alakba írhatunk, ahol

$$\nu(r) = \bar{n}[w_{12}(r) - 1]. \quad (116,4)$$

A továbbiakban mind az eredeti $\langle \Delta n_1 \Delta n_2 \rangle$ mennyiséget, mind a $\nu(r)$ függvényt korrelációs függvénynek fogjuk nevezni.¹⁵

¹⁵ A $\nu(r)$ függvény a 79. §-ban bevezetett $w_{12}(r)$ függvénytől egy normálási állandóban különbözik: $\bar{n} w_{12} = \nu$.

Integráljuk most a (116,3) egyenletet $dV_1 dV_2$ szerint egy véges V térfogatra. Az ebben a térfogatban levő részecskék N teljes számát bevezetve (úgy, hogy $\bar{n}V = N$), azt kapjuk, hogy

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = N + \bar{n} \iint v(r) dV_1 dV_2,$$

vagy a $dV_1 dV_2$ szerinti integrálásról az egyik részecske koordinátái és az $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ relatív koordináták szerinti integrálásra áttérve,

$$\int v dV = \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{N} - 1. \quad (116,5)$$

Így tehát a korrelációs függvénynek egy meghatározott térfogatra vett integrálja kifejezhető az illető térfogatbeli részecskeszám-ingadozás négyzetének átlagával. Az utóbbi mennyiségre a (112,13) képletet alkalmazva, ezt az integrált kifejezhetjük termodinamikai mennyiségek segítségével:

$$\int v dV = -\frac{TN}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - 1. \quad (116,6)$$

A szokásos (klasszikus) ideális gázban ez az integrál nulla, ahogy annak lennie kell: ilyen gázban a különböző részecskék helyzetei között nincs semmilyen korreláció, mivel a részecskék között nincs kölcsönhatás; sem direkt, sem kicserélődési (mint az ideális kvantumgázban).

Ezzel ellentétben, folyadék esetén (távol a kritikus ponttól) a (116,6) kifejezésben az első tag kicsi 1-hez képest (mivel a folyadék kompresszibilitása kicsi), és így az integrál közelítőleg (-1) -gyel egyenlő.¹⁶ A folyadék részecskéi közötti alapvető kölcsönhatási erők hatótávolsága az a molekuláris méretek nagyságrendjébe esik. Ezeknek az erőknek a figyelembevételével a $v(r)$ korrelációs függvény $\sim -r/a^2$ kitevőjű exponenciális függvény szerint csökken a távolsággal.¹⁷

Mivel a sűrűség és a hőmérséklet fluktuációi statisztikusan függetlenek, ezért a sűrűség-ingadozások vizsgálata során a hőmérsékletet állandónak tekinthetjük. Definíció szerint a test teljes térfogata is állandó. Ilyen feltételek mellett az a minimális munka, amely ahhoz szükséges, hogy a testet kimozdítsuk egyensúlyi állapotából,

¹⁶ A -1 érték annak felel meg, hogy a folyadék részecskéit egymásba nem hatoló tökéletesen szilárd golyóknak tekinthetjük.

¹⁷ Vannak azonban olyan erők, amelyek szintén gyengék, de a hatótávolságuk jóval nagyobb (van der Waals-kölcsönhatás). Ezek az erők a korrelációs függvényben egy olyan tag megjelenésére vezetnek, amely jóval lassabban (hatványfüggvény szerint) csökken a távolsággal (I. IX. kötet).

szabad energiájának ΔF_i megváltozásával egyenlő. Ezért a fluktuáció valószínűsége

$$w \propto \exp \left(-\frac{\Delta F_i}{T} \right). \quad (116,7)$$

A sűrűség-ingadozásokkal kapcsolatos ΔF_i változást a

$$\Delta F_i = \frac{1}{2} \iint \varphi(r) \Delta n_1 \Delta n_2 dV_1 dV_2 \quad (116,8)$$

alakba írhatjuk. Most megmutatjuk, hogyan határozhatjuk meg a $v(r)$ korrelációs függvényt a $\varphi(r)$ függvény segítségével.¹⁸

A testet nagy, de véges V térfogatúnak tekintve, fejtsük Fourier-sorba Δn -et:

$$\Delta n = \sum_{\mathbf{k}} \Delta n_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \Delta n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V} \int \Delta n e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} dV \quad (116,9)$$

(mivel Δn valós, $\Delta n_{-\mathbf{k}} = \Delta n_{\mathbf{k}}^*$). Ha ezeket a kifejezéseket (116,8)-ba helyettesítjük, és elvégezzük az integrálást, akkor a $\Delta n_{\mathbf{k}} \Delta n_{\mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}}$ szorzatot tartalmazó tagok mindegyike eltűnik, ha $\mathbf{k}' \neq -\mathbf{k}$, és így a

$$\Delta F_i = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{k}} |\Delta n_{\mathbf{k}}|^2 \varphi(k) \quad (116,10)$$

eredményt kapjuk, ahol $\varphi(k)$ a $\varphi(r)$ függvény sorfejtésének Fourier-komponense:

$$\varphi(k) = \int \varphi(r) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} dV. \quad (116,11)$$

Mivel a (116,10) összeg minden tagja csak egyetlen $\Delta n_{\mathbf{k}}$ -tól függ, ezért a különböző $\Delta n_{\mathbf{k}}$ -k fluktuációi statisztikusan függetlenek. Az összegben minden egyes $|\Delta n_{\mathbf{k}}|^2$ kétszer fordul elő ($\pm \mathbf{k}$ -val), és így ingadozásaik valószínűségeloszlását a következő kifejezés határozza meg:

$$w \propto \exp \left\{ -\frac{V}{T} \varphi(k) |\Delta n_{\mathbf{k}}|^2 \right\}.$$

¹⁸ A matematika nyelvén azt mondhatjuk, hogy a $\varphi(r)$ függvény ΔF_i -nek $n(r)$ szerinti második funkcionális deriváltja.

Végül figyelembe véve, hogy $|\Delta n_k|^2$ két független mennyiség négyzetének összege (Δn_k komplex), a fenti kifejezésből az ingadozás négyzetének átlagára a

$$\langle |\Delta n_k|^2 \rangle = \frac{T}{V\varphi(k)} \quad (116,12)$$

összefüggést kapjuk.

Másrészt a (116,3) egyenlet mindkét oldalát $\exp(-ikr) = \exp[-ik(r_2 - r_1)]$ tényezővel megszorozva és ismét $dV_1 dV_2$ szerint integrálva, azt kapjuk, hogy

$$\langle |\Delta n_k|^2 \rangle = \frac{\bar{n}}{V} [1 + v(k)], \quad v(k) = \int v(r) e^{-ikr} dV. \quad (116,13)$$

Végül (116,12)-t ebbe behelyettesítve, megkapjuk a keresett összefüggést:

$$v(k) = \frac{T}{\bar{n}\varphi(k)} - 1. \quad (116,14)$$

Feladat

Határozzuk meg egy ritka gáz korrelációs függvénye N/V hatványai szerinti sorfejtésének első tagját.

Megoldás. Induljunk ki a (79,2) képletből. Első közelítésben úgy tekinthetjük, hogy a két adott részecskén kívül az összes többi egymástól távol van, és kölcsönhatásuk elhanyagolható, így az integrálásból a V^{N-2} szorzót kapjuk. Ugyanebben a közelítésben feltételezhetjük, hogy $F = F_{id}$. Ezért

$$v(r) = \bar{n}[e^{-U(r)/T} - 1],$$

ahol $U(r)$ a gáz két részecskéjének kölcsönhatási energiája.

Megjegyezzük, hogy ezt a kifejezést (79,1)-be helyettesítve, a gáz energiájára az

$$E = E_{id} + \frac{N^2}{2V^2} \int U \left(1 + \frac{v}{\bar{n}}\right) dV = E_{id} + \frac{N^2}{2V} \int U e^{-U/T} dV$$

összefüggés adódik. Ez természetesen összhangban van a közelítőleg ideális gáz szabad energiájára vonatkozó (74,4) és (74,5) képletekkel.

117. §. A sűrűségingadozások korrelációja elfajult gázban

Az előző szakaszban már megjegyeztük, hogy a klasszikus ideális gázban egyáltalán nincs korreláció a különböző részecskék helyzetei között. A kvantummechanikában azonban az ideális gáz részecskéi között a hullámfüggvények szimmetriatulajdonságai miatt fellépő közvetett kölcsönhatás következtében van korreláció.¹⁹

Elfajult gázban a korrelációs függvény meghatározása legegyszerűbben a másodkvantálás módszerének segítségével végezhető el (a 80. §-ban már alkalmaztuk ezt a módszert az elektrongáz energiájának kiszámításakor).

Mint ismeretes, ebben a módszerben a részecskék számsűrűségének az

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \hat{\psi}^+(\mathbf{r}) \hat{\psi}(\mathbf{r})$$

operátor felel meg, amely a (80,5) ψ -operátorok behelyettesítése után az

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma\sigma'} \hat{a}_{p\sigma}^+ \hat{a}_{p'\sigma'} \hat{\psi}_{p\sigma}^*(\mathbf{r}) \psi_{p'\sigma'}(\mathbf{r}) \quad (117,1)$$

összeg alakjában fejezhető ki, ahol az összegezést a \mathbf{p} , \mathbf{p}' impulzusok (melyek a V tér-fogatban levő szabad részecskék impulzusai) és a σ , σ' spinvetületek minden értékére el kell végezni.²⁰ De a különböző σ értékeknek megfelelő spin-hullámfüggvények ortogonalitása következtében csak az összeg $\sigma = \sigma'$ tagjai különböznek nullától. A $\hat{\psi}_{p\sigma}^+ \hat{\psi}_{p'\sigma}$ szorzatokban a normált spintényezők 1-et adnak, és így a hullámfüggvényeket egyszerűen síkhullámok alakjában írhatjuk fel:

$$\psi_{\mathbf{p}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}. \quad (117,2)$$

Könnyen belátható, hogy a (117,1) összeg diagonális tagjai (melyekre $\mathbf{p} = \mathbf{p}'$) éppen az \bar{n} átlagos sűrűséggel egyenlők: mivel az $\hat{a}_{p\sigma}^+ \hat{a}_{p\sigma}$ operátor egyszerűen az $n_{p\sigma}$

¹⁹ A fluktuációk korrelációját Fermi-gázban V. Sz. Furszov (1937), Bose-gázban pedig A. D. Galanin (1940) vizsgálta.

²⁰ Megjegyezzük, hogy egy spinnel rendelkező részecske hullámfüggvényei spinorok, és a hullámfüggvények (117,1)-ben fellépő szorzata valójában kovariáns és kontravariáns spinorok „skalárszorzata” a spinorindex szerinti megfelelő összegezéssel (ne tévesszük össze ezekkel a σ , σ' indexeket, amelyek a spin vetületeinek sajátértékeit mutatják az adott állapotokban).

részecskeszám az adott kvantumállapotban, ezért ezeknek a tagoknak az összege

$$\frac{1}{V} \sum_{\sigma p} n_{p\sigma} = \frac{N}{V} = \bar{n}.$$

Így

$$\Delta \hat{n} = \hat{n}(\mathbf{r}) - \bar{n} = \sum'_{\sigma p p'} \hat{a}_{p\sigma}^+ \hat{a}_{p'\sigma} \psi_p^* \psi_{p'}, \quad (117,3)$$

ahol a szumma jele melletti vessző azt jelenti, hogy az összegből a diagonális tagokat el kell hagyni. E kifejezés segítségével nem nehéz kiszámítani a keresett $\langle \Delta n_1 \Delta n_2 \rangle$ átlagértéket.

Az átlagértéket két lépésben számítjuk ki. Mindenekelőtt el kell végezni a részecskék állapotai szerinti kvantummechanikai átlagolást. Ez az átlagolás azt jelenti, hogy az adott mennyiség megfelelő diagonális mátrixelemét kell venni. Két különböző, \mathbf{r}_1 és \mathbf{r}_2 pontra vonatkozó (117,3) operátort összeszorozva, az $\hat{a}_{p\sigma}$, $\hat{a}_{p\sigma}^+$ operátorok különböző típusú négyesszorzatait tartalmazó tagok összegét kapjuk. De ezen szorzatok közül csak azoknak vannak diagonális mátrixelemei, amelyek két, azonos indexű $\hat{a}_{p\sigma}$, $\hat{a}_{p\sigma}^+$ operátorpárt tartalmaznak, azaz a következő tagoknak:

$$\sum'_{\sigma p p'} \hat{a}_{p\sigma}^+ \hat{a}_{p'\sigma} \hat{a}_{p'\sigma}^+ \hat{a}_{p\sigma} \psi_p^*(\mathbf{r}_1) \psi_{p'}(\mathbf{r}_1) \psi_{p'}^*(\mathbf{r}_2) \psi_p(\mathbf{r}_2).$$

Ezek a tagok diagonális mátrixok, és

$$\hat{a}_{p'\sigma} \hat{a}_{p'\sigma}^+ = 1 \mp n_{p'\sigma}, \quad \hat{a}_{p\sigma}^+ \hat{a}_{p\sigma} = n_{p\sigma}$$

(itt és ezután mindenhol a felső előjel Fermi-, az alsó pedig Bose-statisztikára vonatkozik). A (117,2) ψ_p függvényeket is behelyettesítve, azt kapjuk, hogy

$$\frac{1}{V^2} \sum'_{\sigma p p'} (1 \mp n_{p'\sigma}) n_{p\sigma} e^{i(p-p')(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)/\hbar}.$$

Ezt a kifejezést kell most statisztikus értelemben, azaz a részecskéknek a különböző kvantumállapotokon vett egyensúlyi eloszlása szerint átlagolnunk. Mivel a különböző kvantumállapotokban levő részecskék viselkedése független egymástól, ezért az $n_{p\sigma}$ és $n_{p'\sigma}$ számok átlagolása egymástól függetlenül végezhető el. Így a keresett átlagérték:

$$\langle \Delta n_1 \Delta n_2 \rangle = \frac{1}{V^2} \sum'_{\sigma p p'} (1 \mp n_{p'\sigma}) \bar{n}_{p\sigma} e^{i(p-p')(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)/\hbar}. \quad (117,4)$$

A \mathbf{p} , \mathbf{p}' szerinti összegezésről térjünk most át a szokásos módon a $V d^3 p V d^3 p' / (2\pi\hbar)^6$ szerinti integrálásra (a $\mathbf{p} \neq \mathbf{p}'$ korlátozás ekkor lényegtelennek válik). Az integrál két részre bontható, közülük az egyik rész:

$$\sum_{\sigma} \int \bar{n}_{p\sigma} e^{i(p-p')(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)/\hbar} \frac{d^3 p d^3 p'}{(2\pi\hbar)^6}.$$

A $d^3 p' / (2\pi\hbar)^3$ szerinti integrálás eredménye a $\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$ delta-függvény, és így a fennmaradó integrandusban $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = 0$ írható; ezért az integrálás eredménye

$$\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \sum_{\sigma} \int \bar{n}_{p\sigma} \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} = \bar{n} \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1).$$

Ez éppen a (116,3) képletben szereplő első tag. Ezért a korrelációs függvényre [a (116,3) képlet második tagja] a következő kifejezést kapjuk:

$$\nu(r) = \mp \frac{1}{\bar{n}} \sum_{\sigma} \left| \int e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \bar{n}_{p\sigma} \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \right|^2. \quad (117,5)$$

Egyensúlyban levő gázban a részecskék kvantumállapotok szerinti eloszlását a Fermi- vagy a Bose-eloszlás határozza meg:

$$\bar{n}_{p\sigma} \equiv \bar{n}_p = [e^{(s-\mu)/T} \pm 1]^{-1}. \quad (117,6)$$

Ezek a számok σ -tól függetlenek; ezért (117,5)-ben a σ szerinti összegezés egyszerűen a $g = 2s + 1$ tényezővel való szorzást jelenti (s a részecske spinje). Így a korrelációs függvényre végül a következő kifejezést kapjuk:²¹

$$\nu(r) = \mp \frac{g}{\bar{n}} \left| \int \frac{e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}}{e^{(s-\mu)/T} \pm 1} \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \right|^2, \quad (117,7)$$

vagy, a \mathbf{p} vektor iránya szerinti integrálás után:

$$\nu(r) = \mp \frac{g}{4\pi^4 \bar{n}^2 \hbar^4} \left| \int_0^{\infty} \frac{\sin(pr/\hbar) p dp}{e^{(s-\mu)/T} \pm 1} \right|^2. \quad (117,8)$$

²¹ Bose-gáz esetén ez a képlet csak a Bose-Einstein-kondenzáció hőmérsékleténél magasabb hőmérsékletekre vonatkozik.

A sűrűségingadozások Fourier-komponensei négyzetének átlagát is könnyen megkaphatjuk, ha (117,7)-ből $\nu(r)$ -et a (116,13) általános képletbe helyettesítjük, és a koordináták szerint integrálunk:²²

$$\langle |\Delta n_k|^2 \rangle = \frac{g}{V} \int \bar{n}_p (1 \mp \bar{n}_{p+\hbar k}) \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (117,9)$$

A (117,7) összefüggésből először is látható, hogy Fermi-gázra $\nu(r) < 0$, Bose-gázra pedig $\nu(r) > 0$. Más szóval, Bose-gáz esetén egy részecske jelenléte a tér egy adott pontjában növeli annak a valószínűségét, hogy ennek a pontnak a közelében találjunk egy másik részecskét, azaz a részecskék sajátos vonzást éreznek. Fermi-gázban ezzel szemben a részecskék hasonló módon taszítják egymást (lásd a megjegyzéseket az 56. § végén).

Az e szakasz elején mondottak értelmében a klasszikus határesetben a korrelációs függvény nulla: ha $\hbar \rightarrow 0$, akkor a (117,7) kifejezés integrandusában szereplő $\exp(ipr/\hbar)$ oszcilláló tényező frekvenciája minden határon túl nő, és az integrál nullához tart.

Ha $r \rightarrow 0$, akkor a $\nu(r)$ függvény egy állandó határértékhez tart:

$$\nu(0) = \mp \frac{g}{\hbar} \left| \int \bar{n}_p \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \right|^2 = \mp \frac{\bar{n}}{g}. \quad (117,10)$$

Alkalmazzuk a (117,8) képletet Fermi-gázra $T = 0$ -nál. Ebben az esetben az eloszlásfüggvény egy lépcsős függvény: $\bar{n}_p = 1$, ha $p < p_F$, és $\bar{n}_p = 0$, ha $p > p_F$, ahol $p_F = \hbar(6\pi^2 n/g)^{1/3}$ a Fermi-impulzus. Ezért

$$\nu(r) = -\frac{g}{4\pi^4 \hbar^4 n r^2} \left| \int_0^{p_F} p \sin \frac{pr}{\hbar} dp \right|^2.$$

Vizsgáljuk meg most a nagy távolságok esetét; tételezzük fel, hogy $p_F r/\hbar \gg 1$. Ennek megfelelően számítsuk ki az integrált úgy, hogy csak az $1/r$ legkisebb hatványát tartalmazó tagot tartjuk meg:

$$\nu(r) = -\frac{3\hbar}{2\pi^2 p_F r^4} \cos^2 \frac{p_F r}{\hbar}.$$

²² A gáz sűrűségingadozásainak Δn_k Fourier-komponenseit ne tévesszük össze a részecskék kvantumállapotainak \bar{n}_p betöltési számaival!

A vizsgált távolságokhoz képest kis Δr tartományokban a cosinus négyzete gyorsan változik. Ilyen tartományra átlagolva, azt kapjuk, hogy

$$\nu(r) = -\frac{3\hbar}{4\pi^2 p_F r^4}. \quad (117,11)$$

Feladatok

1. Határozzuk meg a sűrűségi ingadozások Fourier-komponensei négyzetének átlagát (kis hullámvektor esetén: $k \ll p_F/\hbar$) Fermi-gázban, ha $T = 0$.

Megoldás. (117,9)-ben az integrandus csak azokban a pontokban különbözik nullától (és 1-gyel egyenlő), amelyekben $\bar{n}_p = 1$, $\bar{n}_{p+\hbar k} = 0$, vagyis azokban, amelyek egy p_F sugarú gömbön belül és ugyanakkor egy ugyanilyen sugarú, $\hbar k$ -val eltoltt középpontú gömbön kívül fekszenek. Ennek a tartománynak a térfogatát kiszámítva, kapjuk a $\hbar k \ll p_F$ esetben, hogy

$$\langle |\Delta n_k|^2 \rangle = \frac{\pi g k p_F^3}{(2\pi)^3 \hbar^3 V} = \frac{3\hbar k}{4p_F} \frac{\bar{n}}{V}.$$

2. Határozzuk meg a korrelációs függvényt Fermi-gázra az elfajulás hőmérsékletéhez viszonyítva alacsony hőmérsékleteken.

Megoldás. A (117,8) integrálban tételezzük fel, hogy $\mu \approx \epsilon_F = p_F^2/2m$, és alakítsuk át a következő módon:

$$I = \int_0^\infty \frac{p \sin(pr/\hbar) dp}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/T} + 1} = -\hbar \frac{\partial}{\partial r} \int_0^\infty \frac{\cos(pr/\hbar) dp}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/T} + 1}.$$

Integráljunk parciálisan, majd vezessük be az új $x = p_F(p - p_F)/mT$ változót. Mivel T kicsi, az integrandus $|x|$ növekedésével gyorsan csökken, s ezért az integrálási tartományt kiterjeszthetjük $-\infty$ -tól $+\infty$ -ig:

$$\begin{aligned} I &= -\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} \int_{-\infty}^\infty \sin\left(\frac{p_F}{\hbar} r + \lambda x r\right) \frac{dx}{(e^x + 1)(e^{-x} + 1)} = \\ &= -\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \frac{\sin(p_F r/\hbar)}{r} \int_{-\infty}^\infty e^{i\lambda x} \frac{dx}{(e^x + 1)(e^{-x} + 1)} \right\} \end{aligned}$$

(ahol $\lambda = mT/\hbar p_F$). Az így kapott integrál az $(e^x + 1)^{-1} = u$ helyettesítéssel az Euler-féle B -integrálra vezet, és így az

$$I = \hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \frac{\pi \lambda}{\text{sh}(\pi \lambda r)} \sin \frac{p_F r}{\hbar} \right\}$$

eredményt kapjuk. Végül az $r \gg \hbar/p_F$ esetben gyorsan változó cosinus négyzetét átlagolva:

$$\nu(r) = -\frac{3(mT)^2}{4\hbar p_F^3 r^2} \text{sh}^{-2} \left(\frac{\pi m T r}{\hbar p_F} \right)^2.$$

Ha $T \rightarrow 0$, ez a képlet (117,11)-be megy át. Az aszimptotikus tartományban, ahol rp_p/\hbar nemcsak az 1-hez képest, hanem ε_p/T -hez viszonyítva is nagy, a korrelációs függvény:

$$\nu(r) = -\frac{3(mT)^2}{\hbar p_p^2 r^2} \exp\left(-\frac{2\pi m T r}{\hbar p_p}\right).$$

3.. Határozzuk meg a Bose-gáz korrelációs függvényét nagy távolságokra ($r \gg \hbar/\sqrt{mT}$) a Bose-Einstein kondenzáció kezdetének T_0 hőmérsékleténél nagyobb, de ahhoz közeli hőmérsékleteken.

Megoldás. T_0 közelében a kémiai potenciál $|\mu|$ abszolút értéke kicsi (lásd a 62. § feladatát). Ekkor (117,7)-ben az integrált (melyet I -vel jelölünk) p kis értékeinek tartománya határozza meg: $\varepsilon/T \sim p^2/mT \sim |\mu|/T \ll 1$. Ezért az integrandust ε és μ szerint sorba fejtvé, azt kapjuk, hogy²³

$$I \approx T \int \frac{e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}}{p^2/2m + |\mu|} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{mT}{2\pi\hbar^2 r} \exp\left\{-r \frac{(2m|\mu|)^{1/2}}{\hbar}\right\}.$$

Végül

$$\nu(r) = \frac{gm^2 T^2}{4\pi^2 \hbar^4 r^2} \exp\left\{-r \frac{2(2m|\mu|)^{1/2}}{\hbar}\right\}.$$

4. Határozzuk meg a Bose-gáz korrelációs függvényét, ha $T < T_0$.

Megoldás. Ha $T < T_0$, akkor véges számú részecske ($N_{\varepsilon=0}$) a $\mathbf{p} = 0$ (kondenzált) állapotban van. A (117,4) kifejezéshez visszatérve, itt először (az összegezésről az integrálásra való áttérés előtt) le kell választanunk azokat a tagokat, amelyekben \mathbf{p} vagy \mathbf{p}' nullával egyenlő, figyelembe véve ekkor, hogy minden $\mathbf{p} = 0$ állapotban $n_{\mathbf{p}=0} = N_{\varepsilon=0}/g$ számú részecske van. Ezután az összeget éppen úgy átalakíthatjuk, mint azt az előzőekben tettük és (117,7) helyett a

$$\nu(r) = \frac{2n_0}{\hbar} I + \frac{g}{\hbar} I^2, \quad I = \int \frac{e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \bar{n}_{\mathbf{p}}}{(2\pi\hbar)^3} d^3p$$

eredményt kapjuk (ahol $n_0 = N_{\varepsilon=0}/g$), $\bar{n}_{\mathbf{p}}$ -ot a Bose-eloszlás határozza meg a $\mu = 0$ helyettesítéssel:

$$\bar{n}_{\mathbf{p}} = [e^{m\varepsilon} - 1]^{-1}.$$

Az $r \gg \hbar/\sqrt{mT}$ távolságoknál az integrál $I = mT/2\pi\hbar^2 r$ (az előző feladat képlete, ha $\mu = 0$), és így

$$\nu(r) = \frac{mTn_0}{\pi\hbar^2 r} + \frac{gm^2 T^2}{4\pi^2 \hbar^4 r^2};$$

a második tagot elhanyagolhatjuk, hacsak T nincs túl közel T_0 -hoz (és így n_0 nem túl kicsi). Az ellenkező határesetben, ha $r \ll \hbar/\sqrt{mT}$, az integrál

$$I \approx \int \bar{n}_{\mathbf{p}} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{\bar{n} - n_0}{g},$$

²³ Itt felhasználtuk a Fourier-transzformáció következő képletét:

$$\int \frac{e^{-\mathbf{r}\cdot\boldsymbol{\kappa}}}{r} e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}} dV = \frac{4\pi}{\kappa^2 + k^2}, \quad \int \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\kappa^2 + k^2} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = \frac{e^{-\mathbf{r}\cdot\boldsymbol{\kappa}}}{4\pi r}.$$

Ezt legegyszerűbben annak figyelembevételével kaphatjuk meg, hogy a $\varphi = e^{-\mathbf{r}\cdot\boldsymbol{\kappa}}/r$ függvény kielégíti a

$$\Delta\varphi - \kappa^2\varphi = -4\pi\delta(\mathbf{r})$$

differentiálegyenletet. Ha ennek az egyenletnek mindkét oldalát $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ -rel megszorozzuk, és az egész térre integráljuk (az $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}\Delta\varphi$ függvényt kétszer parciálisan integrálva), akkor a kívánt eredményt kapjuk.

és így

$$\nu(r) \approx \nu(0) = \frac{\bar{n}^2 - n_0^2}{g\bar{n}}.$$

Megjegyezzük, hogy Bose-gázra $T < T_0$ esetén az $\int \nu dV$ integrál divergens és ezért a (116,5) képlet szerinti számítás a részecskeszám ingadozására végtelen értéket adna, összhangban a 113. §-ban mondottakkal.

118. §. A fluktuációk időkorrelációja

Tekintsünk egy termodinamikai egyensúlyban levő zárt rendszert vagy annak egy részét jellemző fizikai mennyiséget (az első esetben ez nem lehet olyan mennyiség, ami egy zárt rendszerre definíció szerint állandó, mint például az energia). Ez a mennyiség kicsit változik az időben, ingadozik az átlagértéke körül. Jelöljük ismét $x(t)$ -vel e mennyiségnek és átlagértékének a különbségét (így $\bar{x} = 0$).

Az $x(t)$ mennyiség különböző időpontokban felvett értékei között van valamilyen korreláció; ez azt jelenti, hogy x -nek egy adott t időpillanatbeli értéke befolyásolja x egy másik, t' időpillanatban felvett különböző értékeinek a valószínűségét. Az előző szakaszban vizsgált térbeli korrelációkhoz hasonlóan, az időkorreláció is az $\langle x(t)x(t') \rangle$ szorzat átlagértékével jellemezhető. Az átlagoláson – mint általában – most is statisztikus, vagyis az összes olyan érték valószínűsége szerinti átlagolást értünk, amelyet az x mennyiség a t és t' pillanatokban felvehet. Még az 1. §-ban megmutattuk, hogy ilyen statisztikus átlagolás egy időátlaggal ekvivalens, az adott esetben pedig a t és t' idők egyike szerinti átlagolással, adott $t' - t$ különbség mellett. Az így adódó

$$\varphi(t' - t) = \langle x(t)x(t') \rangle \quad (118,1)$$

mennyiség csak a $t' - t$ különbségtől függ; ezt a definíciót ezért a

$$\varphi(t) = \langle x(0)x(t) \rangle \quad (118,2)$$

alakba is írhatjuk. Ha az időkülönbséget végtelen nagyra növeljük, a korreláció nyilvánvalóan eltűnik, és ennek megfelelően a $\varphi(t)$ függvény nullához tart. Megjegyezzük továbbá, hogy a (118,1) definíciónak t és t' cseréjére vonatkozó nyilvánvaló szimmetriája következtében a $\varphi(t)$ függvény páros:

$$\varphi(t) = \varphi(-t). \quad (118,3)$$

Az $x(t)$ mennyiséget az idő függvényének tekintve, burkoltan azt is feltételezzük, hogy ez a mennyiség klasszikusan viselkedik. A fenti definíciót azonban kvantum

mennyiségekre alkalmazható formába is átírhatjuk. E célból az x mennyiség helyett ennek $\hat{x}(t)$ kvantummechanikai időfüggő (Heisenberg-) operátorát vizsgáljuk. A különböző időpontokra vonatkozó $\hat{x}(t)$ és $\hat{x}(t')$ operátorok általában nem cserélhetők fel, és a korrelációs függvényt most a

$$\varphi(t' - t) = \frac{1}{2} \langle \hat{x}(t) \hat{x}(t') + \hat{x}(t') \hat{x}(t) \rangle \quad (118,4)$$

egyenlőséggel definiáljuk, ahol az átlagolást a pontos kvantumállapotok szerint kell elvégezni.²⁴

Tegyük fel, hogy x olyan mennyiség, amelynek egy meghatározott (az $\langle x^2 \rangle^{1/2}$ átlagos ingadozást lényegesen meghaladó) értékét rögzítve, jellemezhetjük a részleges egyensúlyi állapotot. Más szóval, tételezzük fel, hogy x adott értékénél a részleges egyensúly kialakulásának relaxációs ideje sokkal kisebb, mint az az idő, ami ahhoz szükséges, hogy magának az x mennyiségnek az egyensúlyi értéke kialakuljon. Ez a feltétel számos, fizikai szempontból érdekes mennyiségre teljesül. Az ilyen mennyiségek fluktuációit *kvázistacionárius* fluktuációknak nevezzük.²⁵ Ebben a szakaszban ezután ilyen típusú fluktuációkat vizsgálunk, és emellett feltételezzük, hogy x klasszikus mennyiség.²⁶

Tételezzük fel továbbá, hogy a teljes egyensúlyhoz való közeledés folyamatában a rendszerben nem jön létre semmilyen más eltérés az egyensúlyi állapottól, amelynek leírása új mennyiségek bevezetését igényelné. Más szóval, a rendszer nemegyensúlyi állapotát x értéke minden időpillanatban teljesen meghatározza (az általánosabb esetet a következő szakaszban vizsgáljuk).

Legyen az x mennyiség értéke egy adott t időpontban nagy az átlagos fluktuációhoz képest, azaz a rendszer legyen távol az egyensúlyi állapottól. Ekkor azt állíthatjuk, hogy a következő időpillanatban a rendszer az egyensúly felé tart, és ennek megfelelően x értéke csökken. Feltévéseink értelmében ekkor az x mennyiség változásának sebességét minden időpillanatban teljesen meghatározza x -nek az adott pillanatban felvett értéke: $\dot{x} = \dot{x}(x)$. Ha x viszonylag kicsi, akkor $\dot{x}(x)$ -et sorba fejthetjük x hat-

²⁴ Újból emlékeztetünk: a statisztikus fizika alapelvei szerint az átlagolás eredménye nem függ attól, hogy mechanikus átlagolást végzünk-e a rendszer stacionárius állapotának hullámfüggvénye szerint, vagy a Gibbs-eloszlás segítségével statisztikusan átlagolunk. Az egyetlen különbség az, hogy az eredményt az első esetben a test energiájával, a másodikban pedig a hőmérséklettel fejezzük ki.

²⁵ Ez a terminológia megfelelőbb, mint amit a könyv előző kiadásában használtunk, ahol ezeket az ingadozásokat termodinamikai fluktuációknak neveztük.

²⁶ A kvantumozás mennyiségek kvázistacionárius ingadozásainak végső képleteit a klasszikus mennyiségekre vonatkozó összefüggésekből kaphatjuk meg kis változtatással, amit a 124.§-ban fogunk megmutatni [l. (124,19)].

ványai szerint, és a lineáris tagot megtartva

$$\frac{dx}{dt} = -\lambda x, \quad (118,5)$$

ahol λ pozitív állandó; a sorfejtés nulladrendű tagja eltűnik, mivel teljes egyensúlyban (azaz $x = 0$ esetén) a dx/dt sebesség nullával egyenlő. A (118,5) egyenlet egy nem-egyensúlyi rendszer linearizált makroszkopikus „mozgásegyenlete”, amely a rendszer relaxációjának folyamatát írja le (a folyamat fizikai természete teljes mértékben az x mennyiség természetétől függ). Az $1/\lambda$ állandó a teljes egyensúly kialakulására vonatkozó relaxációs idő nagyságrendjét határozza meg.

Visszatérve egy egyensúlyi rendszerben lezajló fluktuációkhoz, vezessük be a $\xi_x(t)$ mennyiséget, amelyet az x mennyiség átlagértékeként definiálunk valamely $t > 0$ időpillanatban, feltéve, hogy az ezt megelőző $t = 0$ pillanatban a mennyiségnek meghatározott x értéke volt; ez az átlagérték általában különbözik nullától. Nyilvánvaló, hogy a $\varphi(t)$ korrelációs függvény a $\xi_x(t)$ függvény segítségével a

$$\varphi(t) = \langle x \xi_x(t) \rangle \quad (118,6)$$

alakba írható, ahol az átlagolást már csak a kezdeti $t = 0$ időpillanatban felvett különböző x értékek valószínűségei szerint kell elvégezni.

Az átlagos fluktuációhoz viszonyítva nagy ξ_x értékekre a (118,5) egyenletből következik, hogy

$$\frac{d\xi_x(t)}{dt} = -\lambda \xi_x(t), \quad t > 0. \quad (118,7)$$

Figyelembe véve, hogy $\xi_x(t)$ -t átlagolás útján kaptuk, fel kell tételeznünk, hogy ez az egyenlet a fenti mennyiség tetszőlegesen kis értékeinél is érvényes. Az egyenletet integrálva, és felhasználva, hogy definíció szerint $\xi_x(0) = x$, azt kapjuk, hogy

$$\xi_x(t) = x e^{-\lambda t},$$

majd ezt (118,6)-ba helyettesítve, végül az időkorrelációs függvényt meghatározó kifejezést kapjuk:

$$\varphi(t) = \langle x^2 \rangle e^{-\lambda t}.$$

Ilyen alakban azonban ez a képlet csak $t > 0$ -ra vonatkozik, mivel a levezetések [a (118,7) egyenletben] lényeges volt az a feltételezés, hogy a t időpont $t = 0$ után következik. Ha viszont figyelembe vesszük azt a tényt, hogy a $\varphi(t)$ függvény páros,

akkor a végső képletet a

$$\varphi(t) = \langle x^2 \rangle e^{-\lambda|t|} = \frac{1}{\beta} e^{-\lambda|t|} \quad (118,8)$$

alakba írhatjuk [$\langle x^2 \rangle$ -ot (110,5)-ből vettük], amely pozitív és negatív t -re egyaránt alkalmazható. E függvény jobb és bal oldali deriváltjai a $t = 0$ pontban különböznek egymástól. Ez annak az eredménye, hogy a részleges egyensúly (egy adott x érték melletti egyensúly) kialakulásának idejéhez képest nagy időtartamokat vizsgáltunk. Kisebb időtartamok vizsgálata, ami a „kvázistacionárius” elmélet keretein belül nem végezhető el, a $t = 0$ esetben természetesen a $d\varphi/dt = 0$ eredményt adná, aminek t minden folytonosan differenciálható páros függvényére teljesülnie kell.

A fenti elméletet más módon is megfogalmazhatjuk, aminek meghatározott előnyei lehetnek.

Magára az x mennyiségre (és nem annak ξ_x átlagértékére) vonatkozó $\dot{x} = -\lambda x$ egyenlet, ahogy azt korábban megmutattuk, csak az átlagos fluktuációhoz képest nagy x értékekre érvényes. Tetszőleges x értékeknél viszont \dot{x} -ot írjuk az

$$\dot{x} = -\lambda x + y \quad (118,9)$$

alakba, ami egyúttal az új y mennyiség definíciója. Bár ingadozásának abszolút értéke tekintetében az oszcilláló y mennyiség jellege az idők folyamán egyáltalán nem változik meg, (a fenti értelemben) nagy x értékeknél azonban y viszonylag kis mennyiség, amelyet a (118,9) egyenletben elhanyagolhatunk. A (118,9) egyenletben az így bevezetett y mennyiség (amelyet véletlen erőnek nevezünk) az x mennyiség fluktuációi forrásának tekinthető. A véletlen erő $\langle y(0)y(t) \rangle$ korrelációs függvényét ekkor úgy kell megadni, hogy az $\langle x(0)x(t) \rangle$ átlag a helyes (118,8) eredményt adja. Ezért fel kell tételni, hogy

$$\langle y(0)y(t) \rangle = 2\lambda \langle x^2 \rangle \delta(t) = \frac{2\lambda}{\beta} \delta(t). \quad (118,10)$$

Ennek helyességéről könnyen meggyőződhetünk, ha felírjuk a (118,9) egyenlet megoldását:

$$x(t) = e^{-\lambda t} \int_{-\infty}^t y(\tau) e^{\lambda \tau} d\tau,$$

és az előzőleg kettős integrál alakjában felírt $x(0)x(t)$ szorzatot átlagoljuk.

A (118,10) eltűnése (ha $t \neq 0$) azt jelenti, hogy az $y(t)$ mennyiségnek a különböző időpontokban felvett értékei között nincs korreláció. Valójában ez az állítás természetesen csak közelítőleg igaz, és azt jelenti, hogy az $y(t)$ értékek között csak a részleges egyensúly (egy adott x érték melletti egyensúly) kialakításához szükséges idő-

vel megegyező nagyságrendű időtartamon belül van korreláció; ezt az időtartamot pedig az ismertett elméletben, ahogy azt korábban már említettük, elhanyagolhatóan kicsinek tekintjük.

119. §. A fluktuációk időkorrelációja több mennyiség esetén

Az előző szakaszban kapott eredményeket általánosíthatjuk olyan fluktuációkra, amelyekben egyszerre több x_1, x_2, \dots, x_n mennyiség tér el az átlagértékétől. Ezeket a mennyiségeket most is az egyensúlyi értékeiktől mérjük, és így az összes \bar{x} átlagérték nullával egyenlő.

A fenti mennyiségek fluktuációinak korrelációs függvényeit (a klasszikus elméletben) a

$$\varphi_{ik}(t-t') = \langle x_i(t') x_k(t) \rangle \quad (119,1)$$

összefüggések határozzák meg. Már a fenti definícióból látható, hogy ezeknek megvan a következő nyilvánvaló szimmetriatulajdonsága:

$$\varphi_{ik}(t) = \varphi_{ki}(-t). \quad (119,2)$$

A korrelációs függvényeknek azonban létezik még más szimmetriatulajdonsága is, aminek mély fizikai jelentése van. Ez annak a következménye, hogy a test részecskéinek mozgását leíró mechanikai egyenletek az időtükrözéssel szemben invariánsak.²⁷ E szimmetria következtében lényegében mindegy, hogy átlagoláskor az x_i és x_k mennyiségek közül melyiket vesszük a korábbi, és melyiket a későbbi időpillanatban. Ezért $\langle x_i(t') x_k(t) \rangle = \langle x_i(t) x_k(t') \rangle$, azaz fennáll, hogy

$$\varphi_{ik}(t) = \varphi_{ik}(-t). \quad (119,3)$$

A (119,2) és (119,3) tulajdonságokból az is következik, hogy $\varphi_{ik}(t) = \varphi_{ki}(t)$.

Ennél a levezetésnél hallgatólagosan feltételeztük, hogy maguk az x_i mennyiségek az idő előjelenek megváltoztatásakor változatlanok maradnak. Vannak azonban olyan mennyiségek is, amelyek az időtükrözés során előjelet váltanak (például valamilyen makroszkopikus mozgások sebességeivel arányos mennyiségek). Ha mindkét

²⁷ Feltéve, hogy a rendszer nincs mágneses térben, és az egész rendszer nem forog (lásd később a 120. §-t).

(x_i és x_k) mennyiségnek megvan ez a tulajdonsága, akkor a (119,3) összefüggés továbbra is érvényes marad. Ha viszont az egyik mennyiség előjelet vált, a másik pedig változatlan marad, akkor az időtükrözési szimmetria azt jelenti, hogy $\langle x_i(t')x_k(t) \rangle = -\langle x_i(t)x_k(t') \rangle$, azaz

$$\varphi_{ik}(t) = -\varphi_{ik}(-t). \quad (119,4)$$

Ebből és (119,2)-ből az következik, hogy $\varphi_{ik}(t) = -\varphi_{ki}(t)$.

Úgy, mint az előző szakaszban, most is feltételezzük, hogy a fluktuációk kváziszacionáriusak, azaz az x_1, \dots, x_n mennyiségeknek (az átlagos fluktuációk határain kívül eső) értékei valamilyen makroszkopikus, részleges egyensúlyi állapotot határoznak meg. A teljes egyensúlyhoz való közeledés alatt az x_i mennyiségek időben változnak; tételezzük fel, hogy az $x_i(t)$ függvények együttese teljesen meghatározza ezt a folyamatot, és ennek során az egyensúlytól semmilyen más eltérés nem jön létre. Ekkor az x_i mennyiségek változásának sebessége minden nemegyensúlyi állapotban az itt felvett x_1, \dots, x_n értékek függvénye:

$$\dot{x}_i = \dot{x}_i(x_1, \dots, x_n). \quad (119,5)$$

Ha a rendszer a teljes egyensúlyhoz viszonylag közeli állapotban van (azaz ha az x_i mennyiségek kicsinek tekinthetők), akkor a (119,5) függvényeket x_i -k hatványai szerint sorba fejthetjük, és megállhatunk az elsőrendű tagnál. Az x_i mennyiség változásának sebessége az

$$\dot{x}_i = -\lambda_{ik}x_k \quad (119,6)$$

lineáris összegek alakjába írható λ_{ik} állandó együtthatókkal;²⁶ ezek a kifejezések a (118,5) egyenlet általánosításai.

Innen áttérhetünk a korrelációs függvényekre vonatkozó egyenletekre, ugyanúgy, mint a 118.§-ban. Vezessük be az x_i mennyiségek $\xi_i(t)$ átlagértékeit egy $t > 0$ időpontban, egy előző, $t = 0$ időpillanatban felvett adott x_1, x_2, \dots értékek mellett [a $\xi_i(t)$ jelölésben ezeket a mennyiségeket a rövidség kedvéért elhagytuk]. A $\xi_i(t)$ átlagok ugyanazokat a (119,6) egyenleteket elégítik ki, mint maguk az x_i mennyiségek:

$$\dot{\xi}_i = -\lambda_{ik}\xi_k, \quad (119,7)$$

és (119,7) már nemcsak (az átlagos fluktuációhoz képest) nagy, hanem tetszőlegesen kicsi $\xi_i(t)$ értékekre is érvényes. A korrelációs függvényeket az $\xi_i(t)$ átlagokból úgy kaphatjuk meg, ha ezeket $x_i = x_i(0)$ -val megszorozzuk, és a különböző x_i értékek

²⁶ Úgy, mint a 111.§-ban, a kétszer ismétlődő indexek összegeztést jelentenek 1-től n -ig.

valószínűségei szerint átlagoljuk: $\varphi_{ik}(t) = \langle \xi_i(t)x_k \rangle$. Ezt a műveletet a (119,7) egyenlettel elvégezve, azt kapjuk, hogy

$$\frac{d}{dt} \varphi_{ik}(t) = -\lambda_{ik}\varphi_{ik}(t), \quad t > 0 \quad (119,8)$$

(ebben az egyenletrendszerben az l index szabadon változik).

Már korábban rámutattunk arra, hogy a (119,6) egyenletek egy nemegyensúlyi rendszer linearizált makroszkopikus „mozgásegyenletei”, melyek a rendszer relaxációjának folyamatát írják le. Láttuk, hogy az ingadozások korrelációs függvényeinek egyenletrendszerét úgy kaphatjuk meg, hogy ezekben a „mozgásegyenletekben” az $x_i(t)$ mennyiségeket egyszerűen a $\varphi_{ik}(t)$ függvényekkel helyettesítjük, amelyekben az l „szabad” index 1-től n -ig minden értéket felvehet. Az így kapott egyenletek $t > 0$ időkre vonatkoznak, és integrálásuk során a

$$\varphi_{ik}(0) = \langle x_i(0)x_k(0) \rangle \equiv \langle x_i x_k \rangle = \beta_{ik}^{-1} \quad (119,9)$$

„kezdeti feltételt” kell figyelembe venni [az $\langle x_i x_k \rangle$ átlagértékek ismert, (111,9) értékekkel egyenlők]. A $t < 0$ időkre a korrelációs függvények ezután szimmetriatulajdonságaik segítségével közvetlenül meghatározhatók.

120. §. A kinetikus együtthatók szimmetriája

Térjünk vissza ismét a (119,6) makroszkopikus egyenletekhez, amelyek a teljes egyensúlyhoz közeli nemegyensúlyi rendszer relaxációját írják le:²⁹

$$\dot{x} = -\lambda_{ik}x_k. \quad (120,1)$$

Ezeknek az egyenleteknek mély belső szimmetriájuk van, ami azonban csak akkor válik világossá, ha az egyenleteknek a jobb oldalát nem magukkal az x_i makroszkopi-

²⁹ A konkrét alkalmazásokban előfordul olyan eset, amikor a teljes egyensúly (amihez a rendszer tart) függ valamilyen külső paraméterektől (például a térfogattól, külső tértől stb.), amelyek időben lassan változnak; ezekkel együtt a vizsgált mennyiségek egyensúlyi (átlagos) értékei is megváltoznak. Ha ez a változás elég lassú, akkor az ismertetett összefüggéseket továbbra is használhatjuk azzal a különbséggel, hogy az \bar{x}_i átlagértékekről nem tételezhetjük fel, hogy egész idő alatt nullával egyenlők; ezeket $x_i^{(0)}$ -val jelölve, (120,1) helyett a következő összefüggést kell felírunk:

$$\dot{x}_i = -\lambda_{ik}(x_k - x_k^{(0)}). \quad (120,1a)$$

kus mennyiségekkel fejezzük ki (melyek változásának sebességei az egyenletek bal oldalán állnak), hanem ezeknek a 111.§-ban már bevezetett „termodinamikai konjugáltjaival”:

$$X_i = -\frac{\partial S}{\partial x_i} \quad (120,2)$$

Egyensúlyban a rendszer entrópiája maximális, és így minden $X_i = 0$. Nullától különböző, de viszonylag kis x_1, x_2, \dots értékekre (azaz a rendszernek a teljes egyensúlytól csak kevéssé eltérő állapotaiban) viszont az X_i mennyiségeket az

$$X_i = \beta_{ik} x_k \quad (120,3)$$

lineáris függvény alakjában fejezhetjük ki. A β_{ik} állandó együtthatók X_i első, azaz S második deriváltjai, és ezért

$$\beta_{ik} = \beta_{ki} \quad (120,4)$$

Ha (120,3)-ból az x_i mennyiségeket kifejezzük X_i -k segítségével, és (120,1)-be helyettesítjük, akkor a relaxációs egyenletre az

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik} X_k \quad (120,5)$$

alakot kapjuk, ahol

$$\gamma_{ik} = \lambda_{il} \beta_{lk}^{-1} \quad (120,6)$$

új állandók; ezeket *kinetikus együtthatóknak* nevezzük. Most bebizonyítjuk a *kinetikus együtthatóknak* egy fontos *szimmetriatulajdonságát* vagy másként az *Onsager-tételt* (L. Onsager, 1931), amelynek értelmében

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki} \quad (120,7)$$

A bizonyítás az előző szakaszban említett tényen alapszik, miszerint az egyensúlyi rendszer fluktuációit jellemző mennyiségek is ugyanezeket a (120,1) vagy (120,5) egyenleteket elégítik ki. Vezessük be a fluktuáló x_i mennyiségek $\xi_i(t)$ és az X_i mennyiségek $\Xi_i(t)$ átlagértékeit valamely t időpillanatban, feltéve, hogy a $t = 0$ pillanatban az összes x_1, x_2, \dots érték adott; ekkor

$$\dot{\xi}_i = -\gamma_{ik} \Xi_k \quad (t > 0). \quad (120,8)$$

Használjuk most fel a fluktuációk időtükrözési szimmetriáját (egyensúlyi rendszerben); ezt a (119,3) összefüggés fejezi ki, amit az

$$\langle x_i(t) x_k(0) \rangle = \langle x_i(0) x_k(t) \rangle \quad (120,9)$$

alakba írhatunk, vagy a $\xi_i(t)$ mennyiségek segítségével

$$\langle \dot{\xi}_i(t) x_k \rangle = \langle x_i \dot{\xi}_k(t) \rangle, \quad (120,10)$$

ahol a $t = 0$ pillanatban felvett összes különböző x_i érték valószínűsége szerint kell átlagolni. Differenciáljuk ezt az egyenletet t szerint, és (120,8)-ból helyettesítsük be a ξ_i deriváltat:

$$\gamma_{il} \langle \Xi_l(t) x_k \rangle = \gamma_{kl} \langle x_i \Xi_l(t) \rangle.$$

Ha $t = 0$, a Ξ_i mennyiségek nyilvánvalóan $X_i(0)$ -val egyeznek meg, ezért a felfrt egyenletet $t = 0$ -nál véve, azt kapjuk, hogy

$$\gamma_{il} \langle X_i x_k \rangle = \gamma_{kl} \langle X_i x_i \rangle,$$

ahol az átlagolandó szorzatban mindkét tényezőt ugyanabban az időpillanatban kell venni. De (111,8) szerint ebben az esetben $\langle X_i x_k \rangle = \delta_{ik}$, és így a kívánt (120,7) eredményre jutunk.³⁰

Ezzel az eredménnyel kapcsolatban azonban a következő két kikötést kell tenni. Az eredmény levezetésekor lényegesen kihasználtuk a mechanika egyenleteinek időtükrözéssel szemben mutatott szimmetriáját. Ez utóbbinak a megfogalmazása azonban némileg megváltozik egyenletesen forgó test fluktuációinak esetében, és olyan testeknél, amelyek külső mágneses térben vannak. Nevezetesen, az időtükrözési szimmetria ezekben az esetekben csak akkor áll fenn, ha egyidejűleg a forgás Ω szögsebességének vagy a \mathbf{H} mágneses térerősségnek az előjelét megváltoztatjuk. Ezért ezekben az esetekben a kinetikus együtthatókra, amelyek Ω -tól vagy \mathbf{H} -tól mint paramétertől függenek, a következő összefüggések állnak fenn:

$$\gamma_{ik}(\Omega) = \gamma_{ki}(-\Omega), \quad \gamma_{ik}(\mathbf{H}) = \gamma_{ki}(-\mathbf{H}). \quad (120,11)$$

Ezenkívül a levezetéskor feltételeztük, hogy az időtükrözésnél maguk az x_i és x_k mennyiségek nem változnak. A (120,9) összefüggés és így a (120,7) eredmény érvényes marad abban az esetben is, ha mindkét mennyiség előjelet vált az időtükrözésnél (mindkettő valamilyen makroszkopikus mozgás sebességével arányos). Ha viszont az x_i, x_k mennyiségek egyike előjelet vált, a másik pedig változatlan marad, akkor a

³⁰ Felhívjuk a figyelmet arra, hogy ebben a vonatkozásban nem használhatjuk (120,9) helyett a (119,2) összefüggést, amely szerint $\langle x_i(0) x_k(t) \rangle = \langle x_i(-t) x_k(0) \rangle$. Megmutatható, hogy ezt az összefüggést t szerint differenciálva, majd $t = 0$ helyettesítést alkalmazva [(120,9) felhasználásával], az $\langle \dot{x}_i x_k \rangle = 0$ egyenlőséget kapjuk. Valójában azonban a vizsgált közelítésben a $\varphi_{ik}(t)$ függvénynek (úgy, mint $\varphi(t)$ -nek a 118.§-ban) a $t = 0$ pontban a jobb- és baloldali deriváltja különböző.

levezetéskor (119,3) helyett (119,4)-ből kell kiindulnunk, és a kinetikus együtthatók szimmetriáját a következő módon fogalmazhatjuk meg:

$$\gamma_{ik} = -\gamma_{ki}. \quad (120,12)$$

Teljesen hasonló eredmények érvényesek a ζ_{ik} kinetikus együtthatókra is, amelyek a „termodinamikai konjugáltakra” vonatkozó (120,5) típusú relaxációs egyenletekben szerepelnek:

$$\dot{X}_i = -\zeta_{ik}X_k, \quad \zeta_{ik} = \beta_{il}\lambda_{lk}. \quad (120,13)$$

A ζ_{ik} és a γ_{ik} együtthatók szimmetriatulajdonságai azonosak. Erről meggyőződhetünk az előzőhöz hasonló levezetés segítségével is, de a szimmetriatulajdonságok azonos-sága az x_i és X_i mennyiségek közötti kölcsönös megfeleltetés következtében (l. 6. láb-jegyzet) eleve nyilvánvaló.

Ha az időtükrözésnél az összes x_1, \dots, x_n mennyiség azonosan viselkedik (és így a γ_{ik} mennyiségek mátrixa szimmetrikus), akkor az \dot{x}_i sebességeket az X_i mennyiségek γ_{ik} együtthatók segítségével felépített kvadratikus függvényének deriváltjaiként fejezhetjük ki:

$$\dot{x}_i = -\frac{\partial f}{\partial X_i}, \quad f = \frac{1}{2} \gamma_{ik} X_i X_k. \quad (120,14)$$

Az f függvény jelentősége abban áll, hogy segítségével meghatározhatjuk a rendszer S entrópiája változásának sebességét:

$$\dot{S} = \frac{\partial S}{\partial x_i} \dot{x}_i = -X_i \dot{x}_i = X_i \frac{\partial f}{\partial X_i},$$

és mivel f az X_i mennyiségek kvadratikus függvénye, ezért Euler-tétele szerint

$$\dot{S} = 2f. \quad (120,15)$$

Az egyensúlyi állapothoz közeledve, az entrópia növekszik, valamilyen maximumhoz tart. Ezért az f kvadratikus alak pozitív definit; ez a γ_{ik} együtthatókra meghatározott feltételeket jelent. Az f függvényt az x_i mennyiségekkel is kifejezhetjük; a függvény deriváltjai ekkor az \dot{X}_i sebességeket határozzák meg:

$$\dot{X}_i = -\frac{\partial f}{\partial x_i}, \quad f = \frac{1}{2} \zeta_{ik} x_i x_k. \quad (120,16)$$

Az $\dot{S} = -x_i \dot{X}_i = 2f$ egyenlőség természetesen továbbra is fennáll.

Külső közegben levő test esetében a (120,15) képletet átalakíthatjuk, felhasználva azt a tényt, hogy egy zárt rendszer entrópiájának a megváltozása az egyensúlytól való eltérés során $-R_{\min}/T_0$, ahol R_{\min} az a minimális munka, amely ahhoz szükséges, hogy a rendszert egyensúlyi állapotából az adott állapotba vigyük át [l. (20,8)].³¹ Tételezzük fel továbbá, hogy $R_{\min} = \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V$ (ahol E, S, V a testre vonatkozik, T_0, P_0 pedig a közeg hőmérséklete és nyomása). Így

$$\dot{E} - T_0 \dot{S} + P_0 \dot{V} = 2fT_0. \quad (120,17)$$

Ha az egyensúlyból a rendszert például állandó (T_0 -val és P_0 -val egyenlő) hőmérsékleten és nyomáson tértjük ki, akkor

$$\dot{\Phi} = -2fT, \quad (120,18)$$

ha pedig állandó hőmérsékleten és térfogaton, akkor

$$\dot{F} = -2fT. \quad (120,19)$$

121. §. A disszipációs függvény

A külső közegben levő testek makroszkopikus mozgása általában irreverzibilis súrlódási folyamatokkal jár, melyek végül is a mozgás megszűnését eredményezik. A testek kinetikus energiája ezalatt hővé alakul át, vagy ahogy mondani szokás, *disszipálódik*.

Ilyen mozgás tisztán mechanikai leírása nyilvánvalóan nem lehetséges; mivel a makroszkopikus mozgás energiája a test és a közeg molekulái termikus mozgásának energiájává alakul át, ezért az ilyen tárgyalásmód az összes részecske mozgásegyenletek a felírását szükségessé tenné. Ezért az a kérdés, hogy egy közegben történő mozgásra felállíthatók-e olyan egyenletek, amelyek csak a testek makroszkopikus koordinátáit tartalmazzák, a statisztikus fizika témakörébe tartozik.

Ez a feladat azonban általános alakban nem oldható meg. Mivel a test atomjainak belső mozgása nemcsak attól függ, hogy milyen a test mozgása egy adott időpillanatban, hanem attól is, hogy korábban hogyan zajlott le ez a mozgás, a mozgás-

³¹ Az entrópiaváltozás és R_{\min} között fennálló fenti összefüggés következtében az X_i mennyiségek definícióját az

$$X_i = \frac{1}{T_0} \frac{\partial R_{\min}}{\partial x_i} \quad (120,2a)$$

alakba is írhatjuk, amely néha célszerűbb, mint (120,2) [l. (22,7)].

egyenletekben általában nemcsak a testek Q_1, Q_2, \dots, Q_s makroszkopikus koordinátái, valamint ezek első és második deriváltjai lépnek fel, hanem az összes magasabb rendű derivált is [pontosabban a $Q_i(t)$ függvények meghatározott integráloperátorok alatt szerepelnek]. Ekkor a rendszer makroszkopikus mozgásának természetesen nincs Lagrange-függvénye, és a különböző esetekben a mozgásegyenletek jellege lényegesen különböző lesz.

A mozgásegyenleteket általános alakban abban az esetben írhatjuk fel, amikor feltelezhetjük, hogy a Q_i koordináták és a \dot{Q}_i sebességek egy adott időpillanatban a rendszer állapotát teljesen meghatározzák, és a magasabb rendű deriváltak elhanyagolhatók (ennek a pontosabb feltételét minden esetben külön-külön meg kell vizsgálni). Fel fogjuk tételezni továbbá, hogy maguk a \dot{Q}_i sebességek is eléggé kicsik, és így ezek magasabb hatványai elhanyagolhatók. Végül tegyük fel, hogy a mozgás meghatározott egyensúlyi helyzetek körüli kis rezgésekből áll; ebben a vonatkozásban rendszerint ilyen esettel állunk szemben. A Q_i koordinátákat ekkor úgy választjuk meg, hogy az egyensúlyi helyzetekben $Q_i = 0$ legyen. Ekkor a rendszer $K(\dot{Q}_i)$ kinetikus energiája a \dot{Q}_i sebességek függvénye, és nem függ maguktól a Q_i koordinátáktól. A külső erők hatásával kapcsolatos $U(Q_i)$ potenciális energia viszont a Q_i koordináták kvadratikus függvénye.

Vezessük be a P_i általánosított impulzusokat, amelyeket – mint általában – a

$$P_i = \frac{\partial K(\dot{Q}_i)}{\partial \dot{Q}_i} \quad (121,1)$$

egyenlettel definiálunk. Ezek az egyenletek az impulzusokat a sebességek lineáris kombinációjaként állítják elő. Segítségükkel a sebességeket kifejezhetjük az impulzusokkal, majd a kinetikus energiába behelyettesítve, ez utóbbit az impulzusok kvadratikus függvényeként kapjuk meg, amelyre fennáll a

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial K(P_i)}{\partial P_i} \quad (121,2)$$

egyenlőség.

Ha a disszipációs folyamatokat teljesen elhanyagoljuk, akkor a mechanika szokásos egyenletei lesznek a mozgásegyenletek, amelyek értelmében az impulzusok idő szerinti deriváltjai a megfelelő általánosított erőkkel egyenlők:

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} \quad (121,3)$$

Mindenekelőtt megjegyezzük, hogy a (121,2) és (121,3) egyenletek alakja megfelel a kinetikus együtthatók szimmetriatulajdonosságainak, ha a 120.§-ban bevezetett

x_1, x_2, \dots, x_{2s} mennyiségeken a Q_i koordinátákat és a P_i impulzusokat értjük. A minimális munka ugyanis, ami ahhoz szükséges, hogy az egyensúlyi helyzeteikben nyugalomban levő testek P_i impulzusokkal a Q_i helyzetekbe kerüljenek, $R_{\min} = K(P_i) + U(Q_i)$. Az X_1, X_2, \dots, X_{2s} mennyiségek szerepét ezért az

$$X_{Q_i} = \frac{1}{T} \frac{\partial R_{\min}}{\partial Q_i} = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial Q_i}, \quad X_{P_i} = \frac{1}{T} \frac{\partial R_{\min}}{\partial P_i} = \frac{1}{T} \frac{\partial K}{\partial P_i}$$

deriváltak játsszák (l. 31. lábjegyzet), a (121,2) és (121,3) egyenletek pedig a (120,5) összefüggéseknek felelnek meg, ahol

$$\gamma_{Q_i P_i} = -T = -\gamma_{P_i Q_i},$$

(120,12)-vel összhangban [itt azzal az esettel állunk szemben, mikor az idő előjelének megváltoztatásakor az egyik mennyiség (Q_i) változatlan marad, a másik (P_i) pedig előjelet vált].

A (120,5) általános összefüggéseknek megfelelően a disszipációs folyamatokat figyelembe vevő mozgásegyenleteket úgy írhatjuk fel, hogy a (121,2) és (121,3) egyenletek jobb oldalához az X_{Q_i}, X_{P_i} mennyiségeknek további lineáris kombinációt adjuk hozzá úgy, hogy a kinetikus együtthatók kívánt szimmetriája ezután is fennálljon. Könnyen belátható azonban, hogy a (121,2) egyenlőségeket változatlanul kell hagyni, ezek az egyenlőségek ugyanis egyszerűen az impulzusok (121,1) definíciójának a következményei a disszipációs folyamatok jelenlététől vagy hiányától függetlenül. Így látható, hogy a (121,3) egyenletekhez csak az X_{P_i} mennyiség lineáris kombinációt adhatjuk hozzá (azaz amelyek a $\partial K/\partial P_i$ deriváltakat tartalmazzák); ellenkező esetben megsértenénk a kinetikus együtthatók szimmetriáját.

Így tehát a

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \sum_{k=1}^s \gamma_{ik} \frac{\partial K}{\partial P_k}$$

alakú egyenlőségek rendszerét kapjuk, ahol a γ_{ik} állandó együtthatókra fennállnak a

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki} \quad (121,4)$$

összefüggések. A $\partial K/\partial P_k = \dot{Q}_k$ egyenlőséget beírva, végül

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \sum_{k=1}^s \gamma_{ik} \dot{Q}_k \quad (121,5)$$

Ez a keresett mozgásegyenlet-rendszer. Látjuk, hogy a vizsgált közelítésben a disszipációs folyamatok jelenléte *súrlódási erők* megjelenésére vezet, amelyek a mozgás

sebességeitől lineárisan függenek. A (121,4) összefüggés következtében ezeket az erőket az

$$f = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \gamma_{ik} \dot{Q}_i \dot{Q}_k \quad (121,6)$$

kvadratikussá függvény megfelelő sebességek szerint képzett deriváltjainak alakjában írhatjuk fel; ezt a függvényt *disszipációs függvénynek* nevezzük. Ekkor

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i} \quad (121,7)$$

Az $L = K - U$ Lagrange-függvényt bevezetve, ezek a mozgásegyenletek a

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} - \frac{\partial L}{\partial Q_i} = -\frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i} \quad (121,8)$$

alakba írhatók, amelyek abban különböznek a Lagrange-egyenletek szokásos alakjától, hogy most a jobb oldalon a disszipációs függvény deriváltjai állnak.

A súrlódás következtében a mozgó testek $K + U$ teljes mechanikai energiája csökken. A 120. § általános eredményeinek megfelelően e csökkenés sebességét a disszipációs függvény határozza meg. Mivel a 120. §-ban alkalmazott jelölések és a mostaniak között van némi különbség, ezért ezt ismét felírjuk:

$$\frac{d}{dt}(K + U) = \sum_{i=1}^s \left(\frac{\partial K}{\partial P_i} \dot{P}_i + \frac{\partial U}{\partial Q_i} \dot{Q}_i \right) = \sum_i \dot{Q}_i \left(\dot{P}_i + \frac{\partial U}{\partial Q_i} \right),$$

vagy (121,7)-et behelyettesítve, és figyelembe véve, hogy a disszipációs függvény kvadratikussá, a várakozásnak megfelelően a

$$\frac{d}{dt}(K + U) = -\sum_i \dot{Q}_i \frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i} = -2f \quad (121,9)$$

alakot kapjuk.

Végül megjegyezzük, hogy külső mágneses tér jelenléte esetén a mozgásegyenletek továbbra is (121,5) alakúak, azzal a különbséggel, hogy (121,4) helyett most

$$\gamma_{ik}(\mathbf{H}) = \gamma_{ki}(-\mathbf{H})$$

áll fenn. Ennek következtében azonban most nem létezik disszipációs függvény, amelynek deriváltjai meghatároznák a súrlódási erőket; ezért a mozgásegyenletek nem írhatók a (121,7) alakba.

122. §. A fluktuációk spektrális felbontása

Vezessük be a fluktuáló $x(t)$ mennyiség spektrális felbontását a Fourier-sorfejtés szokásos képlete szerint:

$$x_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{i\omega t} dt, \quad (122,1)$$

és fordítva:

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} x_\omega e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi}. \quad (122,2)$$

Meg kell jegyezni, hogy a gyakorlatban a (122,1) integrál divergens, mivel $x(t)$ nem tart nullához, ha $|t| \rightarrow \infty$. Ez a körülmény azonban nem lényeges az ezután következő formális levezetések szempontjából, amelyeknek célja határozottan véges négyzet átlagok kiszámítása.³²

A korrelációs függvény (118,1) definíciójába (122,2)-t behelyettesítve, azt kapjuk, hogy

$$\varphi(t' - t) = \langle x(t') x(t) \rangle = \iint_{-\infty}^{\infty} \langle x_\omega x_{\omega'} \rangle e^{-i(\omega t + \omega' t')} \frac{d\omega d\omega'}{(2\pi)^2}. \quad (122,3)$$

Ahhoz, hogy az egyenlet jobb oldalán álló integrál csak a $t - t'$ különbség függvénye legyen, az szükséges, hogy az integrandus egy $\omega + \omega'$ argumentumú δ -függvényt tartalmazzon, azaz

$$\langle x_\omega x_{\omega'} \rangle = 2\pi (x^2)_\omega \delta(\omega + \omega') \quad (122,4)$$

fennálljon. Ezt az összefüggést az $(x^2)_\omega$ szimbólummal jelölt mennyiség definíciójának tekinthetjük. Bár x_ω komplex mennyiség, $(x^2)_\omega$ azonban nyilvánvalóan valós. A (122,4) kifejezés ugyanis csak akkor különbözik nullától, ha $\omega' = -\omega$, és szimmetrikus ω és ω' felcserélésével szemben; ezért $(x^2)_\omega = (x^2)_{-\omega}$, ω előjelének megváltoztatása pedig a komplex konjugált mennyiségekre való áttérést jelenti.

Behelyettesítve (122,4)-et (122,3)-ba és a δ -függvény segítségével a $d\omega$ szerinti integrálást elvégezve,

$$\varphi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} (x^2)_\omega e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi}. \quad (122,5)$$

³² A fluktuációk spektrális sorfejtésének bevezetésekor Sz. M. Ritov módszerét követjük.

$\varphi(0)$ például a fluktuáló mennyiség négyzetének átlaga:

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (x^2)_{\omega} \frac{d\omega}{2\pi} = \int_0^{\infty} 2(x^2)_{\omega} \frac{d\omega}{2\pi}. \quad (122,6)$$

Látjuk, hogy a fluktuáció négyzetének átlagát képezve és kiszámítva ennek spektrális sűrűségét, éppen $(x^2)_{\omega}$ adódik [vagy $2(x^2)_{\omega}$, ha az integrálási tartomány csak a pozitív frekvenciákra terjed ki]. Ez a mennyiség viszont (122,5) szerint a korrelációs függvény Fourier-komponense is. A fordított összefüggés:

$$(x^2)_{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(t) e^{i\omega t} dt. \quad (122,7)$$

A felírt képletekben feltételezzük, hogy $x(t)$ klasszikus mennyiség. Kvantummechanikai mennyiség esetén a (122,1) és (122,2) felbontás az időfüggő $\hat{x}(t)$ operátorra vonatkozik, az $(x^2)_{\omega}$ spektrális sűrűség definícióját pedig [(122,4) helyett] az

$$\frac{1}{2} \langle \hat{x}_{\omega} \hat{x}_{\omega'} + \hat{x}_{\omega'} \hat{x}_{\omega} \rangle = 2\pi (x^2)_{\omega} \delta(\omega + \omega') \quad (122,8)$$

alakba írhatjuk.

Egy mennyiség kvázistacionárius fluktuációjának korrelációs függvényére a 118. §-ban a (118,8) kifejezést kaptuk. Ennek spektrális felbontására elemi integrálás segítségével a következő eredmény adódik:

$$(x^2)_{\omega} = \frac{1}{\beta} \left[\frac{1}{\lambda - i\omega} + \frac{1}{\lambda + i\omega} \right] = \frac{2\lambda}{\beta(\omega^2 + \lambda^2)}. \quad (122,9)$$

A kvázistacionárius fluktuációknak megfelelő közelítés fizikai jelentésének megfelelően, ez a kifejezés csak olyan frekvenciákra alkalmazható, amelyek kicsik a részleges egyensúly kialakulási idejének reciprokához képest.

A 118. § végén bevezetett $y(t)$ véletlen erő segítségével a fluktuáló x mennyiség időfüggését az $\dot{x} = -\lambda x + y$ egyenlet írja le. Ezt $e^{i\omega t}$ -vel megszorozva és t szerint $-\infty$ -től $+\infty$ -ig (az $\dot{x}e^{i\omega t}$ tagot parciálisan³³) integrálva, a $(\lambda - i\omega)x_{\omega} = y_{\omega}$ összefüggést kapjuk. Ebből nyilvánvaló, hogy

$$(y^2)_{\omega} = (\omega^2 + \lambda^2) (x^2)_{\omega} = \frac{2\lambda}{\beta}. \quad (122,10)$$

³³ Ekkor az $x(\pm\infty)$ -t tartalmazó tagokat el kell hagyni; ezek megjelenése a (122,1) integrálok tényleges divergenciájával kapcsolatos. Formális szempontból azonban ezek a tagok az $\langle y_{\omega} y_{\omega'} \rangle$ átlag kiszámítása során nem lényegesek, mivel az $\omega' = -\omega$ frekvenciára végesek, és a δ -függvényt tartalmazó alapvető tagok mellett figyelmen kívül hagyhatók.

Ez a kifejezés természetesen (118,10)-ből közvetlenül is megkapható. A $\delta(t)$ delta-függvény jelenléte (118,10)-ben annak felel meg, hogy (122,10)-ben $(y^2)_{\omega}$ független ω -tól.

A felírt képletek közvetlenül általánosíthatók több x_1, x_2, \dots termodinamikai mennyiség egyidejű fluktuációjára. A megfelelő $\varphi_{ik}(t)$ korrelációs függvényeket a 119. §-ban határoztuk meg. Ezek spektrális felbontásának komponensei:

$$(x_i x_k)_{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{ik}(t) e^{i\omega t} dt \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \langle x_i(t) x_k(0) \rangle e^{i\omega t} dt, \quad (122,11)$$

(122,4) helyett pedig

$$\langle x_i x_k \rangle = 2\pi (x_i x_k)_{\omega} \delta(\omega + \omega') \quad (122,12)$$

írható [az $(x_i x_k)_{\omega}$ jelölésben a tényezők sorrendje lényeges!].

Az idő előjelének megváltoztatása a spektrális felbontásban az $\omega \rightarrow -\omega$ helyettesítéssel ekvivalens, ez pedig az $(x_i x_k)_{\omega}$ mennyiség komplex konjugáltját jelenti. Ezért a (119,2) $\varphi_{ik}(t) = \varphi_{ki}(-t)$ egyenlőség azt jelenti, hogy

$$(x_i x_k)_{\omega} = (x_k x_i)_{-\omega} = (x_k x_i)_{\omega}^*. \quad (122,13)$$

A fluktuációk időtükrözési szimmetriáját viszont — amelyeket a (119,3) vagy a (119,4) egyenlőségek fejeznek ki — a spektrális felbontás nyelvén az

$$(x_i x_k)_{\omega} = \pm (x_i x_k)_{-\omega} = \pm (x_i x_k)_{\omega}^*. \quad (122,14)$$

alakba írhatjuk, ahol a +, ill. — előjel arra az esetre vonatkozik, amikor az x_i és x_k mennyiségek azonos, ill. különböző módon viselkednek az időtükrözésnél; az első esetben tehát az $(x_i x_k)_{\omega}$ mennyiség valós, és szimmetrikus az i, k indexekben, a másodikban pedig képzetes és antiszimmetrikus.

A 119. §-ban felírtuk a kvázistacionárius fluktuációk korrelációs függvényeire vonatkozó (119,8) egyenletrendszer. Ez spektrális felbontás segítségével könnyen megoldható.

Mivel a (119,8) egyenletek csak $t > 0$ időkre vonatkoznak, alkalmazzunk rájuk egy „egyoldalú” Fourier-transzformációt: az egyenleteket szorozzuk meg $e^{i\omega t}$ -vel, és integráljunk t szerint 0-tól ∞ -ig. Az $e^{i\omega t} \dot{\varphi}_{ii}(t)$ tagot integráljuk parciálisan; a $\varphi_{ii}(\infty) = 0$ egyenlőséget figyelembe véve, azt kapjuk, hogy

$$-\varphi_{ii}(0) - i\omega (x_i x_i)_{\omega}^{(+)} = -\lambda_{ik} (x_k x_i)_{\omega}^{(+)},$$

ahol bevezettük az

$$(x_i x_i)_{\omega}^{(+)} = \int_0^{\infty} \varphi_{ii}(t) e^{i\omega t} dt \quad (122,15)$$

jelölést. A $\varphi_{ii}(0)$ értéket a (119,9) „kezdeti feltételek” határozzák meg; ezért

$$(\lambda_{ik} - i\omega\delta_{ik})(x_k x_i)_\omega^{(+)} = \beta_{ii}^{-1},$$

vagy

$$(\zeta_{ik} - i\omega\beta_{ik})(x_k x_i)_\omega^{(+)} = \delta_{ii},$$

ahol a λ_{ik} együtthatók helyett bevezettük a (szimmetriájuk következtében) célszerűbben alkalmazható $\zeta_{ik} = \beta_{ii}\lambda_{ik}$ kinetikus együtthatókat [l. (120,13)]. Ennek az algebrai egyenletrendszernek a megoldása:

$$(x_k x_i)_\omega^{(+)} = (\zeta - i\omega\beta)_{ki}^{-1},$$

ahol a kitevőben a -1 az inverz mátrixot jelenti.

Másrészt a (122,11) spektrális felbontás keresett komponenseit kifejezhetjük a (122,15) „egyoldalú” kifejtés komponenseivel az

$$(x_i x_k)_\omega = (x_i x_k)_\omega^{(+)} + (x_k x_i)_\omega^{(+)*} \quad (122,16)$$

egyenletek segítségével; erről könnyen meggyőződhetünk, ha a $-\infty$ -tól $+\infty$ -ig terjedő integrált két integrál összegére bontjuk ($-\infty$ -tól 0-ig és 0-tól $+\infty$ -ig), és az elsőt a $t \rightarrow -t$ helyettesítést elvégezve, felhasználjuk a (119,2) szimmetriatulajdonságot. Végül tehát azt kapjuk, hogy

$$(x_i x_k)_\omega = (\zeta - i\omega\beta)_{ik}^{-1} + (\zeta + i\omega\beta)_{ki}^{-1}. \quad (122,17)$$

A ζ_{ik} és β_{ik} mátrixok szimmetriatulajdonságai következtében a (112,17) mennyiség automatikusan rendelkezik a (122,13) vagy (122,14) tulajdonságokkal.³⁴

A kapott eredményeket más alakban is megfogalmazhatjuk, ha a relaxációs egyenletekben bevezetjük a „véletlen erőket”, ahhoz hasonlóan, ahogy ezt a 118. § végén egyetlen fluktuáló mennyiség esetében tettük. Ezeknek az erőknek a korrelációs tulajdonságai különösen egyszerű alakban fogalmazhatók meg, ha a termodinamikai konjugált mennyiségekkel kifejezett egyenletekbe vezetjük be azokat; úgy, ahogy ezt (120,5)-ben vagy (120,13)-ban tettük. Így az Y_i véletlen erőket a (120,13) egyenletekbe bevezetve, ezek az

$$\dot{X}_i = -\zeta_{ik} x_k + Y_i \quad (122,18)$$

³⁴ A β_{ik} mennyiségek mátrixa mindig szimmetrikus. De ha valamelyik x_i és x_k különböző módon viselkedik az időtükrözésnél, akkor a megfelelő $\beta_{ik} = 0$. Ez abból következik, hogy β_{ik} az $x_i x_k$ szorzat együtthatója a (111,1) kvadrátikus alakban, amelyet az entrópiának az egyensúlytól való eltéréskor bekövetkező megváltozása határoz meg. Mivel az entrópia invariáns az időtükrözésre, az $x_i x_k$ szorzat pedig előjelet vált, ezért az entrópia nem tartalmazhat ilyen tagot, azaz $\beta_{ik} = 0$.

alakot öltik, ahol az Y_i mennyiségeket elhanyagolhatjuk, ha x_i -k értékei nagyok az átlagos fluktuációkhoz képest. A (122,10) képlet levezetéséhez hasonló egyszerű számítás után a véletlen erők korrelációs függvényeinek spektrális felbontására a következő összefüggést kapjuk:

$$(Y_i Y_k)_\omega = \zeta_{ik} + \zeta_{ki}. \quad (122,19)$$

Éppúgy, mint (122,10)-ben, ezek a mennyiségek nem függenek a frekvenciától.

Ha viszont az y_i véletlen erőket a (120,5) egyenletekben vezetjük be:

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik} x_k + y_i, \quad (122,20)$$

akkor ezek korrelációs függvényére a hasonló,

$$(y_i y_k)_\omega = \gamma_{ik} + \gamma_{ki} \quad (122,21)$$

kifejezést kapjuk. Ez a képlet újabb számítások nélkül is nyilvánvaló, ha megint felidézzük, hogy az x_i és X_i mennyiségek között kölcsönös megfeleltetés áll fenn (l. 6. lábjegyzet). A (122,19) és (122,21) összefüggéseknek az az előnye, hogy bennük maguknak a ζ_{ik} és γ_{ik} mátrixoknak, és nem azok inverzeinek a komponensei állnak.³⁵

A kapott összefüggések alkalmazását egydimenziós oszcillátor fluktuációinak példáján mutatjuk be. Más szóval, tekintsünk egy olyan testet, amely egyensúlyi helyzetében ($Q = 0$) nyugalomban van, de valamilyen makroszkopikus Q koordináta szerint végezhet kis rezgéseket. A Q koordináta a fluktuációk következtében valójában eltér a $Q = 0$ értéktől. A kitérések négyzetének átlagát közvetlenül a testre ható kvázirugalmas erő együtthatójának a segítségével határozhatjuk meg.

Írjuk az oszcillátor potenciális energiáját az

$$U = \frac{m\omega_0^2}{2} Q^2$$

alakba, ahol m az oszcillátor „tömege” (azaz az általánosított P impulzus és \dot{Q} sebesség közötti arányossági tényező: $P = m\dot{Q}$), ω_0 pedig a szabad (súrlódás nélküli) rezgések frekvenciája. Ekkor a fluktuáció négyzetének átlaga (l. 112. § 7. feladat):

$$\langle Q^2 \rangle = \frac{T}{m\omega_0^2}. \quad (122,22)$$

³⁵ Az a tény, hogy (122,19) és (122,21) független a frekvenciától, azt jelenti [úgy, mint az egy fluktuáló mennyiségre vonatkozó (122,10) képlet esetében], hogy maguk az $\langle Y_i(t) Y_k(0) \rangle$ és $\langle y_i(t) y_k(0) \rangle$ korrelációs függvények az idő δ -függvényét tartalmazzák. Így

$$\langle y_i(t) y_k(0) \rangle = (\gamma_{ik} + \gamma_{ki}) \delta(t). \quad (122,21a)$$

A koordináta fluktuációinak spektrális felbontását az általános esetben végezzük el, amikor az oszcillátor rezgése súrlódással jár együtt.

Az oszcillátor rezgéseinek mozgásegyenlete súrlódás esetén:

$$\dot{Q} = \frac{P}{m}, \quad (122,23)$$

$$\dot{P} = -m\omega_0^2 Q - \gamma \frac{P}{m}, \quad (122,24)$$

ahol $-\gamma P/m = -\gamma \dot{Q}$ a súrlódási erő. A 121. §-ban már megmutattuk, hogy ha Q -t és P -t az x_1 és x_2 mennyiségeknek tekintjük, akkor $X_1 = m\omega_0^2 Q/T$ és $X_2 = P/mT$. A (122,23) és (122,24) egyenletek ekkor az $\dot{x}_i = -\gamma_{ik} X_k$ összefüggések szerepét játsszák, és így

$$\gamma_{11} = 0, \quad \gamma_{12} = -\gamma_{21} = -T, \quad \gamma_{22} = \gamma T.$$

Annak érdekében, hogy ezeket az egyenleteket a fluktuációkra alkalmazhassuk, írjuk át (122,24)-et a

$$\dot{P} = -m\omega_0^2 Q - \frac{\gamma}{m} P + y \quad (122,25)$$

alakba, bevezetve az y véletlen erőt az egyenlet jobb oldalán. A (122,23) egyenlet az impulzus definíciója, és ennek következtében változatlan marad. A (122,21) képletből közvetlenül megkaphatjuk a véletlen erő fluktuációinak spektrális sűrűségét:

$$(y^2)_\omega = 2\gamma_{22} = 2\gamma T. \quad (122,26)$$

Végül a keresett $(Q^2)_\omega$ meghatározásához alkalmazzuk (122,25)-ben a $P = m\dot{Q}$ helyettesítést:

$$m\dot{Q} + \gamma Q + m\omega_0^2 Q = y. \quad (122,27)$$

Ezt az egyenletet $e^{i\omega t}$ -vel megszorozva és idő szerint integrálva, azt kapjuk, hogy

$$(-m\omega^2 - i\omega\gamma + m\omega_0^2)Q_\omega = y_\omega,$$

amiből végül

$$(Q^2)_\omega = \frac{2\gamma T}{m^2(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2\gamma^2}. \quad (122,28)$$

123. §. Az általánosított szuszceptibilitás

Tetszőleges fluktuációk spektrális felbontására nem vezethető le a kvázistacionárius fluktuációk (122,9) képletéhez hasonló általános összefüggés. A fluktuációk tulajdonságait azonban számos esetben összekapcsolhatjuk a test meghatározott külső hatások esetén mutatott viselkedését jellemző mennyiségekkel. Ez mind a klasszikus, mind a kvantummechanikai mennyiségek fluktuációjáról elmondható.

Az ilyen fizikai mennyiségek mindegyikénél van olyan külső hatás, amelyet úgy írhatunk le, hogy a test Hamilton-operátorához egy

$$\hat{V} = -\hat{x}f(t) \quad (123,1)$$

alakú perturbáló operátort adunk, ahol \hat{x} az adott fizikai mennyiség operátora, a perturbáló általánosított f erő pedig az idő meghatározott függvénye.

Ilyen perturbációnál az \bar{x} kvantummechanikai átlagérték nullától különböző (ugyanakkor a perturbáció nélküli egyensúlyi állapotban $\bar{x} = 0$), és az $\hat{a}f$ alakba írható, ahol \hat{a} egy lineáris integráloperátor, amelynek hatását az $f(t)$ függvényre az

$$\bar{x}(t) = \hat{a}f = \int_0^\infty \alpha(\tau) f(t-\tau) d\tau \quad (123,2)$$

képlet határozza meg, ahol $\alpha(\tau)$ az idő függvénye, és függ a test tulajdonságaitól. Az \bar{x} érték a t időpillanatban természetesen az f erőnek csak az ezt megelőző (és nem az ezt követő) időpillanatokban felvett értékeitől függhet; a (123,2) kifejezés kielégíti ezt a feltételt. Az $\bar{x}(t)$ mennyiséget a rendszer válaszáknak nevezzük a külső perturbációra.

A Fourier-transzformáció segítségével minden időfüggő perturbáció monokromatikus komponensekre bontható, amelyek időfüggése $e^{-i\omega t}$ alakú. Ha (123,2)-ben alkalmazzuk az $\bar{x} \rightarrow \bar{x}_\omega e^{-i\omega t}$ és az $f \rightarrow f_\omega e^{-i\omega t}$ helyettesítést, akkor az erő és a válasz Fourier-komponensei között az

$$\bar{x}_\omega = \alpha(\omega) f_\omega \quad (123,3)$$

összefüggést kapjuk, ahol az $\alpha(\omega)$ függvény

$$\alpha(\omega) = \int_0^\infty \alpha(t) e^{i\omega t} dt. \quad (123,4)$$

Ennek a függvénynek a megadása teljesen meghatározza azt, hogy a test az adott perturbáció hatására hogyan viselkedik. Az $\alpha(\omega)$ függvényt általánosított szuszcep-

tibilitásnak nevezzük.³⁶ Ez a mennyiség alapvető jelentőségű, mivel – mint látni fogjuk – segítségével kifejezhetjük az x mennyiség fluktuációit.³⁷

Az $\alpha(\omega)$ függvény általában komplex. Jelöljük a valós és képzetes részeit α' -vel és α'' -vel:

$$\alpha(\omega) = \alpha'(\omega) + i\alpha''(\omega). \quad (123,5)$$

A (123,4) definícióból azonnal látható, hogy

$$\alpha(-\omega) = \alpha^*(\omega). \quad (123,6)$$

A valós és képzetes részeket szétválasztva, azt kapjuk, hogy

$$\alpha'(-\omega) = \alpha'(\omega), \quad \alpha''(-\omega) = -\alpha''(\omega), \quad (123,7)$$

azaz $\alpha'(\omega)$ a frekvencia páros, $\alpha''(\omega)$ pedig páratlan függvénye. Ha $\omega = 0$, az $\alpha''(\omega)$ függvény a nullán (vagy néhány esetben a végtelenen) áthaladva előjelet vált.

Hangsúlyozzuk, hogy a (123,6) tulajdonság egyszerűen azt fejezi ki, hogy az \bar{x} válasznak minden valós f erőre valósnak kell lennie. Ha az $f(t)$ függvény egyetlen Fourier-komponensből áll, és a valós

$$f(t) = \operatorname{Re} f_0 e^{-i\omega t} = \frac{1}{2} [f_0 e^{-i\omega t} + f_0^* e^{i\omega t}] \quad (123,8)$$

kifejezés adja meg, akkor az α operátort mindkét tagra alkalmazva, azt kapjuk, hogy

$$\bar{x} = \frac{1}{2} [\alpha(\omega) f_0 e^{-i\omega t} + \alpha(-\omega) f_0^* e^{i\omega t}]; \quad (123,9)$$

ez a kifejezés akkor valós, ha (123,6) fennáll.

Az $\omega \rightarrow \infty$ határesetben az $\alpha(\omega)$ függvény egy véges, valós α_∞ határértékhez tart. A meghatározottság érdekében ezután úgy tekintjük, hogy ez a határérték nullával egyenlő; abban az esetben, ha α_∞ nullától különbözik, csak kisebb, nyilvánvaló változtatásokat kell elvégezni a kapott képletek némelyikében.

A test állapotának az f „erő” hatására bekövetkező megváltozása az energia elnyelésével (disszipációjával) jár. Ennek az energiának forrása a külső hatás, és az

³⁶ Példaként megemlítjük, hogy f lehet elektromos tér, x pedig a test elektromos dipólusmomentuma ebben a térben. Ekkor α a test elektromos polarizálhatósága.

³⁷ A fenti módon meghatározott $\alpha(\omega)$ mennyiség célszerűbben alkalmazható, mint a néha használt $Z(\omega) = -1/i\omega\alpha(\omega)$ általánosított impedancia, ami az $f_\omega = Z(\omega)(\dot{x})_\omega$ összefüggés együtthatója.

elnyelt energia hővé alakul át a testben. Ezt a disszipációt is kifejezhetjük az α mennyiség segítségével. Ehhez használjuk fel a

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t}$$

egyenlőséget, amelynek értelmében a test átlagos energiájának idő szerinti deriváltja egyenlő a test Hamilton-operátora idő szerinti parciális deriváltjának átlagértékével (l. 11. §). Mivel a Hamilton-operátorban csak a \hat{V} perturbáció függ expliciten az időtől, ezért

$$\frac{dE}{dt} = -\bar{x} \frac{df}{dt}. \quad (123,10)$$

Ez az összefüggés a továbbiakban fontos szerepet játszik. Ha valamilyen folyamatban ismerjük az energia változásának kifejezését, akkor ezt (123,10)-zel összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy milyen mennyiség játssza az f „erő” szerepét a bennünk érdeklő x változó szempontjából.

Ha \bar{x} -ot és f -et a (123,8) és (123,9) képletekből a (123,10)-be helyettesítjük, és az idő szerint átlagolunk, akkor megkapjuk a rendszerben monokromatikus perturbáció hatására (egységnyi idő alatt) disszipálódó energia átlagos mennyiségét; jelöljük ezt a mennyiséget Q -val. Az $\exp(\pm 2i\omega t)$ -t tartalmazó tagok az átlagolásakor eltűnnek, és így³⁸

$$Q = \frac{i\omega}{4} (\alpha^* - \alpha) |f_0|^2 = \frac{\omega}{2} \alpha''(\omega) |f_0|^2. \quad (123,11)$$

Ebből látható, hogy az energia disszipációját a szuszceptibilitás képzetes része határozza meg. Mivel a reális folyamatok mindig valamilyen disszipációval járnak ($Q > 0$), ezért levonhatjuk azt a fontos következtetést, hogy az ω változó összes pozitív értékére az α'' függvény nullától különböző, pozitív értéket vesz fel.

Az $\alpha(\omega)$ függvényre néhány teljesen általános összefüggést kaphatunk a komplex függvénytan matematikai apparátusának felhasználásával. Tekintsük ω -t komplex változónak ($\omega = \omega' + i\omega''$), és vizsgáljuk az $\alpha(\omega)$ függvény tulajdonságait az ω változó felső félsíkban. A (123,4) definícióból, valamint abból, hogy $\alpha(t)$ minden pozitív

³⁸ Ha nem tisztán monokromatikus $f(t)$ függvényről, hanem véges ideig tartó perturbációról beszélünk, akkor az egész idő alatt disszipálódó teljes energia kifejezhető a perturbáció Fourier-komponensével a következő integrál alapján:

$$\int_{-\infty}^{\infty} Q dt = - \int_{-\infty}^{\infty} i\omega\alpha(\omega) |f_\omega|^2 \frac{d\omega}{2\pi} = \int_0^{\infty} 2\omega\alpha''(\omega) |f_\omega|^2 \frac{d\omega}{2\pi}.$$

t -re véges, az következik, hogy $\alpha(\omega)$ egyértékű függvény a teljes felső félsíkon, és itt sehol sem válik végtelenné, azaz nincsenek szinguláris pontjai. Ha ugyanis $\omega'' > 0$, akkor (123,4)-ben az integrandusban van egy exponenciálisan csökkenő $\exp(-t\omega'')$ szorzó, és mivel az $\alpha(t)$ függvény a teljes integrálási tartományban véges, az integrál konvergens. Az $\alpha(\omega)$ függvény magán a valós tengelyen sem szinguláris ($\omega'' = 0$), az origó lehet az egyetlen kivétel.³⁹ Hasznos felhívni a figyelmet a következőre: az a tény, hogy az $\alpha(\omega)$ függvénynek a felső félsíkon nincsenek szinguláris pontjai, fizikai szempontból az okság elvének a következménye. Ez utóbbi abban nyilvánul meg, hogy (123,2)-ben az integrálást csak az adott t időpontnál korábbi időkre végezzük el, és ennek következtében az integrálási tartomány (123,4)-ben 0-tól ∞ -ig terjed (nem pedig $-\infty$ -tól $+\infty$ -ig).

A (123,4) definícióból nyilvánvaló továbbá, hogy

$$\alpha(-\omega^*) = \alpha^*(\omega). \quad (123,12)$$

Ez a valós ω értékekre vonatkozó (123,6) összefüggés általánosítása. Tisztán képzetes ω értékekre például $\alpha(i\omega'') = \alpha^*(i\omega'')$, vagyis a képzetes tengelyen az $\alpha(\omega)$ függvény valós.

Bizonyítsuk be a következő tételt: az $\alpha(\omega)$ függvény a felső félsík egyetlen véges pontjában sem vehet fel valós értéket a képzetes tengely pontjain kívül; ez utóbbi mentén viszont $\alpha(\omega)$ monoton csökken valamilyen pozitív, $\alpha_0 > 0$ értéktől ($\omega = i0$) nulláig ($\omega = i\infty$). Ebből viszont többek között az következik, hogy az $\alpha(\omega)$ függvénynek nincs nullahelye a felső félsíkon.

A bizonyításhoz⁴⁰ felhasználjuk a komplex változós függvények elméletének ismert tételét, amelynek értelmében egy C zárt görbe mentén vett

$$\frac{1}{2\pi i} \int \frac{dx(\omega)}{d\omega} \frac{d\omega}{\alpha(\omega) - a} \quad (123,13)$$

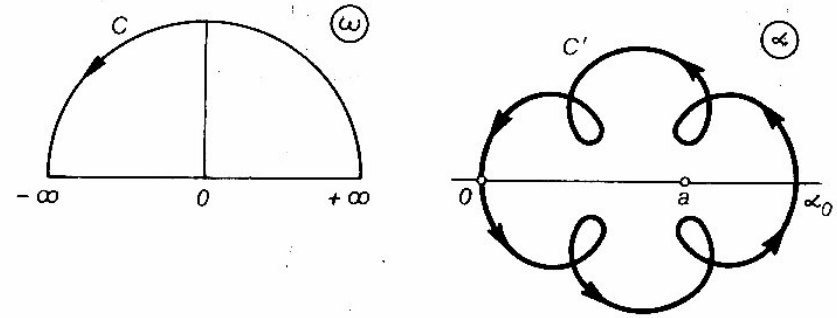
integrál értéke az $\alpha(\omega) - a$ függvénynek a görbe által határolt tartományon belül levő nullahelyei és pólusai számának különbségével egyenlő.

Legyen a valós szám, a C kontúrként pedig válasszunk olyan görbét, amely a valós tengelyből és a felső félsíkon fekvő végtelen sugarú félkörből áll (53. ábra). Tételezzük fel először, hogy α_0 véges. Mivel a felső félsíkon az $\alpha(\omega)$ függvénynek, és ezért az

³⁹ Az alsó félsíkon viszont a (123,4) definíció nem alkalmazható, mivel az integrál divergens. Ezért az alsó félsíkban az $\alpha(\omega)$ függvényt csak a felső félsíkra alkalmazott (123,4) kifejezés analitikus folytatásaként lehet definiálni. Ebben a tartományban az $\alpha(\omega)$ függvénynek általában vannak szinguláris pontjai.

⁴⁰ Az ismertetendő bizonyítás *N. N. Mejman* nevéhez fűződik.

$\alpha(\omega) - a$ függvénynek sincsenek pólusai, tehát a fenti integrál egyszerűen az $(\alpha - a)$ különbség nullahelyeinek, vagyis azoknak a pontoknak a számával egyenlő, amelyekben az $\alpha(\omega)$ függvény a valós a értéket veszi fel.



53. ábra

Írjuk az integrált az

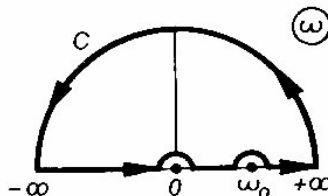
$$\frac{1}{2\pi i} \int_{C'} \frac{d\alpha}{\alpha - a}$$

alakba, és az integrálást a C' zárt görbe mentén végezzük el az α komplex változó síkjában; C' az ω síkban felvett C görbe képe az α síkban. A leképezés során a végtelen félkör minden pontja az $\alpha = 0$ pontba kerül, az origó ($\omega = 0$) pedig egy másik, szintén valós α_0 pontba. A jobb, ill. bal oldali ω féltengelyek képei az α síkban valamilyen nagyon bonyolult (általában önmagukat metsző) görbék, amelyek teljes egészében a felső, ill. az alsó félsíkban fekszenek. Lényeges, hogy ezek a görbék (az $\alpha = 0$ és az $\alpha = \alpha_0$ pontokon kívül) sehol sem metszik az abszcisszatengelyt, mivel $\alpha(\omega = 0)$ kívül) semmilyen véges, valós ω értéknél nem vesz fel valós értéket. A C' zárt görbe fenti tulajdonsága következtében az $(\alpha - a)$ komplex szám argumentumának teljes megváltozása a görbe mentén 2π , ha az a szám 0 és α_0 között fekszik (ahogy ezt az 53. ábrán feltüntettük), vagy nulla, ha a ezen a tartományon kívül van, függetlenül attól, hogy a görbe hányszor metszi át önmagát. Ebből következik, hogy a (123,13) kifejezés 1-gyel egyenlő, ha $0 < a < \alpha_0$, és minden más a értéknél nulla.

Így tehát arra a következtetésre jutottunk, hogy az $\alpha(\omega)$ függvény a felső ω félsíkban csak egyszer vesz fel minden olyan valós a értéket, amely 0 és α_0 között fekszik (a fenti tartományon kívül fekvő értékeket pedig egyszer sem). Ebből mindenekelőtt levonhatjuk azt a következtetést, hogy a képzetes tengely mentén, ahol $\alpha(\omega)$ valós, a függvénynek nem lehet sem maximuma, sem minimuma; ellenkező esetben ugyanis bizonyos értékeket legalább kétszer venne fel. A képzetes tengely mentén az $\alpha(\omega)$

függvény tehát monoton változik, miközben itt és csak itt α_0 -tól 0-ig minden valós értéket egyszer felvesz.

Ha $\alpha_0 = \infty$ [azaz $\alpha(\omega)$ -nak pólusa van az $\omega = 0$ pontban], akkor az ismertett bizonyítás csak annyiban változik meg, hogy a C kontúr valós tengely mentén haladó részével egy infinitezimális félkör segítségével felülről meg kell kerülni az origót (az ω síkban). Az 53. ábrán látható C' zárt görbe megváltozását ekkor úgy kaphatjuk meg, hogy α_0 -t végtelenbe toljuk el. Ebben az esetben az $\alpha(\omega)$ függvény a képzetes tengely mentén monoton csökken $+\infty$ -tól nulláig.



54. ábra

Ezután levezetünk egy olyan képletet, amely az $\alpha(\omega)$ függvény valós és képzetes részei között teremt kapcsolatot. Ennek érdekében válasszunk egy meghatározott, pozitív valós $\omega = \omega_0$ értéket, és integráljuk az $\alpha/(\omega - \omega_0)$ kifejezést az 54. ábrán látható kontúr mentén. Ez a görbe végighalad a valós tengely mentén, felülről megkerülve az $\omega = \omega_0 > 0$ pontot [és az $\omega = 0$ pontot is, ha ez utóbbi az $\alpha(\omega)$ függvény pólusa]. A kontúrt egy végtelen félkör zárja le. A végtelenben $\alpha \rightarrow 0$, és ezért az $\alpha/(\omega - \omega_0)$ függvény $1/\omega$ -nál gyorsabban tart nullához. Így az

$$\int_C \frac{\alpha(\omega)}{\omega - \omega_0} d\omega$$

integrál konvergens. Mivel $\alpha(\omega)$ -nak nincsenek szinguláris pontjai a felső félsíkon, az integrálási tartományból pedig kizártuk az $\omega = \omega_0$ pontot, ezért az $\alpha/(\omega - \omega_0)$ függvény a C kontúron belüli teljes tartományban analitikus, és így a fenti integrál nullával egyenlő.

A végtelen félkör mentén vett integrál nulla. Az ω_0 pontot egy infinitezimális félkörrel kerültük meg, amelynek ρ sugara nullához tart. A pont megkerülése az óramutató járásával megegyező irányban történt, és így ennek a járuléka az integrálhoz $-i\pi\alpha(\omega_0)$. Ha α_0 véges, akkor nincs szükség az origó megkerülésére, és így a valós tengely mentén vett integrál a

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \left\{ \int_{-\infty}^{\omega_0 - \rho} \frac{\alpha}{\omega - \omega_0} d\omega + \int_{\omega_0 + \rho}^{\infty} \frac{\alpha}{\omega - \omega_0} d\omega \right\} - i\pi\alpha(\omega_0) = 0$$

alakot ölti. Az első tag a $-\infty$ -tól $+\infty$ -ig vett integrál főértéke. A főértéket a szokásos módon, az integrál jele elé írott \mathcal{P} betűvel jelölve, azt kapjuk, hogy

$$i\pi\alpha(\omega_0) = \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha}{\omega - \omega_0} d\omega. \quad (123,14)$$

Itt az ω integrálási változó csak valós értékeket vesz fel. Jelölje ezt a változót ξ , az adott, valós ω_0 értéket pedig ω ; írjuk továbbá a valós ω változó $\alpha(\omega)$ függvényét az $\alpha = \alpha' + i\alpha''$ alakba. A valós és a képzetes részeket (123,14)-ben szétválasztva, végül a következő két összefüggést kapjuk:

$$\alpha'(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha'(\xi)}{\xi - \omega} d\xi, \quad (123,15)$$

$$\alpha''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha''(\xi)}{\xi - \omega} d\xi. \quad (123,16)$$

Ezeket az összefüggéseket (amelyeket *diszperziós relációknak* nevezünk) először *Kramers* és *Kronig* vezette le (*H. A. Kramers, R. L. Kronig, 1927*). Hangsúlyozzuk, hogy e képletek levezetésekor az $\alpha(\omega)$ függvénynek csak azt a lényeges tulajdonságát használtuk fel, hogy a felső félsíkon nincsenek szinguláris pontjai.⁴¹ Ezért azt mondhatjuk, hogy a Kramers–Kronig-relációk [az $\alpha(\omega)$ függvény fenti tulajdonságához hasonlóan] az okság elvének közvetlen következményei.

Felhasználva, hogy $\alpha''(\xi)$ páratlan függvény, (123,15)-öt az

$$\alpha'(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\alpha''(\xi)}{\xi - \omega} d\xi + \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\alpha''(\xi)}{\xi + \omega} d\xi$$

vagy az

$$\alpha'(\omega) = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{\xi \alpha''(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi \quad (123,17)$$

alakba írhatjuk át.

⁴¹ Az a tulajdonság, hogy $\omega \rightarrow \infty$ -nél $\alpha \rightarrow 0$, nem lényeges: ha az α_∞ határérték nullától különböző lenne, akkor egyszerűen az $\alpha - \alpha_\infty$ különbséget kellene vizsgálnunk α helyett, a (123,15) és (123,16) képletek megfelelő, nyilvánvaló megváltoztatásával. Lásd még a 126. § feladatát.

Ha az $\alpha(\omega)$ függvénynek az $\omega = 0$ pontban pólusa van, amelynek közelében $\alpha = iA/\omega$, akkor ennek a pólusnak a megkerülése az integrálhoz egy további $-A/\omega$ valós tagot ad, amelyet a (123,14) egyenlet bal oldalához kell hozzáadnunk. Ennek megfelelően a (123,16) képletben is megjelenik egy ugyanilyen tag:

$$\alpha''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha'(\xi)}{\xi - \omega} d\xi + \frac{A}{\omega}. \quad (123,18)$$

A (123,15) vagy a (123,17) képletek viszont nem változnak.

Levezetünk még egy összefüggést, amely $\alpha(\omega)$ -nak a felső képzetes féltengelyen felvett értékeit fejezi ki a valós tengelyen felvett $\alpha''(\omega)$ értékkel. Tekintsük az

$$\int \frac{\omega \alpha(\omega)}{\omega^2 + \omega_0^2} d\omega$$

integrált olyan zárt görbe mentén, amely a valós tengelyből és a felső félsíkban fekvő végtelen félkörből áll (ω_0 valós szám). Ezt az integrált az integrandus $\omega = i\omega_0$ pólushelyén vett reziduumának segítségével fejezhetjük ki. Másrészt viszont a végtelen félkör mentén vett integrál eltűnik, és így azt kapjuk, hogy

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega \alpha(\omega)}{\omega^2 + \omega_0^2} d\omega = i\pi \alpha(i\omega_0).$$

Az egyenlet bal oldalán álló integrál valós része eltűnik, mivel az integrálandó függvény páratlan. Az ω_0 és ω jelöléseket ismét ω -val és ξ -vel helyettesítve, végül

$$\alpha(i\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\xi \alpha''(\xi)}{\omega^2 + \xi^2} d\xi. \quad (123,19)$$

Ha ennek az összefüggésnek mindkét oldalát ω szerint integráljuk, akkor a következő eredményt kapjuk:

$$\int_0^{\infty} \alpha(i\omega) d\omega = \int_0^{\infty} \alpha''(\omega) d\omega. \quad (123,20)$$

124. §. A fluktuáció—disszipáció tétel

Kezdjünk most olyan számításhoz, amely az x mennyiség fluktuációi és az előző szakaszban bevezetett általánosított szuszceptibilitás közötti összefüggésekre vezet.

Legyen az a test, amelyre az x mennyiség vonatkozik, valamilyen meghatározott (n -edik) stacionárius állapotban. A (122,8) átlagértéket az operátor megfelelő diagonális mátrixeleme határozza meg:

$$\frac{1}{2} (\hat{x}_\omega \hat{x}_{\omega'} + \hat{x}_{\omega'} \hat{x}_\omega)_{nn} = \frac{1}{2} \sum_m [(x_\omega)_{nm} (x_{\omega'})_{mn} + (x_{\omega'})_{nm} (x_\omega)_{mn}], \quad (124,1)$$

ahol az összegezést az energianívók teljes spektrumára ki kell terjeszteni (mivel az \hat{x}_ω operátor komplex, a szögletes zárójelben levő két tag nem egyezik meg egymással).

Az $\hat{x}(t)$ operátor időfüggése azt jelenti, hogy mátrixelemeit időtől függő hullámfüggvények segítségével kell kiszámítani. Ezért

$$(x_\omega)_{nm} = \int_{-\infty}^{\infty} x_{nm} e^{i(\omega_{nm} + \omega)t} dt = 2\pi x_{nm} \delta(\omega_{nm} + \omega), \quad (124,2)$$

ahol x_{nm} a test részecskéinek koordinátaival kifejezett \hat{x} operátornak a szokásos, időfüggetlen mátrixeleme, $\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar$ pedig az n -edik és m -edik állapot közötti átmenetnek megfelelő frekvencia. Így tehát

$$\frac{1}{2} (\hat{x}_\omega \hat{x}_{\omega'} + \hat{x}_{\omega'} \hat{x}_\omega)_{nn} = 2\pi^2 \sum_m |x_{nm}|^2 [\delta(\omega_{nm} + \omega) \delta(\omega_{mn} + \omega') + \delta(\omega_{nm} + \omega') \delta(\omega_{mn} + \omega)]$$

(itt figyelembe vettük, hogy $x_{nm} = x_{mn}^*$, mivel x valós). A δ -függvények szorzatait a szögletes zárójelben nyilvánvalóan átírhatjuk a

$$\delta(\omega_{nm} + \omega) \delta(\omega + \omega') + \delta(\omega_{mn} + \omega) \delta(\omega + \omega')$$

alakba. Ennek (122,8)-cal való összehasonlítása azt mutatja, hogy

$$(x^2)_\omega = \pi \sum_m |x_{nm}|^2 [\delta(\omega + \omega_{nm}) + \delta(\omega + \omega_{mn})]. \quad (124,3)$$

E kifejezéssel kapcsolatban a következőket jegyezzük meg. Bár egy makroszkopikus test energianívói szigorúan véve diszkrét sorozatot alkotnak, eloszlásuk azonban olyan sűrű, hogy gyakorlatilag folytonos spektrumot hoznak létre. A (124,3) képletet

δ -függvények nélkül is felírhatjuk, ha a kifejezést egy kicsi (de azért sok nívót tartalmazó) frekvenciatartományra átlagoljuk. Ha $I(E)$ az E -nél kisebb energiájú nívók száma, akkor

$$\langle x^2 \rangle_\omega = \pi \hbar |x_{nm}|^2 \left[\frac{dI}{dE_m} + \frac{dI}{dE'_m} \right], \quad (124,4)$$

ahol $E_m = E_n + \hbar\omega$, $E'_m = E_n - \hbar\omega$.

Tételezzük most fel, hogy a testre egy periodikus (ω frekvenciájú) perturbáció hat, amely a

$$\hat{V} = -f\hat{x} = -\frac{1}{2}(f_0 e^{-i\omega t} + f_0^* e^{i\omega t})\hat{x} \quad (124,5)$$

operátorral írható le. A perturbáció hatására a rendszer különböző állapotokba megy át; egy $n \rightarrow m$ átmenet valószínűségét (egységnyi idő alatt) a

$$w_{mn} = \frac{\pi |f_0|^2}{2\hbar^2} |x_{nm}|^2 \{ \delta(\omega + \omega_{mn}) + \delta(\omega - \omega_{mn}) \} \quad (124,6)$$

képlet határozza meg (I. III. 42. §). Az ebben szereplő két tag (124,5) megfelelő két tagjából származik. A rendszer minden átmenet során $\hbar\omega$ energiakvantumot nyel el (vagy ad le). A

$$Q = \sum_m w_{mn} \hbar\omega_{mn}$$

összeg éppen a test által (egységnyi idő alatt) elnyelt átlagos energia; ennek az energiának a forrása a külső perturbáció, az elnyelés során pedig ez az energia a testben disszipálódik. A (124,6) összefüggést behelyettesítve, azt kapjuk, hogy

$$Q = \frac{\pi}{2\hbar} |f_0|^2 \sum_m |x_{nm}|^2 \{ \delta(\omega + \omega_{mn}) + \delta(\omega - \omega_{mn}) \} \omega_{mn},$$

vagy figyelembe véve, hogy a δ -függvények csak akkor különböznek nullától, ha az argumentumuk nullával egyenlő:

$$Q = \frac{\pi}{2\hbar} \omega |f_0|^2 \sum_m |x_{nm}|^2 \{ \delta(\omega + \omega_{mn}) - \delta(\omega - \omega_{mn}) \}. \quad (124,7)$$

A (124,7) képletet (123,11)-gyel összehasonlítva azt kapjuk, hogy

$$\alpha''(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_m |x_{nm}|^2 \delta(\omega + \omega_{mn}) - \delta(\omega - \omega_{mn}). \quad (124,8)$$

Az így meghatározott $\langle x^2 \rangle_\omega$ és α'' mennyiségek között egyszerű kapcsolat áll fenn. Ez azonban csak akkor látható, ha ezeket a mennyiségeket kifejezzük a test hőmérsékletével. Ennek érdekében végezzük el az átlagolást a Gibbs-eloszlás segítségével (I. 24. lábjegyzet):

$$\langle x^2 \rangle_\omega = \pi \sum_{n,m} \varrho_n |x_{nm}|^2 \{ \delta(\omega + \omega_{nm}) + \delta(\omega - \omega_{nm}) \},$$

ahol a rövideg kedvéért bevezettük a

$$\varrho_n = \exp\left(\frac{F - E_n}{T}\right)$$

jelölést, E_n a test egy energianívója, F a szabad energiája.¹ Mivel az összegezést most mind a két indexre (m -re és n -re) kell elvégezni, a jelölésüket megváltoztathatjuk. A kapcsos zárójelet kifejtve, és a második tagban az m és n indexeket felcserélve, azt kapjuk, hogy

$$\langle x^2 \rangle_\omega = \pi \sum_{m,n} (\varrho_n + \varrho_m) |x_{nm}|^2 \delta(\omega + \omega_{nm}) = \pi \sum_{m,n} \varrho_n (1 + e^{\hbar\omega_{nm}/T}) |x_{nm}|^2 \delta(\omega + \omega_{nm}),$$

vagy az összegezendő kifejezésben levő δ -függvény miatt:

$$\langle x^2 \rangle_\omega = \pi (1 + e^{-\hbar\omega/T}) \sum_{m,n} \varrho_n |x_{nm}|^2 \delta(\omega + \omega_{nm}).$$

Teljesen hasonlóan kapjuk, hogy

$$\alpha'' = \frac{\pi}{\hbar} (1 - e^{-\hbar\omega/T}) \sum_{m,n} \varrho_n |x_{nm}|^2 \delta(\omega + \omega_{nm}).$$

A fenti két kifejezést egymással összehasonlítva:

$$\langle x^2 \rangle_\omega = \hbar \alpha'' \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T} = 2\hbar \alpha'' \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/T} - 1} \right\}. \quad (124,9)$$

A fluktuáló mennyiség négyzetének átlagát pedig az

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty \alpha''(\omega) \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T} d\omega \quad (124,10)$$

integrál határozza meg. Ezek a fontos összefüggések együttesen fejezik ki a fluktuáció–disszipáció tételt (röviden: FDT-t), amelyet *Callen* és *Welton* vezetett le (*H. B. Callen, T. A. Welton, 1951*). A (124,9) és (124,10) képletek a fizikai mennyiségek fluktuációit kapcsolatba hozzák a rendszer disszipációs tulajdonságaival, amelyek akkor figyelhetők meg, ha a rendszert külső hatás éri. Felhívjuk a figyelmet arra, hogy (124,9)-ben a kapcsos zárójelben levő szorzó egy oszcillátor átlagos energiája ($\hbar\omega$ egységekben) T hőmérsékleten; az $1/2$ tag a zérusponti rezgéseknek felel meg.

A kapott eredményeket más alakban is megfogalmazhatjuk – ahhoz hasonlóan, ahogy ezt a 118. § végén tettük –, ha az x mennyiség spontán fluktuációit formálisan úgy tekintjük, mint valamilyen fiktív véletlen erők hatásának az eredményét. Ekkor az x_ω és f_ω Fourier-komponenseket bevezetve, a képleteket célszerű úgy felírni, mintha x klasszikus mennyiség lenne. A Fourier-komponensek közötti összefüggés (123,3)-hoz hasonlóan az

$$x_\omega = \alpha(\omega) f_\omega \quad (124,11)$$

alakba írható, és így az átlagos négyzetes fluktuációk:

$$\langle x_\omega x_{\omega'} \rangle = \alpha(\omega) \alpha(\omega') \langle f_\omega f_{\omega'} \rangle,$$

vagy a fluktuációk spektrális sűrűségeire áttérve a (122,4) definíciónak megfelelően:

$$(x^2)_\omega = \alpha(\omega) \alpha(-\omega) (f^2)_\omega = |\alpha(\omega)|^2 (f^2)_\omega.$$

A véletlen erő négyzete átlagának spektrális sűrűsége tehát (124,9)-ből:

$$(f^2)_\omega = \frac{\hbar \alpha''(\omega)}{|\alpha(\omega)|^2} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T}. \quad (124,12)$$

Egy ilyen leírás előnyös lehet az elmélet konkrét alkalmazásaiban.

Az FDT levezetése azon alapult, hogy a (124,5) külső hatást kis perturbációnak tekintettük; a hatás kicsinségével kapcsolatos az is, hogy a rendszer válasza lineáris, azaz \bar{x} és az f erő között lineáris a kapcsolat. Hangsúlyozzuk azonban, hogy ez a körülmény egyáltalán nem jelent valamilyen fizikai korlátozást az x mennyiség átlagos fluktuációinak megengedett értékeire. A hatás kicsinsége mindig biztosítható azáltal, hogy az FDT végső megfogalmazásában nem szereplő f segédmenység megfelelően kicsi. Így tehát az x fizikai mennyiségek vizsgált csoportjában a fluktuációk tulajdonságait (egy termodinamikai egyensúlyban levő rendszerben) a rendszer egy tetszőlegesen gyenge külső hatásra adott válaszában a tulajdonságai teljesen meghatározzák.

Ha $T \gg \hbar\omega$, akkor $\operatorname{cth}(\hbar\omega/2T) \approx 2T/\hbar\omega$, és a (124,9) képlet az

$$(x^2)_\omega = \frac{2T}{\omega} \alpha''(\omega) \quad (124,13)$$

alakot ölti. A Planck-állandó kiesik annak megfelelően, hogy ilyen feltételek mellett a fluktuációk klasszikusak.

Ha a $T \gg \hbar\omega$ egyenlőtlenség minden lényeges frekvencián teljesül [minden olyan frekvencia esetén, amelyre $\alpha''(\omega)$ lényegesen különbözik nullától], akkor a klasszikus határesetre a (124,10) integrális alakban is áttérhetünk:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2T}{\pi} \int_0^\infty \frac{\alpha''(\omega)}{\omega} d\omega.$$

De (123,17) szerint ez az integrál kifejezhető az $\alpha'(0) = \alpha(0)$ sztatikus értékkel, és így⁴²

$$\langle x^2 \rangle = T\alpha(0). \quad (124,14)$$

Végül határozzuk meg az ismertett eredmények kapcsolatát a kvázistacionárius fluktuációk elméletével (118. §).

Mindenekelőtt megjegyezzük: ha az x mennyiség fluktuációi a 110. §-ban ismertett értelemben kicsik [azaz megengedett az entrópia (110,3) sorfejtése], akkor $\langle x^2 \rangle = 1/\beta$. A (124,14) képlettel való összehasonlítás azt mutatja, hogy egy ilyen mennyiségre

$$\alpha(0) = \frac{1}{\beta T}. \quad (124,15)$$

⁴² Ezt a kifejezést közvetlenül megkaphatjuk a klasszikus statisztika Gibbs-eloszlásából is. Legyen $x = x(q, p)$ valamilyen klasszikus mennyiség. A rendszer energiájába a $-xf$ tagot bevezetve (f állandóval), az \bar{x} átlagérték:

$$\bar{x} = \int x(q, p) \exp \left\{ \frac{F - E(q, p) + x(q, p)f}{T} \right\} dq dp.$$

Definíció szerint $\alpha(0) = d\bar{x}/df$, ha $f \rightarrow 0$; a fenti kifejezést differenciálva:

$$\alpha(0) = \frac{1}{T} \int x^2 \exp \left(\frac{F - E}{T} \right) dq dp = \frac{1}{T} \langle x^2 \rangle$$

(az F szabad energia is függ f -től, de a $\partial F/\partial f$ deriváltat tartalmazó tag az $f = 0$, azaz az $\bar{x} = 0$ helyettesítés után kiesik).

Legyenek továbbá az x mennyiség fluktuációi kvázistacionáriusak. Tételezzük fel, hogy a testre egy sztatikus f erő hat. Ez az egyensúlyi állapot eltolódásához vezet, amelyben \bar{x} már különbözik nullától, és $\bar{x} = \alpha(0)f = f/\beta T$. Az egyensúlytól távol levő rendszer relaxációját leíró makroszkopikus egyenlet ekkor az

$$\dot{x} = -\lambda \left(x - \frac{f}{\beta T} \right) \quad (124,16)$$

alakot ölti, amely a (118,5) $\dot{x} = -\lambda x$ egyenlettől abban különbözik, hogy az \dot{x} sebesség nem $x = 0$, hanem $x = f/\beta T$ esetén tűnik el.

A (124,16) egyenletet arra az esetre is alkalmazhatónak tekinthetjük, amikor a testre időtől függő perturbáció hat, és az $f(t)$ erő változásának periódusa nagy a részleges (egy adott x értéknek megfelelő) egyensúly kialakulásának idejéhez képest. Ha $f(t)$ az idő periodikus függvénye (ω frekvenciával), akkor az $x(t)$ makroszkopikus érték is ugyanezzel a frekvenciával változik. Helyettesítsük be a (124,16) egyenletbe $f(t)$ és $x(t)$ (123,8) és (123,9) kifejezéseit, és válasszuk szét az $\exp(-i\omega t)$ és az $\exp(i\omega t)$ tényezőket tartalmazó tagokat. Így azt kapjuk, hogy

$$-i\omega \alpha(\omega) f_0 = -\lambda \alpha(\omega) f_0 + \frac{\lambda}{\beta T} f_0,$$

amiből

$$\alpha(\omega) = \frac{\lambda}{\beta T(\lambda - i\omega)}. \quad (124,17)$$

A (124,9) FDT értelmében most az

$$\langle x^2 \rangle_\omega = \frac{2\lambda}{\beta(\lambda^2 + \omega^2)} \frac{\hbar\omega}{2T} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T} \quad (124,18)$$

alakot kapjuk. Ez az eredmény a klasszikus mennyiségek fluktuációira vonatkozó (122,9) képlet általánosítása. A (124,18) kifejezés a

$$\frac{\hbar\omega}{2T} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T} \quad (124,19)$$

szorzóban tér el (122,9)-tól, ami a klasszikus határesetben, mikor $\hbar\omega \ll T$, 1-hez tart.

A (124,16) egyenletet más nézőpontból is vizsgálhatjuk: nem egy külső hatás alatt álló, egyensúlytól távoli rendszer makroszkopikus mozgásegyenletének tekintjük, hanem az $x(t)$ mennyiség fluktuációira vonatkozó egyenletnek egy egyensúlyi zárt rendszerben, amelyre egy f véletlen erő hat. Ilyen értelmezése esetén ez az egyenlet

(118,9)-nek felel meg, és így a véletlen erő két definíciója csak egy $y = \lambda f/\beta T$ szorzóban különbözik. Behelyettesítve (124,17)-et a (124,12) összefüggésbe, az $\langle y^2 \rangle_\omega$ spektrális sűrűsége azt kapjuk, hogy

$$\langle y^2 \rangle_\omega = \frac{2\lambda}{\beta} \frac{\hbar\omega}{2T} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T}, \quad (124,20)$$

ami az előző (122,10) kifejezéstől ugyanabban a (124,19) szorzóban különbözik.

125. §. A fluktuáció—disszipáció tétel több mennyiség esetén

Az FDT-t könnyen általánosíthatjuk arra az esetre, amikor egyidejűleg több fluktuáló x_i mennyiséget vizsgálunk.

Az általánosított szuszceptibilitásokat ilyen esetben a rendszernek egy

$$\mathcal{V} = -\hat{x}_i f_i(t) \quad (125,1)$$

alakú perturbációra adott válasza határozza meg, maguk a szuszceptibilitások pedig az $\bar{x}_i(t)$ átlagértékek és az $f_i(t)$ általánosított erők Fourier-komponensei közötti lineáris kapcsolatban szereplő együtthatók:

$$\bar{x}_{i\omega} = \alpha_{ik}(\omega) f_{k\omega}. \quad (125,2)$$

A rendszer energiájának megváltozását a következő összefüggés segítségével fejezhetjük ki a külső perturbációval:

$$\dot{E} = -f_i \dot{\bar{x}}_i. \quad (125,3)$$

Ez a képlet, úgy, mint (123,10) is, rendszerint arra szolgál, hogy az elmélet konkrét alkalmazásaiban meghatározzuk az x_i -nek ténylegesen megfelelő f_i mennyiséget.

A fluktuációk spektrális sűrűségeit szimmetrizált operátorszorzatok átlagértékeként vezethetjük be:

$$\frac{1}{2} \langle \hat{x}_{i\omega} \hat{x}_{k\omega'} + \hat{x}_{k\omega} \hat{x}_{i\omega'} \rangle = 2\pi \langle x_i x_k \rangle_\omega \delta(\omega + \omega'); \quad (125,4)$$

ez a képlet a (122,8) kifejezés általánosítása. A (125,4)-ben szereplő átlagot diagonális (nm) mátrixelemként meghatározva, (124,3) levezetéséhez hasonlóan az

$$\langle x_i x_k \rangle_\omega = \pi \sum_m \{ \langle x_i \rangle_{nm} \langle x_k \rangle_{mn} \delta(\omega + \omega_{nm}) + \langle x_k \rangle_{nm} \langle x_i \rangle_{mn} \delta(\omega + \omega_{mn}) \} \quad (125,5)$$

eredményt kapjuk.

Legyen a rendszer egy periodikus perturbáció hatása alatt, amelynél

$$f_i(t) = \frac{1}{2} (f_{0i} e^{-i\omega t} + f_{0i}^* e^{i\omega t}). \quad (125,6)$$

A rendszer válasza erre a perturbációra:

$$\bar{x}_i(t) = \frac{1}{2} [\alpha_{ik}(\omega) f_{0k} e^{-i\omega t} + \alpha_{ik}^*(\omega) f_{0k}^* e^{i\omega t}]. \quad (125,7)$$

A (125,6) és (125,7) képleteket (125,3)-ba helyettesítve és a perturbáció periódusa szerint átlagolva, a disszipációs energiára (123,11) helyett a következő kifejezést kapjuk:

$$Q = \frac{i\omega}{4} (\alpha_{ik}^* - \alpha_{ki}) f_{0i} f_{0k}^*. \quad (125,8)$$

Másrészt a (124,7) levezetéséhez hasonló számítás azt adja, hogy

$$Q = \frac{\pi}{2\hbar} \omega \sum_m f_{0i} f_{0k}^* [(x_i)_{mn} (x_k)_{nm} \delta(\omega + \omega_{nm}) - (x_i)_{nm} (x_k)_{mn} \delta(\omega + \omega_{mn})],$$

(125,8)-cal összehasonlítva pedig

$$\alpha_{ik}^* - \alpha_{ki} = -\frac{2\pi i}{\hbar} \sum_m [(x_i)_{mn} (x_k)_{nm} \delta(\omega + \omega_{mn}) - (x_i)_{nm} (x_k)_{mn} \delta(\omega + \omega_{mn})]. \quad (125,9)$$

Végül (125,5)-öt és (125,9)-et a Gibbs-eloszlás szerint átlagolva (úgy, ahogy ezt az előző szakaszban tettük) a következő képletet kapjuk:

$$(x_i x_k)_\omega = \frac{1}{2} i\hbar (\alpha_{ki}^* - \alpha_{ik}) \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T}. \quad (125,10)$$

Ez a (124,9) fluktuáció—disszipáció tétel általánosítása.

A (124,11) és (124,12) összefüggésekhez hasonlóan, a (125,10) képletet is kifejezhetjük fiktív véletlen erők segítségével, amelyek hatása az x_i mennyiségek spontán fluktuációival ekvivalens eredményre vezetne. Ennek érdekében írjuk fel az

$$x_{i\omega} = \alpha_{ik} f_{k\omega}, \quad f_{i\omega} = \alpha_{ik}^{-1} x_{k\omega}, \quad (125,11)$$

továbbá az

$$(f_i f_k)_\omega = \alpha_{ii}^{-1} \alpha_{kk}^{-1} (x_i x_k)_\omega$$

összefüggéseket. Behelyettesítve ide (125,10)-et, azt kapjuk, hogy

$$(f_i f_k)_\omega = \frac{i\hbar}{2} (\alpha_{ik}^{-1} - \alpha_{ki}^{-1*}) \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T}. \quad (125,12)$$

A kapott eredmények alapján meghatározott következtetéseket vonhatunk le az $\alpha_{ik}(\omega)$ általánosított szuszceptibilitások szimmetriatulajdonságairól (*H. B. Callen, M. L. Barrash, J. L. Jackson, R. F. Green*, 1952). Először tételezzük fel, hogy az x_i, x_k mennyiségek időtükrözéssel szemben invariánsak; az \hat{x}_i, \hat{x}_k operátoraik ekkor valóságosak. Tegyük fel továbbá, hogy a testnek nincs mágneses szerkezete (lásd a XIII. fejezet 1. lábjegyzetét), és nincs külső mágneses térben; ekkor a test stacionárius állapotainak a hullámfüggvényei is valóságosak.⁴³ Ezért az x mennyiségek mátrixelemei is valóságosak, és figyelembe véve az x_{nm} mátrix hermitikus voltát, azt kapjuk, hogy $x_{nm} = x_{mn}^* = x_{mn}$. Ezért a (125,9) egyenletnek a jobb, és emiatt a bal oldala is szimmetrikus az i, k indexekben. Így tehát $\alpha_{ik}^* - \alpha_{ki} = \alpha_{ki}^* - \alpha_{ik}$, vagy $\alpha_{ik} + \alpha_{ik}^* = \alpha_{ki} + \alpha_{ki}^*$, azaz arra a következtetésre jutottunk, hogy α_{ik} valós része szimmetrikus.

De az egyes α_{ik} mennyiségek valós (α'_{ik}) és képzetes (α''_{ik}) részét lineáris integrál-összefüggések, a Kramers—Kronig-képletek kapcsolják össze egymással. Ezért ha α'_{ik} szimmetrikus, akkor szimmetrikus α''_{ik} is, és így az egész α_{ik} mátrix is az. Így végül a következő eredményt kapjuk:

$$\alpha_{ik}(\omega) = \alpha_{ki}(\omega). \quad (125,13)$$

Ezeknek az összefüggéseknek az alakja kissé megváltozik, ha a test egy külső \mathbf{H} mágneses térben van. Mágneses térben a rendszer hullámfüggvényei nem valóságosak, hanem a következő tulajdonságuk van: $\psi^*(\mathbf{H}) = \psi(-\mathbf{H})$. Ennek megfelelően az x mennyiségek mátrixelemeire az

$$x_{nm}(\mathbf{H}) = x_{mn}(-\mathbf{H})$$

összefüggések állnak fenn, és a (125,9) jobb oldalán álló kifejezés az i, k indexek felcserélésekor nem változik, feltéve, hogy ugyanakkor \mathbf{H} előjelét is megváltoztatjuk. Így a következő összefüggésre jutunk:

$$\alpha_{ik}^*(\mathbf{H}) - \alpha_{ki}(\mathbf{H}) = \alpha_{ki}^*(-\mathbf{H}) - \alpha_{ik}(-\mathbf{H}).$$

Egy további összefüggést kaphatunk a (123,14) Kramers—Kronig-képletből, amelynek értelmében fennáll az $\alpha_{ki} = i\hat{J}(\alpha_{ki})$ kapcsolat, ahol \hat{J} valós, lineáris operátor. Ezt az

⁴³ Kölcsönható részecskék rendszerének pontos energianívói csak a rendszer teljes impulzusmomentumának az iránya szerint lehetnek elfajultak. Az elfajultságnak ez a forrása kizárható, feltéve, hogy a testet mozdulatlan falú edénybe zárjuk. Ezután a test energianívói már nem elfajultak, és ezért a nekik megfelelő pontos hullámfüggvényeket valóságosnak választhatjuk.

egyenletet az $\alpha_{ik}^* = -i\mathcal{J}(\alpha_{ik}^*)$ hermitikus konjugáltjával összeadva, azt kapjuk, hogy

$$\alpha_{ik}^* + \alpha_{ki} = i\mathcal{J}(\alpha_{ik}^* - \alpha_{ki})$$

(itt természetesen minden α_{ik} -t ugyanannál a \mathbf{H} értéknél vesszük). Ebből látható, hogy ha az $\alpha_{ik}^* - \alpha_{ki}$ különbségnek valamilyen szimmetriatulajdonsága van, akkor ugyanazzal a tulajdonsággal rendelkezik az $\alpha_{ik}^* + \alpha_{ki}$ összeg, és ezért maga az α_{ik} mennyiség is. Így tehát

$$\alpha_{ik}(\omega; \mathbf{H}) = \alpha_{ki}(\omega; -\mathbf{H}). \quad (125,14)$$

Legyenek végül az x mennyiségek között olyanok, amelyek előjelet váltanak az időtükrözésnél. Egy ilyen mennyiség operátora tiszta képzetes, és ezért $x_{nm} = x_{mn}^* = -x_{mn}$. Ha mind a két mennyiség (x_i és x_k) ilyen típusú, akkor az egész levezetés, és így a (125,13) eredmény is változatlan marad. Ha viszont csak az egyik mennyiség vált előjelet az időtükrözésnél, akkor az i, k indexek felcserélésekor a (125,9) egyenlet jobb oldala előjelet vált. Ennek megfelelően (125,13) helyett most

$$\alpha_{ik}(\omega) = -\alpha_{ki}(\omega), \quad (125,15)$$

vagy egy mágneses térben levő testnél

$$\alpha_{ik}(\omega; \mathbf{H}) = -\alpha_{ki}(\omega; -\mathbf{H}) \quad (125,16)$$

áll fenn.

A fenti összefüggések természetesen a (125,10) képletből is levezethetők a fluktuációk időtükrözési szimmetriájának felhasználásával. Így, ha két x_i és x_k mennyiség azonosan viselkedik az időtükrözésnél, akkor az említett szimmetria értelmében az $(x_i, x_k)_\omega$ mennyiség valós, és az i, k indexekben szimmetrikus (l. 122. §). Ekkor a (125,10) képlet jobb oldalának is szimmetrikusnak kell lennie a fenti indexekben, és megint a (125,13) eredményt kapjuk. Az általánosított szuszceptibilitások szimmetriatulajdonságainak ilyen levezetése hasonló a kinetikus együtthatók szimmetriaelvének levezetéséhez (120. §); a későbbiekben látni fogjuk, hogy a (125,13)–(125,16) képletek a fenti elv általánosításának tekinthetők.

Az általánosított szuszceptibilitások és a kinetikus együtthatók kapcsolatát úgy vizsgálhatjuk meg, hogy az FDT-t összehasonlítjuk a kvázistacionárius fluktuációk elméletével néhány mennyiség esetében. Felírjuk a megfelelő képleteket az előző szakasz végén az egyetlen mennyiség esetén használt megfontolásokhoz hasonló gondolatmenet megismétlése nélkül.

A szuszceptibilitások sztatikus értékei és az entrópia sorfejtésének β_{ik} együtthatói között a

$$T\alpha_{ik}(0) = \beta_{ik}^{-1}$$

összefüggés áll fenn. Ezért ha a rendszerre valamilyen sztatikus f_k erők hatnak, akkor az egyensúlyi állapot eltolódását az

$$\bar{x}_i = \alpha_{ik}(0)f_k = \beta_{ik}^{-1}f_k/T, \quad \bar{X}_i = \beta_{ik}\bar{x}_k = f_i/T$$

értékek határozzák meg. Egy olyan nemegyensúlyi rendszer makroszkopikus mozgásegyenleteit, amelyre kvázisztatikus $f_k(t)$ erők hatnak, az

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik}\left(X_k - \frac{f_k}{T}\right) \quad (125,17)$$

alakba írhatjuk, amely (120,5)-től abban különbözik, hogy benne X_k helyett $X_k - f_k/T$ áll.

Ha az $x_i(t)$ és az $f_i(t)$ mennyiségeket a (125,6) és (125,7) periodikus függvények alakjában (125,17)-be helyettesítjük (és X_k -t az $X_k = \beta_{kl}x_l$ lineáris kombináció alakjában írjuk fel), akkor

$$-i\omega\alpha_{im}f_{0m} = -\gamma_{ik}\beta_{kl}\alpha_{lm}f_{0m} + \frac{1}{T}\gamma_{im}f_{0m},$$

amiből – mivel f_{0m} tetszőleges – az együtthatók között a

$$-i\omega\alpha_{im} + \gamma_{ik}\beta_{kl}\alpha_{lm} = \frac{1}{T}\gamma_{im},$$

vagy az

$$\alpha_{ik} = \frac{1}{T}(\beta_{ik} - i\omega\gamma_{ik}^{-1})^{-1} \quad (125,18)$$

összefüggéseket kapjuk. Ezzel egyúttal a keresett kapcsolatot is meghatároztuk α_{ik} -k és a γ_{ik} kinetikus együtthatók között.

A β_{ik} mennyiségek az indexekben definíció szerint szimmetrikusak (mint a $-\partial^2 S/\partial x_i \partial x_k$ deriváltak). Ezért α_{ik} szimmetriájából következik, hogy γ_{ik} is szimmetrikus, ami éppen a kinetikus együtthatók szokásos szimmetriaelve.

A (125,17) egyenletekben f_k -kat véletlen erőknél tekintve, ezekre [(125,18)-at (125,12)-be helyettesítve] a következő összefüggést kapjuk:

$$(f_i f_k)_\omega = \frac{1}{2}\hbar\omega T(\gamma_{ik}^{-1} + \gamma_{ki}^{-1}) \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T}.$$

Ha viszont az y_i véletlen erőket (122,20)-nak megfelelően határozzuk meg, akkor $y_i = \gamma_{ik} f_k / T$; ezek spektrális eloszlása:

$$(y_i y_k)_\omega = (\gamma_{ik} + \gamma_{ki}) \frac{\hbar \omega}{2T} \operatorname{cth} \frac{\hbar \omega}{2T}. \quad (125,19)$$

Ez a kifejezés is a (124,19) szorzóban különbözik (122,21)-től, és ez a szorzó a klasszikus határesetben egyhez tart.

126. §. Az általánosított szuszceptibilitás operátor alakja

A fluktuáció–disszipáció tételt fordított értelemben is vizsgálhatjuk, ha a (124,9) egyenletet átrendezzük, és $(x^2)_\omega$ -t explicit alakban, a korrelációs függvény Fourier-komponenseként írjuk fel:

$$x''(\omega) = \frac{1}{2\hbar} \operatorname{th} \frac{\hbar \omega}{2T} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \langle \hat{x}(0) \hat{x}(t) + \hat{x}(t) \hat{x}(0) \rangle dt. \quad (126,1)$$

Ilyen alakban ez a képlet elvileg lehetőséget ad arra, hogy kiszámítsuk az $\alpha''(\omega)$ függvényt a rendszer mikroszkopikus tulajdonságai alapján. Ennek az összefüggésnek az a hiányossága, hogy segítségével közvetlenül csak $\alpha(\omega)$ képzetes részét határozhatjuk meg, nem pedig az egész függvényt. Kaphatunk azonban olyan hasonló kifejezést is, amelynek nincs meg ez a hiányossága. Ehhez el kell végeznünk az \bar{x} átlagérték közvetlen kvantummechanikai meghatározását a perturbált rendszerben [a (124,5) perturbáló operátorral].⁴⁴

Jelölje $\Psi_n^{(0)}$ a perturbálatlan rendszer hullámfüggvényeit. Az általános módszernek megfelelően (I. III. 40. §), a perturbált rendszer hullámfüggvényei első közelítésben a

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \sum_m a_{mn} \Psi_m^{(0)} \quad (126,2)$$

alakba írhatók, ahol az a_{mn} együtthatók a következő egyenleteket elégítik ki:

$$i\hbar \frac{da_{mn}}{dt} = V_{mn} e^{i\omega_{mn}t} = -\frac{1}{2} x_{mn} e^{i\omega_{mn}t} (f_0 e^{-i\omega t} + f_0^* e^{i\omega t}).$$

⁴⁴ Ez közvetlenebb út, mintha a Kramers–Kronig-relációkat használnánk fel arra, hogy $\alpha''(\omega)$ -val $\alpha'(\omega)$ -t [és így az egész $\alpha(\omega)$ függvényt] meghatározzuk.

Az egyenlet megoldásakor figyelembe kell venni, hogy a perturbációt $t = -\infty$ -től a t időpontig „adiabatikusan” kapcsoljuk be (I. III. 43. §); ez annyit jelent, hogy az $e^{\pm i\omega t}$ szorzókban az $\omega \rightarrow \omega \mp i0$ helyettesítést kell elvégezni (az $i0$ szimbólum jelentése $i\delta$, ha $\delta \rightarrow +0$). Ekkor

$$a_{mn} = \frac{1}{2\hbar} x_{mn} e^{i\omega_{mn}t} \left[\frac{f_0 e^{-i\omega t}}{\omega_{mn} - \omega - i0} + \frac{f_0^* e^{i\omega t}}{\omega_{mn} + \omega + i0} \right]. \quad (126,3)$$

Az így kapott Ψ_n függvények segítségével az \bar{x} átlagértéket az \hat{x} operátor megfelelő diagonális mátrixelemeként számíthatjuk ki. Ugyanabban a közelítésben:

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \int \Psi_n^* \hat{x} \Psi_n dq = \sum_m (a_{mn} x_{nm} e^{i\omega_{nm}t} + a_{mn}^* x_{mn} e^{i\omega_{mn}t}) = \\ &= \frac{1}{2\hbar} \sum_m x_{mn} x_{nm} \left[\frac{1}{\omega_{mn} - \omega - i0} + \frac{1}{\omega_{mn} + \omega + i0} \right] f_0 e^{-i\omega t} + \text{c.c.} \end{aligned}$$

Ezt az eredményt (123,9)-cel összehasonlítva azt kapjuk, hogy

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{\hbar} \sum_m |x_{mn}|^2 \left[\frac{1}{\omega_{mn} - \omega - i0} + \frac{1}{\omega_{mn} + \omega + i0} \right]. \quad (126,4)$$

A valós és képzetes részeket ebben a kifejezésben az

$$\frac{1}{x \pm i0} = \mathcal{P} \frac{1}{x} \mp i\pi \delta(x) \quad (126,5)$$

képlet segítségével választhatjuk szét [I. III. (43,10)]. $\alpha''(\omega)$ -ra természetesen a korábbi (124,8) eredményt kapjuk vissza.

Könnyen belátható, hogy a (126,4) kifejezés az

$$\alpha(t) = \begin{cases} \frac{i}{\hbar} \langle \hat{x}(t) \hat{x}(0) - \hat{x}(0) \hat{x}(t) \rangle, & t > 0, \\ 0, & t < 0 \end{cases} \quad (126,6)$$

függvény Fourier-transzformáltja [mint a korrelációs függvény esetében is, ez az átlagérték természetesen csak azoknak az időpontoknak a különbségétől függ, amelyekben a két $\hat{x}(t)$ operátort vesszük]. Valóban, ha a (126,6) függvényt a (perturbálatlan) rendszer n -edik stacionárius állapotára vonatkozó diagonális mátrixelemként számítjuk ki, akkor $t > 0$ esetén

$$\alpha(t) = \frac{i}{\hbar} \sum_m [x_{nm}(t) x_{mn}(0) - x_{nm}(0) x_{mn}(t)] = \frac{i}{\hbar} \sum_m |x_{nm}|^2 [e^{i\omega_{nm}t} - e^{i\omega_{mn}t}],$$

ahol az időtől független mátrixelemekre való átmenetet a szokásos módon végeztük el:

$$x_{nm}(t) = x_{nm} e^{i\omega_{nm}t}.$$

Mivel az $\alpha(t)$ függvény csak akkor különbözik nullától, ha $t > 0$, a Fourier-transzformáltját az

$$\int_0^{\infty} e^{i\omega t} dt = \frac{i}{\omega + i0} \quad (126,7)$$

képlet segítségével számíthatjuk ki;⁴⁵ az így kapott eredmény megegyezik (126,4)-gyel. Így végül a következő eredményre jutunk:

$$\alpha(\omega) = \frac{i}{\hbar} \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \langle \hat{x}(t) \hat{x}(0) - \hat{x}(0) \hat{x}(t) \rangle dt \quad (126,8)$$

(R. Kubo, 1956). Mivel ez az összefüggés a rendszer minden adott stacionárius állapota szerinti átlagoláskor érvényes, ezért a Gibbs-eloszlás szerinti átlagolás után is változatlan marad.

Hasonló összefüggés áll fenn az $\alpha_{ik}(\omega)$ általánosított szuszceptibilitásokra is, amelyek a rendszernek egy olyan perturbációra adott válaszát határozzák meg, amely több x , mennyiséget érint:

$$\alpha_{ik}(\omega) = \frac{i}{\hbar} \int_0^{\infty} e^{i\omega t} \langle x_i(t) x_k(0) - x_k(0) x_i(t) \rangle dt. \quad (126,9)$$

Feladat

Határozzuk meg $\alpha(\omega)$ aszimptotikus viselkedését, ha $\omega \rightarrow \infty$ [feltéve, hogy $\alpha(\infty) = 0$].

Megoldás. $\omega \rightarrow \infty$ esetén (126,8)-ban a kis t értékek lényegesekek. Feltéve, hogy $\hat{x}(t) \approx \hat{x}(0) + t\dot{\hat{x}}(0)$, azt kapjuk, hogy

$$\alpha(\omega) \approx \frac{i}{\hbar} \langle \dot{\hat{x}}\dot{\hat{x}} - \dot{\hat{x}}\dot{\hat{x}} \rangle \int_0^{\infty} t e^{i\omega t} dt$$

⁴⁵ Ezt az integrált úgy számíthatjuk ki, hogy az integrálás útját (a t komplex változó síkjában) felfelé vagy lefelé eltoljuk ω előjelétől függően, azaz elvégezzük a $t \rightarrow t(1+i\delta)$ sg ω helyettesítést, majd feltételezzük, hogy $\delta \rightarrow +0$.

(az operátorokban az azonos $t = 0$ argumentumokat elhagytuk). Az integrált úgy számíthatjuk ki, hogy (126,7)-et ω szerint differenciáljuk; így

$$\alpha(\omega) \approx -\frac{i}{\hbar\omega^2} \langle \dot{\hat{x}}\dot{\hat{x}} - \dot{\hat{x}}\dot{\hat{x}} \rangle. \quad (1)$$

Ez a képlet akkor érvényes, ha a benne fellépő kommutátor átlagértéke nullától különböző.

Az (1) kifejezés ω páros függvénye, ezért valós, és így ez az $\alpha(\omega)$ függvény aszimptotikus alakja. Másrészt (123,15)-ből $\omega \rightarrow \infty$ esetén azt kapjuk, hogy

$$\alpha(\omega) \approx -\frac{2}{\pi\omega^2} \int_0^{\infty} \xi \alpha''(\xi) d\xi$$

[itt figyelembe vettük azt, hogy az $\alpha''(\xi)$ függvény páratlan]. Ezt a kifejezést (1)-gyel összehasonlítva, $\alpha''(\omega)$ -ra a következő „összegszabályt” kapjuk:

$$\int_0^{\infty} \omega \alpha''(\omega) d\omega = \frac{i\pi}{2\hbar} \langle \dot{\hat{x}}\dot{\hat{x}} - \dot{\hat{x}}\dot{\hat{x}} \rangle. \quad (2)$$

127. §. Hosszú molekulák görbületének fluktuációi

A közönséges molekulákban az atomok erős kölcsönhatása rendszerint arra vezet, hogy a molekulán belüli hőmozgás az atomok egyensúlyi helyzeteik körüli kis rezgéseire korlátozódik, a molekula alakja gyakorlatilag nem változik. Egészen más jellegű viselkedést mutatnak azok a molekulák, amelyek atomok nagyon hosszú láncából épülnek fel (például hosszú polimer szénhidrogén láncok). A molekula nagy hosszúsága, és az egyensúlyi egyenes alakját fenntartó erők viszonylagos gyengesége arra vezet, hogy a molekula görbületének fluktuációi nagyon jelentőssé válhatnak, a molekulák még össze is csavarodhatnak. Nagy hosszúsága következtében a molekula sajátos, makroszkopikus, lineáris rendszernek tekinthető, és a görbületét jellemző mennyiségek átlagértékeinek kiszámítására alkalmazhatók a statisztikus fizika módszerei (Sz. E. Bressler, J. I. Frenkel, 1939).⁴⁶

A molekulákat a hosszúságuk irányában homogén szerkezetűnek tekintjük. Mivel bennünket csak az alakjuk érdekel, egy ilyen molekulát homogén, tömör fonálnak tekinthetünk. Ennek a fonálnak az alakját úgy határozzuk meg, hogy minden pont-

⁴⁶ Az ismertetendő elméletben a molekulát izolált rendszernek tekintjük, elhanyagolva a kölcsönhatását a környező molekulákkal. Ezzel szemben kondenzált anyagban ez a kölcsönhatás természetesen lényegesen befolyásolja a molekulák alakját. Bár a kapott eredményeknek reális rendszerekre való alkalmazhatósága ezért nagyon korlátozott, levezetésüknek figyelemreméltó módszertani jelentősége van.

jában megadjuk a ρ görbületvektort, amelynek iránya a görbe főnormálisának irányába mutat, nagysága pedig a görbületi sugár reciprokával egyenlő.

A molekula meghajlása általában nem jelentős abban az értelemben, hogy görbülete minden pontban kicsi (a molekula nagy hosszúsága következtében ez természetesen nem zárja ki azt, hogy pontjainak relatív elmozdulása viszonylag nagy lehessen). A ρ vektor kis értékeinél a görbült molekula szabad energiáját (a molekula egységnyi hosszúságára vonatkoztatva) sorba fejthetjük ρ komponenseinek hatványai szerint. Mivel az egyensúlyi helyzetben a szabad energia minimális (egyenes alaknál $\rho = 0$ minden pontban), ezért a sorfejtés lineáris tagjai eltűnnek, és így fennáll, hogy

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,k} a_{ik} \rho_i \rho_k, \quad (127,1)$$

ahol az a_{ik} együtthatók a lineáris molekula tulajdonságaira jellemzők (arra, hogy a meghajlással szemben mekkora az ellenállása), és a molekula feltételezett homogenitása következtében a molekula mentén állandók.

A ρ vektor a molekulát adott pontjában érintő egyenesre merőleges síkban helyezkedik el, és ebben a síkban két független komponense van. Ennek megfelelően az a_{ik} állandók ebben a síkban kétdimenziós, szimmetrikus másodrendű tenzort alkotnak. Végezzük el ennek a tenzornak a főtengely-transzformációját, és jelöljük a_1 -gyel és a_2 -vel a főértékeit (a molekulát képviselő fonál tulajdonságai nem szükségszerűen hengersizmetrikusak, és ezért az a_1 és a_2 értékek általában nem egyenlők egymással). A (127,1) kifejezés az

$$F = F_0 + \frac{1}{2} (a_1 \rho_1^2 + a_2 \rho_2^2)$$

eredményre vezet, ahol ρ_1 és ρ_2 a ρ vektornak a megfelelő főtengelyek irányába eső vetületei.

Végül a molekula teljes hosszúsága mentén integrálva, a szabad energiájának megváltozására enyhe meghajlás esetén a következő kifejezést kapjuk:

$$\Delta F_t = \frac{1}{2} \int (a_1 \rho_1^2 + a_2 \rho_2^2) dl \quad (127,2)$$

(l a fonál hosszirányában mért koordináta). Az a_1 és a_2 mennyiségek nyilvánvalóan feltétlenül pozitívak.

Legyen \mathbf{t}_a és \mathbf{t}_b az érintő irányú egységvektor a fonál két pontjában (az a és b pontban), amelyek l távolságra vannak egymástól. Jelöljük $\theta = \theta(l)$ -l el ezen érintők közötti szöget, azaz

$$\mathbf{t}_a \mathbf{t}_b = \cos \theta.$$

Tekintsük először egy olyan enyhe meghajlás esetét, amikor a θ szög még egymástól távoli pontok esetén is kicsi. Fektessünk síkokat a \mathbf{t}_a vektoron és az a_{ik} tenzornak az a ponton átmenő (\mathbf{t}_a -ra merőleges síkban fekvő) két főtengelyén keresztül. Ha θ értéke kicsi, θ^2 -et a

$$\theta^2 = \theta_1^2 + \theta_2^2 \quad (127,3)$$

alakba írhatjuk, ahol θ_1 és θ_2 a \mathbf{t}_b vektor \mathbf{t}_a -hoz viszonyított elfordulásának szöge a fenti két síkban. A görbületvektor komponensei és a $\theta_1(l)$ és $\theta_2(l)$ függvények között a

$$\rho_1 = \frac{d\theta_1(l)}{dl}, \quad \rho_2 = \frac{d\theta_2(l)}{dl}$$

összefüggések állnak fenn, és a szabad energiának a molekula meghajlásakor bekövetkező megváltozását a

$$\Delta F_t = \frac{1}{2} \int \left[a_1 \left(\frac{d\theta_1}{dl} \right)^2 + a_2 \left(\frac{d\theta_2}{dl} \right)^2 \right] dl \quad (127,4)$$

alakban fejezhetjük ki.

Egy meghatározott l -nél adott $\theta_1(l) = \theta_1$ és $\theta_2(l) = \theta_2$ értékekkel jellemzett fluktuációk valószínűségének a kiszámításakor e θ_1 és θ_2 értékek mellett lehetséges legteljesebb egyensúlyi állapotot kell megvizsgálnunk (l. 5. lábjegyzet). Más szóval, meg kell határoznunk a szabad energiának a lehető legkisebb értékét adott θ_1 -nél és θ_2 -nél. De ha egy

$$\int_0^l \left(\frac{d\theta_1}{dl} \right)^2 dl$$

alakú integrálban az alsó és felső határ értékét megadjuk [$\theta_1(0) = 0, \theta_1(l) = \theta_1$], az integrál értéke akkor minimális, ha $\theta_1(l)$ lineáris függvény. Ennek megfelelően

$$\Delta F_t = \frac{a_1 \theta_1^2}{2l} + \frac{a_2 \theta_2^2}{2l},$$

és mivel a fluktuáció valószínűsége

$$w \sim \exp \left(-\frac{\Delta F_t}{T} \right)$$

[l. (116,7)], ezért a két szög négyzetének átlagára azt kapjuk, hogy

$$\langle \theta_1^2 \rangle = \frac{lT}{a_1}, \quad \langle \theta_2^2 \rangle = \frac{lT}{a_2}.$$

A bennünket érdeklő $\theta(l)$ szög négyzetének átlaga pedig:

$$\langle \theta^2 \rangle = lT \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right). \quad (127,5)$$

Ahogy azt el is várjuk, ez a mennyiség ebben a közelítésben a molekula vizsgált két pontja közötti távolsággal arányos.

A nagy $\theta(l)$ szögű meghajlásokra a következő módon térhetünk át. A fonál három (a, b, c) pontjában a $\mathbf{t}_a, \mathbf{t}_b, \mathbf{t}_c$ érintők irányai közötti szögek a

$$\cos \theta_{ac} = \cos \theta_{ab} \cos \theta_{bc} - \sin \theta_{ab} \sin \theta_{bc} \cos \varphi$$

trigonometrikus képlet szerint függenek össze egymással, ahol φ a $(\mathbf{t}_a, \mathbf{t}_b)$ és $(\mathbf{t}_b, \mathbf{t}_c)$ síkok hajlásszöge. Ezt a kifejezést átlagolva, és figyelembe véve, hogy a különböző ab és bc molekulaszakaszok görbületének fluktuációi (a közös pontban a \mathbf{t}_b érintő adott iránya mellett) a vizsgált közelítésben statisztikusan függetlenek, azt kapjuk, hogy

$$\langle \cos \theta_{ac} \rangle = \langle \cos \theta_{ab} \cos \theta_{bc} \rangle = \langle \cos \theta_{ab} \rangle \langle \cos \theta_{bc} \rangle$$

(a $\cos \varphi$ -t tartalmazó tag az átlagoláskor kiesik).

Ez az összefüggés azt jelenti, hogy a $\langle \cos \theta(l) \rangle$ átlagérték az adott két pont közötti molekulaszakasz l hosszúságának multiplikatív függvénye. Másrészt $\theta(l)$ kis értékeire (127,5) szerint

$$\langle \cos \theta(l) \rangle \approx 1 - \frac{\langle \theta^2 \rangle}{2} = 1 - \frac{lT}{a},$$

ahol bevezettük a

$$\frac{2}{a} = \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2}$$

jelölést. Ezeket a feltételeket a

$$\langle \cos \theta \rangle = \exp \left(-l \frac{T}{a} \right) \quad (127,6)$$

függvény elégíti ki. Ez egyúttal a keresett összefüggés. Megjegyezzük, hogy nagy l távolságoknál $\langle \cos \theta \rangle \approx 0$, ami annak felel meg, hogy az elegendően távoli molekulaszakaszok irányai statisztikusan függetlenek.

A (127,6) képlet segítségével könnyen meghatározhatjuk a molekula két vége közötti R távolság (amelyet egy egyenes mentén mérünk) négyzetének átlagát. Ha $\mathbf{t}(l)$

az érintő irányú egységvektor a molekula tetszőleges pontjában, akkor a két végpontja közötti helyvektor:

$$\mathbf{R} = \int_0^L \mathbf{t}(l) dl$$

(L a molekula teljes hosszúsága). Az integrál négyzetét kettős integrál alakjába írva és átlagolva, azt kapjuk, hogy

$$\langle R^2 \rangle = \int_0^L \int_0^L \mathbf{t}(l_1) \mathbf{t}(l_2) dl_1 dl_2 = \int_0^L \int_0^L \exp \left(-\frac{T}{a} |l_1 - l_2| \right) dl_1 dl_2.$$

Az integrál kiszámítása végül a következő összefüggéshez vezet:

$$\langle R^2 \rangle = 2 \left(\frac{a}{T} \right)^2 \left(\frac{LT}{a} - 1 + e^{-LT/a} \right). \quad (127,7)$$

Alacsony hőmérsékleteken ($LT \ll a$) ez a képlet az

$$\langle R^2 \rangle = L^2 \left(1 - \frac{LT}{3a} \right) \quad (127,8)$$

alakot ölti; ha $T \rightarrow 0$, az $\langle R^2 \rangle$ átlag a várakozásnak megfelelően L^2 -hez, a molekula teljes hosszúságának a négyzetéhez tart. Ha viszont $LT \gg a$ (magas hőmérsékleten vagy elegendően nagy L esetén), akkor

$$\langle R^2 \rangle = \frac{2La}{T}. \quad (127,9)$$

Ebben az esetben $\langle R^2 \rangle$ a molekula hosszúságának első hatványával arányos, és így az $\langle R^2 \rangle / L^2$ hányados L növekedésével nullához tart.

XIII. FEJEZET

KRISTÁLYOK SZIMMETRIÁJA

128. §. A kristályrác szimmetriaelemei

A makroszkopikus testek leggyakrabban előforduló szimmetriatulajdonsága a bennük levő részecskék helyzetének a szimmetriája.

A testben mozgó atomok és molekulák nem foglalnak el pontosan meghatározott helyeket; elhelyezkedésük szigorú statisztikus fizikai leírásához be kell vezetni a $\varrho(x, y, z)$ *sűrűségfüggvényt*. Ez meghatározza a részecskék különböző helyzeteinek valószínűségét: ϱdV annak a valószínűsége, hogy egy részecske a dV térfogatelemben van. A részecskék elhelyezkedésének szimmetriatulajdonságait azok a koordináta-transzformációk (eltolások, forgatások, tükrözések) határozzák meg, amelyek változatlanul hagyják a $\varrho(x, y, z)$ függvényt. Az adott testnek ezek a *szimmetriatranszformációi* alkotják a test *szimmetriacsoportját*.

Ha a test különböző atomokból áll, akkor a ϱ függvényt minden atomtípusra külön-külön kell definiálni; ennek a körülménynek azonban számunkra nincs jelentősége, mivel egy valóságos testben ezek a függvények mind azonos szimmetriájúak. Ugyanígy tekinthetnénk a ϱ függvényt a test egyes pontjaiban az atomok által létrehozott teljes elektronsűrűségként is.¹

Legmagasabb szimmetriájuk az *izotrop testeknek* van, amelyeknek tulajdonságai minden irányban ugyanazok; ide tartoznak a gázok és a folyadékok (és az amorf szilárd testek). Nyilvánvaló, hogy az ilyen test egyes részecskéinek minden térbeli helyzete egyenlő valószínűségű, azaz $\varrho = \text{const}$.

Ezzel szemben az *amizotrop szilárd kristályokban* a sűrűségfüggvény távolról sem állandó. Ebben az esetben $\varrho(x, y, z)$ egy háromszorosan periodikus függvény (a kristályráccsal megegyező periódusokkal), és a rácspontokban éles maximumai vannak. Az eltolási szimmetria mellett a rács [vagyis a $\varrho(x, y, z)$ függvény] általában a külön-

¹ Mozgó elektronok nemcsak ($e\rho$) átlagos töltéssűrűséget, hanem $\mathbf{J}(x, y, z)$ átlagos áramsűrűséget is létrehozhatnak. Ha az áramok a test belsejében nem tűnnek el, a testnek „mágneses szerkezete” van, és a $\mathbf{J}(x, y, z)$ vektorfüggvény szimmetriáját ezen szerkezet szimmetriája határozza meg. Ezt ennek a könyvsorozatnak egy másik kötetében vizsgáljuk (a VIII. kötetben).

böző forgatásokkal és tükrözésekkel szemben is invariáns. Azokat a rácspontokat, amelyek valamilyen szimmetriatranszformációval átvihetők egymásba, *ekvivalens pontoknak* nevezzük.

Kezdjünk hozzá a kristályrácok szimmetriájának tanulmányozásához; először azt kell megvizsgálnunk, hogy milyen elemekből építhető fel ez a szimmetria.

A kristályrác szimmetriájának alapja a rács térbeli periodicitása, vagyis a rácsnak az a tulajdonsága, hogy meghatározott távolságú és irányú *párhuzamos eltolásokkal* (vagy ahogy mondani szokás, *transzlációkkal*) szemben invariáns;² az eltolási szimmetriáról a következő szakaszban részletesen beszélünk.

Az eltolási szimmetria mellett különböző forgatások és tükrözések is lehetnek rácsszimmetriák; az ezeknek megfelelő szimmetriaelemek (*szimmetriatengelyek és -síkok, tükrözései forgástengelyek*) ugyanazok, mint amilyenekkel egy véges méretű szimmetrikus test rendelkezhet (I. III. 91. §).

A kristályrácoknak azonban ezenkívül még további sajátos szimmetriaelemei vannak: a párhuzamos eltolások kombinációi a forgatásokkal és a tükrözésekkel. Vizsgáljuk meg először az eltolások és a szimmetriatengelyek kombinációit. A szimmetriatengelynek a tengelyre merőleges párhuzamos eltolással való kombinációja nem vezet új szimmetriaelemhez. Könnyen beláthatjuk, hogy egy meghatározott szögű forgatás és az ezt követő párhuzamos eltolás (a tengelyre merőlegesen) egy, az elsővel párhuzamos tengely körüli ugyanolyan szögű forgatással ekvivalens. Egy forgatás és a forgástengely mentén való párhuzamos eltolás (csavarmozgás) viszont új típusú szimmetriaelemhez, a *csavartengelyhez* vezet. A rácsnak n -edrendű csavartengelye van akkor, ha egy adott tengely körüli $2\pi/n$ szögű elforgatással és ugyanezen tengely mentén egy meghatározott d távolságra való eltolással önmagába vihető át.

Ha egy n -edrendű csavartengely körül a forgatást és az eltolást n -szer végezzük el, akkor ennek eredményeként a rácsot egyszerűen nd távolságra toljuk el. Így, ha van egy csavartengely, a rácsnak mindig periodikusnak kell lennie a tengely irányában nd -nél nem nagyobb periódushosszal. Ez azt jelenti, hogy egy n -edrendű csavartengely csak

$$d = \frac{p}{n} a \quad (p = 1, 2, \dots, n-1)$$

távolságra való eltolásokat tartalmazhat, ahol a a rács legkisebb periódushossza a tengely irányában. Ennek megfelelően a másodrendű csavartengely csak egyféle típusú lehet: csak egy fél periódushosszú eltolást tartalmazhat; a harmadrendű csavartengely 1/3 és 2/3 periódushosszú eltolásokat tartalmazhat stb.

² A kristályrácot ekkor végtelennek kell tekinteni, figyelmen kívül hagyva a kristály külső határainak jelenlétét.

Ehhez hasonlóan a párhuzamos eltolásokat egy szimmetriasíkkal is kombinálhatjuk. Ha egy adott síkban történő tükrözést a síkra merőleges irányú eltolással kombinálunk, akkor nem kapunk új szimmetrialemekeket. Ez a transzformáció ugyanis – ahogy arról könnyen meggyőződhetünk – ekvivalens egy másik, az elsővel párhuzamos síkra való egyszerű tükrözéssel. Ha viszont a tükrözést egy, a tükrözés síkjába eső eltolással kombináljuk, akkor új típusú szimmetrialemekeket, úgynevezett *csúszó tükrősíkokat* kapunk. Egy rácsnak akkor van csúszó tükrősíkja, ha egy ebben a síkban végrehajtott tükrözés és egy ezzel egyidejű, ugyanebben a síkban fekvő meghatározott irányú és meghatározott d távolságra való eltolás (csúsztatva tükrözés) a rácsot önmagába viszi át. A csúszó tükrősíkban a kétszeri tükrözés egy egyszerű, $2d$ távolságra való eltolást eredményez. Ezért nyilvánvaló, hogy egy rácsnak csak olyan csúszó tükrősíkjai lehetnek, amelyekben az eltolás távolsága $d = a/2$, ahol a a rács legkisebb periódushossza az említett eltolás irányában.

A tükrözéses forgástengelyek és a párhuzamos eltolások kombinációjából nem kapunk új típusú szimmetrialemekeket. A teljes eltolás ugyanis ebben az esetben két részre bontható; ezek közül az egyik a tengelyre merőleges, a másik pedig a tengellyel párhuzamos, azaz a tükrözés síkjára merőleges. Ezért a tükrözéses forgatás és az ezt követő eltolás mindig ekvivalens egy másik, az elsővel párhuzamos tükrözéses forgástengely körüli ugyanilyen transzformációval.

129. §. A Bravais-rács

A rács translációs periódusait olyan \mathbf{a} vektorokkal adhatjuk meg, amelyeknek iránya a megfelelő párhuzamos eltolások irányába esik, nagyságuk pedig az eltolás távolságával egyenlő. Egy kristályrácsnak végtelen sok különböző rácsvektora van, ezek azonban nem mind függetlenek egymástól. Alapvektorként mindig választható három olyan vektor (a tér dimenziószámának megfelelően), amelyek nem egy síkban fekszenek. Ekkor az összes többi rácsvektor előállítható az alapvektorok egész számokkal képezett lineáris kombinációjaként, azaz, ha a rács alapvektorait \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , és \mathbf{a}_3 jelöli, akkor egy tetszőleges rácsvektor

$$\mathbf{a} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (129,1)$$

alakú, ahol n_1 , n_2 , n_3 tetszőleges egész számok.

A rács alapvektorainak kiválasztása egyáltalán nem egyértelmű. Ellenkezőleg, végtelen sokféle választás lehetséges. Legyenek a rács alapvektorai \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 ; vezessünk

be ezek helyett más \mathbf{a}'_1 , \mathbf{a}'_2 , \mathbf{a}'_3 vektorokat az

$$\mathbf{a}'_i = \sum_k \alpha_{ik} \mathbf{a}_k \quad (i, k = 1, 2, 3) \quad (129,2)$$

képleteknek megfelelően, ahol az α_{ik} együtthatók valamilyen egész számok. Ha az új \mathbf{a}'_i vektorok is alapvektorok, akkor például az eredeti \mathbf{a}_i vektorokat ki tudjuk fejezni az \mathbf{a}'_i -k egész együtthatós lineáris kombinációjaként; ekkor a rács összes többi rácsvektora is kifejezhető az \mathbf{a}'_i vektorok segítségével. Más szóval, ha (129,2)-ből \mathbf{a}_i -ket kifejezzük az \mathbf{a}'_i vektorokkal, akkor egy $\mathbf{a}_i = \sum \beta_{ik} \mathbf{a}'_k$ típusú képletet kell kapnunk, ismét egész β_{ik} együtthatókkal. De, mint ismeretes, a $|\beta_{ik}|$ determináns az $|\alpha_{ik}|$ determináns inverzével egyenlő. Mivel mind a két mennyiség egész, ezért annak a szükséges és elégséges feltétele, hogy \mathbf{a}'_i -k a rács alapvektorai legyenek, a következő egyenlőség teljesülése:

$$|\alpha_{ik}| = \pm 1. \quad (129,3)$$

Válasszuk ki valamelyik rácspontot, ebből kiindulva mérjük fel a három alapvektort. Ezek a vektorok egy paralelepipedont határoznak meg, amelyet a rács *elemi cellájának* nevezünk. Ilyen szabályosan elrendezett paralelepipedonokból az egész rács felépíthető. Az elemi cellák tulajdonságai azonosak; egyforma az alakjuk és a térfogatuk, és egy meghatározott típusú atomból mindegyikben ugyanannyi van, és azok azonos módon helyezkednek el.

Az elemi cellák minden csúcsában nyilvánvalóan egyforma atomok vannak. Más szóval, ezek a csúcsok ekvivalens rácspontok, amelyek mindegyike bármelyik másikba átvihető az egyik rácsvektornak megfelelő párhuzamos eltolással. Az egymásba párhuzamos eltolással átvihető rácspontok összessége alkotja a kristály úgynevezett *Bravais-rácsát*. Nyilvánvaló, hogy a Bravais-rács általában nem tartalmazza a kristályrács minden pontját. Sőt, általában még az összes ekvivalens rácspontot sem tartalmazza, mivel a rácsban lehetnek olyan ekvivalens pontok, amelyek csak forgatásokat vagy tükrözéseket tartalmazó transzformációkkal vihetők át egymásba.

A Bravais-rácsot úgy építhetjük fel, hogy kiválasztjuk a kristályrács valamelyik pontját, és ezt minden lehetséges módon párhuzamosan eltoljuk. Kiindulási pontként egy másik rácspontot választva (amelyet az első Bravais-rács nem tartalmaz), az előbbihez képest eltolt Bravais-rácsot kapnánk. Ezért világos, hogy a kristályrács általában több, egymásba tolt Bravais-rács, amelyek mindegyike meghatározott típusú és helyzetű atomoknak felel meg. Ezek a rácsok geometriailag (azaz a rácsokat pontrendszernek tekintve) teljesen azonosak.

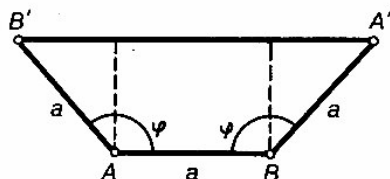
Térjünk vissza ismét az elemi cellákhoz. Annak megfelelően, hogy a rács alapvektorainak megválasztása tetszőleges, az elemi cella választása sem egyértelmű. Az elemi cella tetszőleges alapvektorokból felépíthető. Az így kapott cellák természetesen

különböző alakúak, térfogatuk viszont egyenlő. Erről legegyszerűbben a következő módon győződhetünk meg. Az elmondottakból nyilvánvaló, hogy minden elemi cella tartalmazza a vizsgált kristályban felépíthető Bravais-rácsok mindegyikének egy pontját. Egy adott térfogatban levő elemi cellák száma tehát mindig valamilyen meghatározott fajtájú és helyzetű atomok számával egyenlő, azaz a cella választásától független. Ezért az egyes cellák térfogata sem függ a cella választásától: a teljes térfogatnak és a cellák számának a hányadosával egyenlő.

130. §. Kristályrendszerek

Vizsgáljuk most meg a Bravais-rács szimmetriájának lehetséges típusait.

Előzőleg bebizonyítottunk egy általános tételt a kristályrácsok elforgatási szimmetriájáról.* Nézzük meg, hogy egy rácsnak milyen szimmetriatengelyei lehetnek. Legyen A (55. ábra) a Bravais-rács egy pontja, amelyen egy szimmetriatengely megy keresztül (az ábra síkjára merőlegesen). Ha B az A -tól egy rácsvektorni távolságra levő másik rácspont, akkor B -n egy másik, ugyanilyen szimmetriatengelynek kell áthaladnia.



55. ábra

Végezzünk most az A ponton átmenő tengely körül egy $\varphi = 2\pi/n$ szögű forgatást (n -edrendű tengely). Ekkor a B pont a rajta átmenő tengellyel együtt a B' pontba kerül. A B pont körüli hasonló forgatás A -t A' -be viszi át. Feltételeink értelmében az A' és B' pontok ugyanannak a Bravais-rácsnak a pontjai, és ezért egy párhuzamos eltolással átvihetők egymásba. Így az $A'B'$ szakasznak is rácsvektornak kell lennie. Ha a a legrövidebb periódushossz az adott irányban, akkor az $A'B'$ távolság ap , ahol p egész szám. Az ábráról látható, hogy ebből az

$$a + 2a \sin\left(\varphi - \frac{\pi}{2}\right) = a - 2a \cos \varphi = ap$$

* A tétel egy frappáns bizonyítását *W. Barlow* mutatta meg (l. *Coxeter: A geometriák alapjai, Műszaki Könyvkiadó, 1973.*) (*A szerk.*)

egyenletet kapjuk, vagyis

$$\cos \varphi = \frac{1-p}{2}.$$

Mivel $|\cos \varphi| \leq 1$, ezért p itt 3, 2, 1 vagy 0 lehet. Ezekből az értékekből a $\varphi = 2\pi/n$ összefüggésnek megfelelően az $n = 2, 3, 4, 6$ értékeket kapjuk. Így tehát egy kristályrácsnak csak másod-, harmad-, negyed- és hatodrendű szimmetriatengelyei lehetnek.

Vizsgáljuk most meg a Bravais-rács forgatásokra és tükrözésekre vonatkozó szimmetriájának lehetséges típusait. Ezeket a szimmetriatípusokat *kristályrendszereknek* nevezzük. Ezek mindegyike szimmetriatengelyek és -sfklok meghatározott összessége, azaz valamelyik pontcsoport.

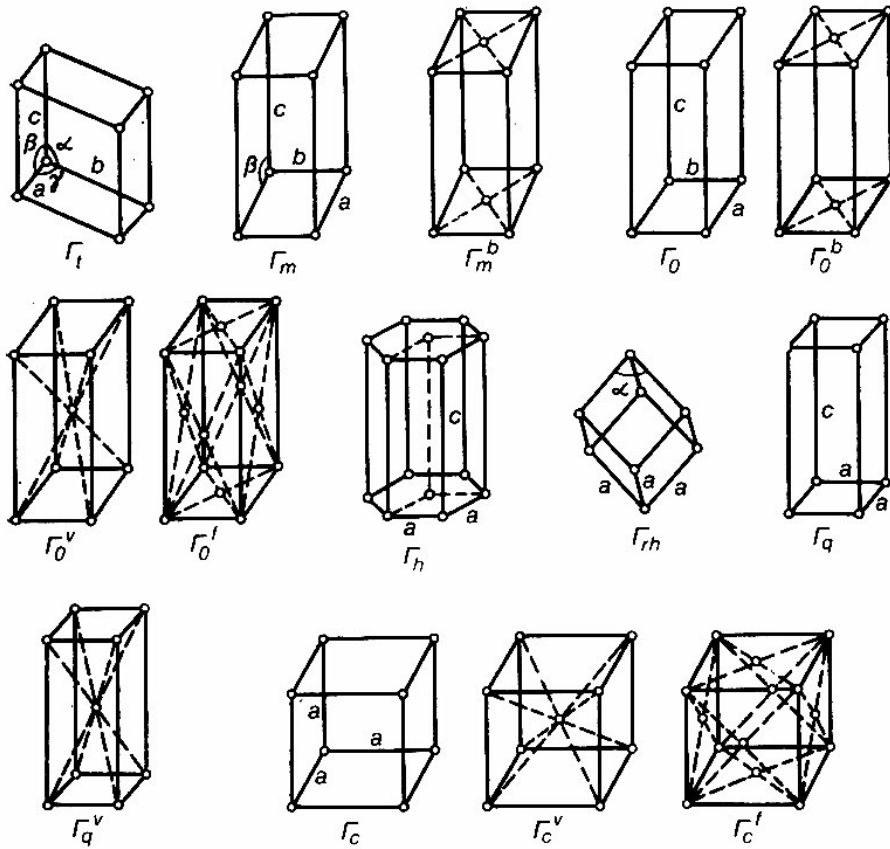
Könnyen látható, hogy a Bravais-rács minden pontja a rács szimmetriaközéppontja. Valóban, a Bravais-rácsban minden atomnak megfelel egy másik atom, amely egy adott rácsponttal és az első atommal egy egyenesen fekszik úgy, hogy a két atom a kiszemelt rácsponttól egyenlő távolságra van. Ha a párhuzamos eltoláson kívül a szimmetriaközéppont a Bravais-rács egyetlen szimmetriaeleme, akkor a kristályrendszer az úgynevezett

1. *Triklin* (vagy háromhajlású) *rendszer*. Ez a legalacsonyabb szimmetriájú rendszer, a C_1 pontcsoportnak* felel meg. A triklin Bravais-rács pontjai olyan egyforma paralelepipedonok csúcsaiban helyezkednek el, amelyekben az élek hosszúságai és a közöttük levő szögek tetszőlegesek; Az 56. ábrán láthatunk egy ilyen paralelepipedont. A Bravais-rácsokat külön szimbólumokkal szokás jelölni; a triklin rendszer rácsát Γ_1 -vel jelöljük.

2. *Monoklin* (vagy egyhajlású) *rendszer* a következő a szimmetria mértéke szerint. Ennek szimmetriaelemei egy másodrendű tengely és egy rá merőleges szimmetriasík, tehát ez a rendszer a C_{2h} pontcsoportnak felel meg. Ez a szimmetriája egy tetszőleges alapú egyenes hasábnak. E rendszer Bravais-rácsa kétféle lehet. Az első – az úgynevezett egyszerű monoklin Bravais-rács (Γ_m) – esetében a rácspontok olyan (a, b irányban) egyenes hasábok csúcsaiban helyezkednek el, amelyek ac lapjai tetszőleges paralelogrammák (56. ábra). A második esetben – alaplap-centrált rács (Γ_m^b) – nemcsak a csúcsokban, hanem a hasábok szemben levő derékszögű oldallapjainak a középpontjaiban is vannak rácspontok.

3. *Rombos* (vagy ortogonális) *rendszer* a D_{2h} pontcsoportnak felel meg. Ez a szimmetriája egy derékszögű, tetszőleges élhosszúságú hasábnak. A rombos rendszerhez négyféle Bravais-rács tartozik. Az egyszerű rombos Bravais-rácsban a rácspontok a

* A pontcsoportok részletes ismertetését l. az *Elméleti fizika* III. 93. §-ban. (*A ford.*)



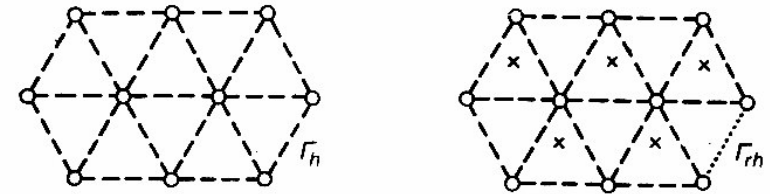
56. ábra

derékszögű hasábok csúcaiban helyezkednek el (Γ_0). Az alaplap-centrált rácsban minden hasáb két szemközti oldallapjának a középpontjában is vannak rácspontok (Γ_0^b). A tércentrált rácsban (Γ_0^v) a rácspontok a csúcsokban és a hasábok középpontjaiban találhatóak, míg végül a lapcentrált rácsban (Γ_0^l) a csúcsokon kívül minden lap középpontjában is van rácspont.

4. A *tetragonális* (vagy négyzetes) rendszer a D_{4h} pontcsoportnak felel meg; ez a szimmetriája egy derékszögű négyzetes hasábnak. Ennek a rendszernek kétféle Bravais-rácsa lehet: az egyszerű és a tércentrált tetragonális Bravais-rács (melyeket Γ_q -val és Γ_q^v -vel jelölünk); ezekben a rácspontok a csúcsokban, ill. csúcsokban és az egyenes négyzetes hasábok középpontjaiban helyezkednek el.

5. A *romboéderes* (vagy trigonális) rendszer a D_{3d} pontcsoportnak felel meg; ilyen szimmetriája van egy egyenlő oldalú romboédernek (ezt az alakzatot úgy kaphatjuk meg, hogy egy kockát az egyik testátlója mentén megnyújtunk vagy összenyomunk). Ennek a rendszernek az egyetlen lehetséges Bravais-rácsában (Γ_{rh}) a rácspontok az egyenlő oldalú paralelepipedonok csúcaiban helyezkednek el.

6. A *hexagonális* (vagy hatszöges) rendszer a D_{6h} pontcsoportnak felel meg; ilyen szimmetriája van egy szabályos hatszög alapú egyenes hasábnak. Ennek a rendszernek a Bravais-rácsa csak egyféle módon valósítható meg: a rácspontok az egyenes hasábok csúcaiban és a hatszögű alaplapok középpontjaiban helyezkednek el (Γ_h). Hasznos rámutatni a romboéderes és a hexagonális Bravais-rácsok közötti következő különbségre. A rácspontok mindkét esetben a hatod- (vagy harmad-) rendű szimmetriatengelyre merőleges síkban helyezkednek el úgy, hogy egy egyenlő oldalú háromszögekből álló hálót alkotnak. A hexagonális rácsnál azonban az egymást követő síkokban (a C_6 tengely mentén) a rácspontok közvetlenül egymás felett helyezkednek el (az 57. ábrán a síkok vetületei láthatók). A romboéderes rácsnál viszont a rácspontok minden síkban az előző sík háromszögeinek középpontjai felett vannak (a körök és keresztek az 57. ábrán).



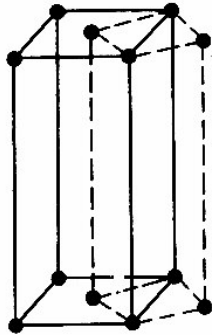
57. ábra

7. A *köbös* rendszer az O_h pontcsoportnak felel meg; ez a szimmetriája egy kockának. Ehhez a rendszerhez háromfajta Bravais-rács tartozik: az egyszerű (Γ_c), a tércentrált (Γ_c^v) és a lapcentrált köbös (Γ_c^l) rács.

A triklin, monoklin, rombos, tetragonális és köbös rendszerek sorában mindegyik szimmetriája magasabb, mint az előzőké. Ez azt jelenti, hogy közülük mindegyik tartalmazza az öt megelőzőek minden szimmetriaelemét. A romboéderes rendszer szimmetriája például ebben az értelemben magasabb, mint a monokliné, de ugyanakkor alacsonyabb, mint a köbös és a hexagonális rendszer szimmetriája: szimmetriaelemeit mind a köbös, mind a hexagonális rendszer tartalmazza. Ez utóbbi rendszerek a legszimmetrikusabbak.

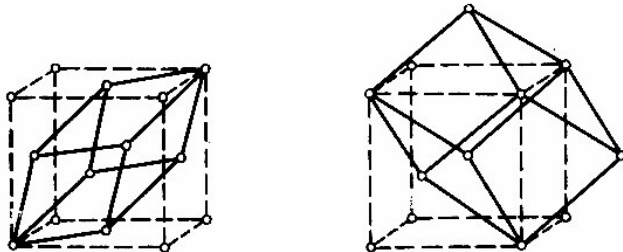
Felhívjuk továbbá a figyelmet a következőkre. Első pillanatra úgy tűnhet, hogy a felsorolt tizennégy Bravais-rácson kívül még más típusúak is lehetnek. Így, ha egy egyszerű tetragonális rácsban a hasábok szemközti négyzetes alaplapjainak közép-

pontjaiba is helyezünk rácspontokat, akkor a rács továbbra is tetragonális szimmetriájú marad. Könnyen látható azonban, hogy így nem kapunk új Bravais-rácsot. Ha ugyanis egy ilyen rács pontjait az 58. ábrán látható módon összekötjük (szaggatott vonalak), akkor kiderül, hogy az új rács is egyszerű tetragonális. Könnyen belátható, hogy minden más, hasonló esetben ez a helyzet.



58. ábra

A Bravais-rácsoknak az 56. ábrán látható paralelepipedonjai önmagukban is rendelkeznek a megfelelő rendszer minden szimmetriaelemével. Nem szabad azonban elfelejtenünk, hogy az egyszerű Bravais-rácsokat kivéve, ezek a paralelepipedonok nem elemi cellák: az őket felépítő rácsvektorok nem alapvektorok. Egy lapcentrált Bravais-rácsban a paralelepipedon valamelyik csúcsából a lapok középpontjaiba mutató vektorokat választhatjuk alapvektoroknak, egy tércentráltban pedig valamelyik csúcsból a paralelepipedonok középpontjaiba mutató vektorokat stb. Az 59. ábrán a I_c^f és I_c^o köbös rácsok elemi cellái láthatók; ezek a cellák egyenlő oldalú paralelepipedonok, és önmagukban egyáltalán nem rendelkeznek a köbös rendszer minden szimmetriaelemével. Nyilvánvaló, hogy a lapcentrált Bravais-paralelepipedon v_f térfogata az elemi cella térfogatának a négyszerese: $v_f = 4v$; a tércentrált és az



59. ábra

alaplapp-centrált paralelepipedon térfogata pedig az elemi cella térfogatának a kétszerese: $v_o = 2v$, $v_b = 2v$.

A triklin rács teljes meghatározásához hat mennyiségre van szükség: a paralelepipedon éleinek hosszúságára és a közöttük levő szögekre. Monoklin rácsban már négy mennyiség elegendő, mivel az élek közötti szögekből kettő mindig derékszög stb. Hasonló módon könnyen megkaphatjuk, hogy a különböző rendszerek Bravais-rácsainak meghatározásához hány független mennyiségre van szükség (ezek a paralelepipedonok éleinek hosszúságai vagy a közöttük levő szögek lehetnek):

Triklin	6	Romboédes	2
Monoklin	4	Hexagonális	2
Rombos	3	Köbös	1
Tetragonális	2		

131. §. Kristályosztályok

A makroszkopikusnak nevezhető jelenségek egész sorában a kristály úgy viselkedik, mint egy homogén, folytonos test. A kristály makroszkopikus tulajdonságai csak az iránytól függenek. Így például a kristályon áthaladó fény viselkedése csak a fénysugár irányától függ; a kristály hőtágulása különböző irányokban általában különböző; a kristálynak valamilyen külső erő hatására bekövetkező rugalmas deformációja is irányfüggő stb.

Másrészt a kristályok szimmetriája következtében bizonyos irányok ekvivalensek a kristályban. Az ilyen ekvivalens irányok mentén a kristály minden makroszkopikus tulajdonsága teljesen egyforma. Tehát azt mondhatjuk, hogy egy kristály makroszkopikus tulajdonságait a benne felvett irányok szimmetriája határozza meg. Ha például a kristálynak szimmetriaközéppontja van, akkor benne minden irány ekvivalens a vele ellentétes iránnyal.

A rács eltolási szimmetriája nem hoz létre ekvivalens irányokat, mivel a párhuzamos eltolások az irányokat egyáltalán nem változtatják meg. Ugyanebből az okból, az irányok szimmetriája szempontjából nem lényeges a csavartengelyek és az egyszerű szimmetriatengelyek közötti, vagy az egyszerű szimmetriasíkok és a csúszó tükörsíkok közötti különbség.

Így tehát az irányok szimmetriáját, ezért a kristály makroszkopikus tulajdonságait is, szimmetriatengelyei és síkjai határozzák meg úgy, hogy a csavartengelyeket és csúszósíkokat egyszerű tengelyeknek és síkoknak tekintjük. E szimmetriaelemek összességét *kristályosztályoknak* nevezzük.

Tudjuk, hogy egy valódi kristály több, azonos típusú, egymásba tolt Bravais-rácsnak tekinthető. A Bravais-rácsok ilyen elhelyezkedése következtében a reális kristály és a megfelelő Bravais-rács szimmetriája általában különböző.

Így például egy adott kristály osztályának és rendszerének szimmetriaelemei általában különböznek. Nyilvánvaló, hogy ha egy Bravais-rácshoz új rácspontokat adunk, akkor ez csak a rács némelyik szimmetriatengelyének vagy síkjának az eltűnésére vezethet; újak nem jelenhetnek meg. Ezért a kristályosztály kevesebb – vagy határ esetben ugyanannyi – szimmetriaelemet tartalmaz, mint a neki megfelelő kristályrendszer, vagyis az adott kristály Bravais-rácsa szimmetriatengelyeinek és -síkjainak az összessége.

Az elmondottak alapján meghatározhatjuk, hogy egy adott rendszerhez milyen osztályok tartoznak. Ehhez meg kell találnunk az összes olyan pontcsoportot, amely a rendszer néhány (vagy mindegyik) szimmetriaelemét tartalmazza. Előfordulhat azonban, hogy az így kapott pontcsoportok némelyike olyan szimmetriaelemekből áll, melyeket nemcsak egy, hanem több rendszer is tartalmaz. Így az előző szakaszban láttuk, hogy minden Bravais-rácsnak van szimmetriaközéppontja. Ezért a C_i pontcsoportot minden rendszer tartalmazza. Az osztályoknak a rendszerek közötti eloszlása általában mégis egyértelművé tehető fizikai szempontok segítségével. Nevezetesen, minden osztály ahhoz a rendszerhez tartozik, amelyik az osztályt tartalmazó rendszerek közül a legalacsonyabb szimmetriájú. Így a C_i osztály a triklin rendszerhez tartozik, ami a szimmetriaközépponton kívül semmilyen más szimmetriaelemet nem tartalmaz. Ilyen módszerrel elosztva az osztályokat, egy meghatározott Bravais-rácsú kristály sohasem fog olyan osztályhoz tartozni, amelyet egy alacsonyabb szimmetriájú rendszer Bravais-rácsából létrehozhatnánk (egyetlen kivétellel; lásd később).

Fizikai szempontból nyilvánvaló, hogy a fenti feltétel teljesülése miatt szükséges. Fizikailag ugyanis teljesen valószínűtlen, hogy a kristály Bravais-rácsához tartozó atomjainak eloszlása szimmetrikusabb legyen, mint amit a kristály szimmetriája megkövetel. Továbbá, még ha véletlenül elő is fordulna ilyen eloszlás, elegendő lenne bármilyen, tetszőlegesen gyenge külső hatás (mondjuk melegítés) ennek az eloszlásnak a megzavarásához, amely nincs szükségszerű kapcsolatban a kristály szimmetriájával. Például, ha egy köbös Bravais-rácsú kristály olyan osztályhoz tartozna, amelynek előállításához elegendő lenne a tetragonális rendszer, akkor már egy jelentéktelen külső hatás képes lenne megnyújtani vagy lerövidíteni a köbös cella éleinek egyikét, egyenes négyzetes hasábbá alakítva a cellát.

A fenti példából látható: lényeges szerepe van annak, hogy a magasabb szimmetriájú rendszer Bravais-rácsa már tetszőlegesen kis deformációval átvihető az alacsonyabb szimmetriájú rendszer rácsába. Van azonban egy kivétel, amikor ilyen átalakítás nem lehetséges. Nevezetesen a hexagonális rendszer Bravais-rácsa semmilyen infintezimálisan kis deformációval nem alakítható át az alacsonyabb szimmetriájú romboéderes rendszer rácsává; valóban, az 57. ábráról látható, hogy a hexagonális

rácstól a romboéderesbe úgy vihetjük át, ha minden második rétegben a rácspontokat egy véges értékkel, a csúcsokból a háromszögek középpontjaiba eltoljuk. Ennek az a következménye, hogy a romboéderes rendszer minden osztálya előállítható mind hexagonális, mind romboéderes Bravais-rácsok segítségével.³

Így tehát a kristályosztályok meghatározását a legalacsonyabb szimmetriájú – a triklin – rendszer pontcsoportjainak megkeresésével kell kezdeni. Ezután térhetünk át fokozatosan a magasabb szimmetriájú rendszerekre, elhagyva azokat a pontcsoportokat, azaz osztályokat, amelyeket az alacsonyabb szimmetriájú rendszerekben már figyelembe vettünk. Kiderül, hogy összesen 32 osztály van; ezek a rendszerek szerint csoportosítva a következők:

Rendszer	Osztályok
Triklin	C_1, C_i
Monoklin	C_2, C_2h
Rombos	C_{2v}, D_2, D_{2h}
Tetragonális	$S_4, D_{2d}, C_4, C_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{4h}$
Romboéderes	$C_3, S_6, C_{3v}, D_3, D_{3d}$
Hexagonális	$C_{3h}, D_{3h}, C_6, C_{6h}, C_{6v}, D_6, D_{6h}$
Köbös	T, T_h, T_d, O, O_h

Az itt felírt osztályok közül az utolsó a legszimmetrikusabb, és a megfelelő rendszer minden szimmetriaelemét tartalmazza. Azokat az osztályokat, amelyeknek szimmetriája megegyezik a rendszer szimmetriájával, *holoéderes* osztályoknak nevezzük. Az olyan osztályokat, amelyek fele-, vagy negyedannyi szimmetriatranszformációt (forgatásokat és tükrözéseket, beleértve az azonos transzformációt is) tartalmaznak, mint a holoéderes osztályok, *hemiéderes* és *tetartoéderes* osztályoknak nevezzük. Így a köbös rendszerben az O_h osztály holoéderes, az O, T_h, T_d osztályok hemiéderesek, és a T osztály tetartoéderes.

132. §. Tércsoportok

A Bravais-rácsok és a kristályirányok szimmetriáinak tanulmányozása után végül rátérhetünk a kristályrácsok tényleges, teljes szimmetriájának a vizsgálatára. Ezt a szimmetriát mikroszkopikusan nevezhetjük, megkülönböztetve a kristályok makrosz-

³ A romboéderes osztályok hexagonális Bravais-rácsú kristályait a romboéderes rendszerhez tartozónak szokás tekinteni.

kopikus szimmetriájától, amit az előző szakaszban vizsgáltunk. A mikroszkopikus szimmetria a kristálynak azokat a tulajdonságait határozza meg, amelyek a rács atomjainak az elhelyezkedésétől függenek (ilyen például a röntgensugarak szóródása a kristályon).

A (tényleges) kristályrács szimmetriaelemeinek összességét a rács *tércsoportjának* nevezzük. A rácsnak minden esetben meghatározott eltolási szimmetriája van, és ezenkívül rendelkezhet egyszerű forgástengelyekkel, csavartengelyekkel, tükrözéses forgástengelyekkel és szimmetriasíkokkal: egyszerű és csúszó tükrősíkokkal. A rács eltolási szimmetriáját Bravais-rácsa teljesen meghatározza, mivel ez utóbbi definíciója szerint a kristályrácsnak csak olyan rácsvektorai lehetnek, mint a Bravais-rácsának. Ezért egy kristály tércsoportjának a meghatározásához a Bravais-rács megadásán kívül elég a forgatásokkal és tükrözésekkel kapcsolatos szimmetriaelemeit felsorolni. Ekkor természetesen meg kell adni ezeknek a síkoknak és szimmetriatengelyeknek az egymáshoz viszonyított elhelyezkedését is. Továbbá figyelembe kell vennünk, hogy a kristályrács eltolási szimmetriája azt eredményezi, hogy ha a rács valamilyen szimmetriatengellyel vagy -síkkal rendelkezik, akkor végtelen sok ilyen egymással párhuzamos tengely vagy sík van, amelyek a rácsvektoroknak megfelelő párhuzamos eltolásokkal vihetők át egymásba. Végül az egymástól rácsvektornyira levő szimmetriatengelyeken (vagy -síkokon) kívül, az eltolási szimmetria és a szimmetriatengelyek (vagy -síkok) egyidejű jelenléte következtében más tengelyek (síkok) is megjelennek, amelyek semmilyen rácsvektornak megfelelő párhuzamos eltolással nem kaphatók meg az eredetiekből. Például egy szimmetriasík jelenléte nemcsak a rácsvektornyira levő párhuzamos síkok fellépésére vezet, hanem olyan szimmetriasíkok megjelenésére is, amelyek felezik ezeket a vektorokat. Könnyen meggyőződhetünk ugyanis arról, hogy valamilyen síkra vonatkozó tükrözés és az ezt követő d távolságú, erre a síkra merőleges irányú párhuzamos eltolás ekvivalens az eredetitől $d/2$ távolságra levő és vele párhuzamos síkra való egyszerű tükrözéssel.

Minden lehetséges tércsoportot besorolhatunk valamelyik kristályosztályba. Nevezetesen, minden tércsoport ahhoz az osztályhoz tartozik, amelynek szimmetriatengelyei és -síkjai ugyanazok, mint a tércsoporté, ha az utóbbiban nem teszünk különbséget az egyszerű és csavartengelyek, és az egyszerű és csúszósíkok között. Összesen 230 különböző tércsoport lehetséges.⁴ Ezeket először E. Sz. Fjodorov határozta meg (1895). A tércsoportoknak a különböző osztályok szerinti eloszlása a következő (1. táblázat):

⁴ Beleértve 11 tércsoport-párt, amelyek csak a csavartengelyeik körüli forgatás irányában különböznek egymástól.

1. táblázat

Osztály	Csoportok száma	Osztály	Csoportok száma	Osztály	Csoportok száma	Osztály	Csoportok száma
C_1	1	S_4	2	S_6	2	C_{6v}	4
C_2	1	C_4	6	C_{3v}	6	D_6	6
C_3	4	C_{4h}	6	D_2	7	D_{6h}	4
C_2	3	D_{2d}	12	D_{3d}	6	T	5
C_{2h}	6	C_{6v}	12	C_{3h}	1	T_h	7
C_{2v}	22	D_4	10	C_6	6	T_d	6
D_2	9	D_{4h}	20	C_{6h}	2	O	8
D_{2h}	28	C_3	4	D_{3h}	4	O_h	10

Itt nem vállalkozunk a tércsoportok összes szimmetriaelemének a felsorolására, mert az nagyon hosszadalmas lenne. Ez speciális kristálytani kézikönyvekben megtalálható.⁵

Azokat a tércsoportokat, amelyek nem tartalmaznak csavartengelyeket vagy csúszósíkokat, *szimmorf* tércsoportoknak nevezzük; összesen 73 ilyen csoport van. A többi 157 tércsoport tartalmazza az említett szimmetriaelemeket. Megjegyezzük, hogy egy nonszimmorf tércsoporthoz tartozó kristályrács elemi cellájának legalább két egyforma atomot kell tartalmaznia. Egy csavartengely körüli forgatás vagy egy csúszósíkban elvégzett tükrözés ugyanis az alapvektor tört részének megfelelő eltolással kapcsolatos, és egy ilyen transzformáció nem viheti át egymásba a Bravais-rács pontjait. Ezért a kristályrácsnak legalább két, egymásba tolt Bravais-rácsból kell állnia, amelyek rácshelyeit egyforma atomok foglalják el.

133. §. A reciprokrács

A kristályrács tulajdonságait jellemző minden fizikai mennyiség ugyanolyan periodicitású, mint maga a rács. Ilyen például a rácsban levő atomok elektronjainak töltéssűrűsége vagy annak a valószínűsége, hogy egy atomot a rács egyik vagy másik

⁵ A tércsoportok teljes leírása megtalálható például G. J. Ljubarszkij: A csoportelmélet és fizikai alkalmazásai c. könyvben (IV. függelék; Fizmatgiz, 1958), vagy a „Röntgensugaras kristályszerkezet-meghatározás nemzetközi táblázataiban” (International tables for X-ray crystallography, Kynoch Press, Birmingham, 1952). Az utóbbiban mindegyik tércsoport összes ekvivalens pontja is fel van sorolva.

helyén találjunk stb. Jelentse az $U(\mathbf{r})$ függvény e mennyiségek valamelyikét. A függvény periodicitása azt jelenti, hogy

$$U(\mathbf{r} + n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3) = U(\mathbf{r}) \quad (133,1)$$

bármilyen egész n_1, n_2, n_3 értékekre ($\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ a rács alapvektorai).

Fejtsük háromszoros Fourier-sorba a periodikus $U(\mathbf{r})$ függvényt. Ez a sorfejtés az

$$U = \sum_{\mathbf{b}} U_{\mathbf{b}} e^{i\mathbf{b}\mathbf{r}} \quad (133,2)$$

alakba írható, ahol az összegezést a \mathbf{b} vektor összes lehetséges értékére kell elvégezni. A \mathbf{b} vektornak ezeket a lehetséges értékeit abból a feltételből határozhatjuk meg, hogy a (133,2) sor alakjában felírt U függvény kielégíti a (133,1) periodicitási feltételt. Ez azt jelenti, hogy egyik exponenciális szorzónak sem szabad megváltoznia, ha \mathbf{r} -et $(\mathbf{r} + \mathbf{a})$ -val helyettesítjük, ahol \mathbf{a} tetszőleges rácsvektor. Ehhez az szükséges, hogy az $\mathbf{a}\mathbf{b}$ skalárszorzat mindig 2π egész számú többszöröse legyen. Az \mathbf{a} vektorként az $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ alapvektorokat választva tehát azt kapjuk, hogy

$$\mathbf{a}_1\mathbf{b} = 2\pi p_1, \quad \mathbf{a}_2\mathbf{b} = 2\pi p_2, \quad \mathbf{a}_3\mathbf{b} = 2\pi p_3,$$

ahol p_1, p_2, p_3 egész számok. Ennek a három egyenletnek a megoldása

$$\mathbf{b} = p_1\mathbf{b}_1 + p_2\mathbf{b}_2 + p_3\mathbf{b}_3 \quad (133,3)$$

alakú, ahol a \mathbf{b}_i vektorokat \mathbf{a}_i -k segítségével a

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{v}(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{v}(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{v}(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2), \quad v = \mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \quad (133,4)$$

összefüggések határozzák meg. Így tehát kiszámítottuk a \mathbf{b} vektor lehetséges értékeit. (133,2)-ben az összekezés minden egész p_1, p_2, p_3 értékre kiterjed.

Geometriailag a $v = \mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ szorzat annak a paralelepipedonnak a térfogatát jelenti, amelyet az $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ vektorok kifeszítenek, tehát ez az elemi cella térfogata; az $\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2$ stb. szorzatok pedig a cella három oldallapja területének felelnek meg. A \mathbf{b}_i vektorok tehát reciprokhosszúság dimenziójúak, nagyságuk pedig az $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ vektorok által meghatározott paralelepipedon magasságai reciprokainak 2π -szere.

A (133,4) képletekből látható, hogy a \mathbf{b}_i és az \mathbf{a}_i vektorok között a következő összefüggések állnak fenn:

$$\mathbf{a}_i\mathbf{b}_k = \begin{cases} 0, & \text{ha } i \neq k, \\ 2\pi, & \text{ha } i = k. \end{cases} \quad (133,5)$$

Ez azt jelenti, hogy a \mathbf{b}_1 vektor merőleges az $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ vektorokra, \mathbf{b}_2 merőleges \mathbf{a}_1 -re és \mathbf{a}_3 -ra stb.

A \mathbf{b}_i vektorokat meghatározva, formálisan felépíthetünk egy rácsot a $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ alapvektorokból. Az így kapott rácsot *reciprokrácsnak* nevezzük, a $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ vektorok pedig a reciprokrács (alap-) vektorai.⁶

Számítsuk ki a reciprokrács elemi cellájának térfogatát:

$$v' = \mathbf{b}_1(\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3).$$

Ebbe behelyettesítve a (133,4) kifejezéseket, azt kapjuk, hogy

$$v' = \frac{(2\pi)^3}{v^3} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) [(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) \times (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)] = \frac{(2\pi)^3}{v^3} [(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)\mathbf{a}_1] [(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)\mathbf{a}_2],$$

vagy végül:

$$v' = \frac{(2\pi)^3}{v}. \quad (133,6)$$

Nyilvánvaló, hogy a triklin Bravais-rács reciprokrácsának a cellája is tetszőleges paralelepipedon. Hasonlóan, más rendszerek egyszerű Bravais-rácsainak reciprokrácsa is ugyanannak a rendszernek az egyszerű rácsa; például az egyszerű köbös Bravais-rács reciprokrácsának is egyszerű köbös cellája van. Könnyen meggyőződhetünk továbbá arról, hogy a lapcentrált Bravais-rácsok (a rombos, tetragonális és köbös) reciprokrácsa ugyanannak a rendszernek a tércentrált rácsa; a reciprokrács Bravais-paralelepipedonjának a térfogata ekkor $v'_v = 8(2\pi)^3/v_f$, ahol v_f az eredeti rács Bravais-paralelepipedonjának a térfogata. Fordítva, egy tércentrált rácsnak a reciprokrácsa lapcentrált, ahol újból $v'_f = 8(2\pi)^3/v_v$. Végül egy alaplap-centrált rács reciprokrácsa is alaplap-centrált, és $v'_b = 4(2\pi)^3/v_b$.

Mint ismeretes, egy $\mathbf{b}\mathbf{r} = \text{const}$ egyenlet – ahol \mathbf{b} állandó vektor – a \mathbf{b} vektorra merőleges síkot ír le, és az origótól const/b távolságra van. A koordináta-rendszer kezdőpontjának válasszuk a Bravais-rács valamelyik pontját, és a $\mathbf{b} = p_1\mathbf{b}_1 + p_2\mathbf{b}_2 + p_3\mathbf{b}_3$ vektor legyen egy reciprokrács-vektor (p_1, p_2, p_3 egész számok). Az \mathbf{r} vektort is az $\mathbf{a} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ alakba írva, a sík egyenletére a

$$\mathbf{b}\mathbf{a}/2\pi = n_1p_1 + n_2p_2 + n_3p_3 = m \quad (133,7)$$

alakot kapjuk, ahol m adott állandó. Ez az egyenlet akkor ír le olyan síkot, amely a Bravais-rács végtelen sok pontját tartalmazza (ezt a síkot *kristálysíknak* nevezzük),

⁶ A mai fizikai irodalomban használt (133,4) definíció a 2π szorzókban különbözik a kristálytanban szokásos definíciótól.

ha az egyenletet kielégítik valamilyen n_1, n_2, n_3 egész számok. Ekkor nyilvánvalóan az m állandónak is egésznek kell lennie. Adott p_1, p_2, p_3 mellett az m állandó különböző egész értékeinél a (133,7) egyenlet tehát végtelen sok kristálysíkot határoz meg, amelyek mind párhuzamosak egymással. Minden reciprokrács-vektornak megfelel a párhuzamos kristálysíkok egy halmaza, amelyet a fenti módon határozhatunk meg.

A p_1, p_2, p_3 számok (133,7)-ben mindig választhatók relatív prímeknek, azaz olyan számoknak, melyeknek az 1-en kívül nincs közös osztójuk. Ha lenne ilyen osztó, akkor ezzel az egyenlet mindkét oldalát eloszthatnánk, és egy ugyanolyan alakú egyenletet kapnánk. A p_1, p_2, p_3 számokat a kristálysíkok adott halmaza *Miller-indexeinek* nevezzük, és $(p_1 p_2 p_3)$ -mal jelöljük.

A (133,7) sík az a_1, a_2, a_3 alapvektorok irányában felvett koordinátatengelyeket az $ma_1/p_1, ma_2/p_2, ma_3/p_3$ pontokban metszi. A tengelymetszetek hosszúságainak aránya (az a_1, a_2 , ill. a_3 egységekben mérve) $1/p_1 : 1/p_2 : 1/p_3$, azaz ezek a hosszúságok a Miller-indexekkel fordítottan arányosak. Így, a koordinátasíkokkal párhuzamos síkok (azaz amelyek tengelymetszetei úgy aránylanak egymáshoz, mint $\infty : \infty : 1$) Miller-indexei a három koordinátasíknak megfelelően (100), (010), (001) alakúak. A rács paralelepipedonjának átlósíkjával párhuzamos síkok indexei (111) stb.

Könnyen meghatározhatjuk ugyanazon halmaz két, egymást követő síkjának a távolságát. A (133,7) sík az origótól $2\pi m/b$ távolságra van, ahol b az adott reciprokrács-vektor hosszúsága. A következő sík esetében ez a távolság $2\pi(m+1)/b$. A fenti síkok d távolsága pedig

$$d = \frac{2\pi}{b}. \quad (133,8)$$

A gyakorlati alkalmazásokban hasznos a

$$\sum_{\mathbf{b}} e^{i\mathbf{b}\cdot\mathbf{r}} = v \sum_{\mathbf{a}} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{a}) \quad (133,9)$$

képlet, ahol az összegezést a jobb és bal oldalon az eredeti, ill. a reciprokrács összes vektorára kell elvégezni. Az egyenlőség jobb oldalán álló összeg az \mathbf{r} vektor függvénye, és periodikus az eredeti rácsban; a bal oldali kifejezés ennek a Fourier-sorfejtése.⁷ A hasonló alakú

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}} = v' \sum_{\mathbf{b}} \delta(\mathbf{k}-\mathbf{b}) \quad (133,10)$$

összefüggés az eredeti és a reciprokrács közötti kapcsolat kölcsönös jellege következtében közvetlenül következik (133,9)-ből.

⁷ Az összeg az $\mathbf{r} = \mathbf{a}$ helyen azért divergens, mert a rács végtelen. Ha egy nagy, de véges térfogatú rácsot vizsgálunk, akkor $\mathbf{r} = \mathbf{a}$ esetén az összeg értékét a rácsban levő cellák N számával kell egyenlőnek tekinteni.

134. §. A tércsoportok irreducibilis ábrázolásai

A szimmetriák elméletének fizikai alkalmazásaiban általában a csoportok úgynevezett reprezentációelméletének matematikai apparátusát használjuk fel. Ebben a szakaszban a tércsoportok irreducibilis ábrázolásainak az osztályozásával és előállításuk módszerével foglalkozunk.⁸

Mindenekelőtt pontosabb matematikai eszközök felhasználásával újból összefoglaljuk az előző szakaszban ismertetett eredményeket a tércsoportok szerkezetére vonatkozólag.

Minden tércsoport tartalmazza a párhuzamos eltolások részcsoportját, amely a rácsot önmagába vivő összes lehetséges (végtelen sok) párhuzamos eltolást magában foglalja. Matematikai szempontból ez a részcsoport a kristály Bravais-rácsának a megfelelője. A teljes tércsoportot ebből a részcsoportból n darab, forgatásokat és tükrözéseket tartalmazó szimmetriaelem hozzáadásával kaphatjuk meg, ahol n a megfelelő kristályosztály szimmetriatranszformációinak a száma; ezeket az elemeket *forgatási elemeknek* nevezzük. A tércsoport minden elemét előállíthatjuk egy párhuzamos eltolás és egy forgatási elem szorzataként.⁹

Ha a tércsoport nem tartalmaz csavartengelyeket és csúsósíkokat (szimorf csoport), akkor egyszerűen a kristályosztály n szimmetriatranszformációját (forgatásokat és tükrözéseket) választhatjuk forgatási elemnek. A nonszimorf csoportokban viszont a forgatási elemek olyan transzformációk, amelyek forgatásokból vagy tükrözésekből és az ezekkel egyidejűleg elvégzett, a rács valamelyik alapvektora meghatározott részének megfelelő eltolásokból állnak.

A tércsoport elemeinek világos jellemzése végett ezeket az elemeket célszerű a $(P|t)$ szimbólumokkal jelölni, ahol P valamilyen forgatás vagy tükrözés, t pedig az ezzel egyidejű eltolásvektor; valamely pont \mathbf{r} helyvektorára alkalmazva: $(P|t)\mathbf{r} = P\mathbf{r} + t$. Az elemeket a következő nyilvánvaló szabály szerint szorozhatjuk össze:

$$(P'|t')(P|t) = (P'P|P't+t'). \quad (134,1)$$

A $(P|t)$ elem inverze:

$$(P|t)^{-1} = (P^{-1}|-P^{-1}t); \quad (134,2)$$

ezt $(P|t)$ -vel megszorozva, eredményünk $(E|0)$, a csoport egységeleme (ahol E az azonos forgatási transzformáció jele).

⁸ Feltételezzük, hogy az olvasó ismeri a csoportelméletet olyan szinten, mint ahogy például a III. kötet. XII. fejezetében tárgyaljuk.

⁹ Megjegyezzük, hogy a párhuzamos eltolások részcsoportja Abel-csoport (a csoportművelet kommutatív) és ez az egész tércsoport normálosztója: minden olyan csoportelem, amely az eltolások konjugált eleme, szintén eltolás (emlékeztetünk arra, hogy az A és B elemeket egymás konjugáltjainak nevezzük, ha $A = C^{-1}BC$, ahol C is csoportelem).

A tiszta eltolásnak például az $(E|\mathbf{a})$ szimbólumok felelnek meg, ahol \mathbf{a} valamilyen rácsvektor. Szimorf csoportokban az említett módon választott forgatási elemek $(P|0)$ alakúak. Nemszimorf csoportokban viszont a forgatási elemek alakja $(P|\boldsymbol{\tau})$, ahol $\boldsymbol{\tau}$ valamilyik rácsvektornak a része, ami a csavartengely vagy a csúszósík eltolásának felel meg. Az első esetben a $(P|0)$ forgatási transzformációk a tércsoport egy részcsoportját alkotják. A második esetben viszont a $(P|\boldsymbol{\tau})$ elemek önmagukban nem képeznek részcsoportot, mivel ismételt alkalmazásuk nem az azonos transzformációra, hanem egy rácsvektornak megfelelő eltolásra vezet. A P forgatások és tükrözések önmagukban (azaz ha nem teszünk különbséget az egyszerű és csavartengelyek, valamint az egyszerű szimmetriások és csúszósíkok között) mindig szimmetriacsoportot – pontcsoportot – alkotnak. Ez a pontcsoport meghatározza a kristályosztályt; ezért ebben a vonatkozásban ezt a rács *iránycsoportjának* szokás nevezni.¹⁰

Térjünk most rá a tércsoportok irreducibilis ábrázolásainak az előállítására.¹¹
Minden ilyen ábrázolás megvalósítható a

$$\varphi_{k\alpha} = u_{k\alpha} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (134,3)$$

alakú függvények segítségével, ahol \mathbf{k} állandó hullámvektor, $u_{k\alpha}$ -k pedig az eltolással szemben invariáns függvények; az $\alpha = 1, 2, \dots$ index az azonos \mathbf{k} -jú függvényeket különbözteti meg. Az $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{a}$ párhuzamos eltolás eredményeként a (134,3) függvények az $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}}$ állandóval szorozódnak (\mathbf{a} valamilyen rácsvektor). Más szóval, a (134,3) függvények segítségével előállított ábrázolásban az eltolások mátrixai diagonálisak. Nyilvánvaló, hogy két, egymástól valamilyen \mathbf{b} reciprokrács-vektorban különböző \mathbf{k} vektor esetében a $\varphi_{k\alpha}$ függvények párhuzamos eltoláskor ugyanúgy transzformálódnak: mivel az $\mathbf{a}\mathbf{b}$ szorzat 2π egész számú többszöröse, ezért $\exp(i\mathbf{a}\mathbf{b}) = 1$. Az ilyen \mathbf{k} vektorokat *ekvivalenseknek* nevezzük. Ha a \mathbf{k} vektorokat a reciprokrács cellájának egyik csúcsából mérjük fel, akkor egy elemi cellában az összes nemekvivalens vektor megtalálható.

A $(P|\boldsymbol{\tau})$ forgatási szimmetriaelemek hatására a $\varphi_{k\alpha}$ függvények különböző α -jú $\varphi_{k\alpha}$ függvények lineáris kombinációiba mennek át, ahol a \mathbf{k}' vektort úgy kaphatjuk meg, hogy az adott forgatást vagy tükrözést a \mathbf{k} vektorra alkalmazzuk a reciprok-

¹⁰ A tércsoport és az iránycsoport közötti kapcsolat csoportelméleti szempontból minden esetben megfogalmazható a következő módon. A tércsoport minden elemét osszuk fel olyan mellékosztályok szerint (n darab), amelyek mindegyike egy forgatási elem és az összes lehetséges eltolás szorzatainak végtelen sokaságát tartalmazza, azaz minden elem $(P|\boldsymbol{\tau} + \mathbf{a})$ alakú, adott P -vel és $\boldsymbol{\tau}$ -val. Ha most a mellékosztályokat egy új csoport elemeinek tekintjük, akkor az eredeti tércsoport úgynevezett *faktorcsoportját* kapjuk. Ez a faktorcsoport izomorf az iránycsoporttal.

¹¹ Az ismertetendő megfontolások *Seitz* nevéhez fűződnek (*F. Seitz*, 1936).

rácsban: $\mathbf{k}' = P\mathbf{k}$.¹² Azoknak a nemekvivalens \mathbf{k} vektoroknak az összességét, amelyeket a csoport összes (n darab) forgatási elemének alkalmazásával kaphatunk egymásból, a \mathbf{k} hullámvektor *csillagának* nevezzük. Egy tetszőleges \mathbf{k} vektor általános esetében \mathbf{k} csillaga n vektort (*sugarat*) tartalmaz. Egy irreducibilis ábrázolás $\varphi_{k\alpha}$ bázisfüggvényei között mindig fellép a csillag valamennyi sugarának megfelelő függvény; mivel a nemekvivalens \mathbf{k} -jú függvények az eltolások során különböző tényezővel szorozódnak, ezek semmilyen lineáris kombinációjával nem érhető el az egymásba transzformálódó függvények számának csökkenése.

Meghatározott \mathbf{k} értékre a csillag sugarainak száma n -nél kisebb lehet, mivel előfordulhat, hogy valamilyik forgatási szimmetriaelem \mathbf{k} -t változatlanul hagyja, vagy egy ekvivalens vektorba viszi át. Így, ha a \mathbf{k} vektor egy szimmetriatengely irányába mutat, akkor az e tengely körüli forgatások \mathbf{k} -t változatlanul hagyják. Az egyik csúcsból az elemi cella középpontjába mutató \mathbf{k} vektor ($\mathbf{k} = \mathbf{b}_i/2$, ahol \mathbf{b}_i a reciprokrács egyik alapvektora) inverziónál egy vele ekvivalens vektorba megy át: $-\mathbf{k} = -\mathbf{b}_i/2 = \mathbf{k} - \mathbf{b}_i$.

Azoknak a forgatási szimmetriaelemeknek az összességét (egyszerű P forgatásoknak vagy tükrözéseknek tekintve ezeket), amelyek az adott tércsoportoz tartoznak és a \mathbf{k} vektort változatlanul hagyják (vagy egy ekvivalens vektorba viszik át), a \mathbf{k} vektor *szimmetriacsoportjának* vagy egyszerűen a hullámvektor csoportjának nevezzük. Ez a csoport a szokásos pontcsoportok egyike.

Vizsgáljuk meg először a legegyszerűbb, a szimorf tércsoportok esetét. Egy ilyen csoport irreducibilis ábrázolásának bázisfüggvényeit a

$$\varphi_{k\alpha} = u_{\alpha} \psi_{\mathbf{k}} \quad (134,4)$$

szorzatalakba írhatjuk, ahol az u_{α} függvények invariánsak az eltolásokkal szemben, $\psi_{\mathbf{k}}$ -k pedig (ekvivalens \mathbf{k} -jú) $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ alakú függvények lineáris kombinációi, amelyek a \mathbf{k} vektor szimmetriacsoportjának transzformációira invariánsak; a \mathbf{k} vektor (134,4)-ben a csillaga minden értékét felveszi. Párhuzamos eltoláskor az u_{α} függvények nem változnak, a $\psi_{\mathbf{k}}$ függvények pedig (és így $\varphi_{k\alpha}$ függvények is) $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a})$ -val szorozódnak. A \mathbf{k} vektor csoportjához tartozó forgatásoknál és tükrözéseknél a $\psi_{\mathbf{k}}$ függvények nem változnak, az u_{α} függvények pedig egymásba transzformálódnak. Más szóval, az u_{α} függvények a pontcsoport valamilyen irreducibilis ábrázolását állítják elő (ebben a vonatkozásban ezeket *kis ábrázolásoknak* nevezzük). Végül azok a forgatási elemek, amelyeket \mathbf{k} csoportja nem tartalmaz, a nemekvivalens \mathbf{k} -jú (134,4) függvények halmozait viszik át egymásba. A tércsoport így előállított ábrázolásának dimenziója a \mathbf{k}

¹² A \mathbf{k} vektor transzformációjánál a reciprokrácsban természetesen minden szimmetriatengelyt és -síkot egyszerűnek kell tekinteni, azaz csak az iránycsoportot kell vizsgálni.

vektor csillagában levő sugarak számának és a kis ábrázolás dimenziójának a szorzatával egyenlő.

Így tehát a szimorf tércsoportok irreducibilis ábrázolásainak a meghatározását visszavezettük a \mathbf{k} vektorok szimmetria szerinti osztályozására és a véges pontcsoportok irreducibilis ábrázolásainak a megkeresésére (ami megoldott feladat).

Térjünk most át a csavartengelyeket vagy csúszósíkokat tartalmazó tércsoportokra. Ezeknek a szimmetriaelemeknek a megjelenése minden olyan esetben lényegtelen marad, mikor a \mathbf{k} hullámvektor a csoportjának egyik transzformációja során sem változik meg (azaz nem megy át egy ekvivalens vektorba).¹³ Ezekben az esetekben a megfelelő irreducibilis ábrázolások továbbra is (134,4) alakú függvények segítségével állíthatók elő, amelyekben az u_n mennyiségek a \mathbf{k} vektor pontcsoportja ábrázolásának bázisát képezik. A szimorf csoportok esetéhez képest itt az az egyetlen különbség, hogy (134,4)-ben a $\psi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ függvény a forgatási transzformációk során nem marad változatlan, hanem $\exp(i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\tau})$ -val szorozódik.

A (134,4) alakú függvények azonban már nem alkalmazhatók abban az esetben, ha több olyan ekvivalens \mathbf{k} vektor van, amelyek a szimmetriacsoportjuk transzformációi során egymásba mennek át. Egy $\boldsymbol{\tau}$ egyidejű eltolással járó forgatási transzformáció esetén az ekvivalens, de mégis különböző \mathbf{k} értékekhez tartozó $\exp i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}$ függvények különböző tényezőkkel szorozódnak (mivel $\mathbf{b}\boldsymbol{\tau}/2\pi$ nem egész szám); ezért $\psi_{\mathbf{k}}$ lineáris kombinációi nem transzformálódnak egymásba.

Az ilyen esetekben a forgatási elemeket és az eltolásokat már nem lehet külön vizsgálni. A végtelen sok párhuzamos eltolásból azonban elegendő véges számút megvizsgálni. Ezek a reciprokrács egyik csúcsából a cella belsejének valamelyik kiválasztott pontjába mutató vektorok; e pontok koordinátáit (mind a hármát vagy valamelyiket közülük) egyszerűen kifejezhetjük a $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ alapvektorok racionális tört részeivel.¹⁴ Nevezzük a *hullámvektor kibővített csoportjának* azt a csoportot, amely a forgatási elemekből (beleértve a $\boldsymbol{\tau}$ rácsvektor törtrészének megfelelő eltolásokat) és az összes olyan párhuzamos eltolásból épül fel, amelyekre $\mathbf{k}\mathbf{a}/2\pi$ racionális tört (kiseb, mint 1); a többi eltolást pedig továbbra is azonos transzformációnak tekintjük. Az így felépített véges csoport irreducibilis ábrázolásait (a kis ábrázolásokat) előállító $\varphi_{\mathbf{k}\alpha}$ függvények, \mathbf{k} adott csillaga többi sugarának megfelelő ugyanilyen $\varphi_{\mathbf{k}\alpha}$ függvényekkel együtt, a tércsoportnak egy irreducibilis ábrázolását állítják elő. Megjegyezz-

¹³ Mindig ezekhez tartoznak többek között a $\mathbf{k} = 0$ vektor és az általános helyzetű vektorok, amelyek csoportjának egyetlen eleme az azonos transzformáció.

¹⁴ Valójában ezek a részek általában csak 1/2, 1/3, 2/3 értékűek (az utolsó két érték a romboéderes és a hexagonális rendszer csoportjaira vonatkozik).

zük, hogy a kis ábrázolások dimenziója ezekben a csoportokban eléri a hatot (az O_h kristályosztály csoportjaiban).¹⁵

Szemléltessük a fenti módszert egy konkrét példával.

Tekintsük a D_{2h}^2 tércsoportot, amely egyszerű, rombos Bravais-rácsra vonatkozik, és a következő forgatási elemeket tartalmazza:¹⁶

$$(E|0), (C_2^x|0), (C_2^y|0), (C_2^z|0) (I|\boldsymbol{\tau}), (\sigma^x|\boldsymbol{\tau}), (\sigma^y|\boldsymbol{\tau}), (\sigma^z|\boldsymbol{\tau}),$$

ahol az x, y, z tengelyek a rács három alapvektorának irányába mutatnak, és $\boldsymbol{\tau} = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)/2$ (a C_2 elemek egyszerű szimmetriatengelyek, a σ csúszósíkok pedig merőlegesek ezekre a tengelyekre).

Válasszuk például a

$$\mathbf{k} = (1/2, 0, 0) \quad (134,5)$$

vektort, ahol a zárójelben levő számok a reciprokrács tengelyeinek irányába mutató összetevők hosszát adják meg, a cella élhosszúságaiban ($b_i = 2\pi/a_i$ -ben) mérve. Ennek a hullámvektornak a szimmetriája a D_{2h} pontcsoport összes tengelyét és síkját tartalmazza, mivel ez a vektor maga is csillagot alkot. A kibővített csoportot azoknak az $(E|\mathbf{a}_i)$ eltolásoknak hozzáadásával kaphatjuk meg, amelyekre $\mathbf{k}\mathbf{a}/2\pi = 1/2$. Eredményül egy 16 elemből álló csoportot kapunk, melynek elemei 10 osztályhoz tartoznak, ahogy az a 2. táblázat felső sorából látható. Például arról, hogy a $(C_2^z|0)$ és a $(C_2^z|\mathbf{a}_1)$ elemek egymás konjugáltjai (azaz, hogy ezek egy osztályba tartoznak), a

¹⁵ Ha a hullámvektor kibővített csoportjának az ábrázolásait a kibővítetlen csoport (az egyik pontcsoport) ábrázolásainak tekintjük, akkor a G csoport elemeit ábrázoló \hat{G} mátrixok közötti összefüggések és ezek között a csoportelemek között fennálló összefüggések különbözőek lesznek: ha $G_1 G_2 = G_3$, akkor az ábrázolás megfelelő mátrixait általában nem ugyanez a $\hat{G}_1 \hat{G}_2 = \hat{G}_3$ összefüggés kapcsolja össze (mint a szokásos ábrázolásokban), hanem egy $\hat{G}_1 \hat{G}_2 = \omega_{12} \hat{G}_3$ alakú egyenlőség, ahol ω_{12} valamilyen fázisszorzó, amelynek csak az abszolút értéke 1: $|\omega_{12}| = 1$. Az ilyen ábrázolásokat *projektív* ábrázolásoknak nevezzük. Minden, lényegében különböző projektív ábrázolás egyszer s mindenkorra felsorolható mindegyik pontcsoportra, és kis ábrázolásként felhasználható a tércsoportok irreducibilis ábrázolásainak a felépítésekor.

A projektív ábrázolások elméletének ismertetését és a kristálytanban használt pontcsoportok projektív ábrázolásainak táblázatát megtalálhatjuk a következő könyvben: *G. L. Bir, G. E. Pikus: A szimmetria és a deformációk hatásai félvezetőkben, „Nauka”, 1972.*

A tércsoportok irreducibilis ábrázolásainak is vannak teljes táblázatai, amelyek a következő könyvekben találhatók: *O. V. Kovaljov: A tércsoportok irreducibilis ábrázolásai (Izd. AN USZSZR, Kijev, 1961); C. J. Bradley, A. P. Cracknell: A szilárd testek szimmetriájának matematikai elmélete (The mathematical theory of symmetry in solids, Clarendon Press, Oxford, 1972).*

¹⁶ A tércsoportokat a kristályosztály szimbólumával szokás jelölni, amelyet egy felső indexszel, az adott osztályban levő csoportok egyezményes jelével látunk el.

következő módon győződhetünk meg:

$$(I|\tau)^{-1}(C_2^z|0)(I|\tau) = (I|-\tau)(C_2^z|0)(I|\tau) = (I|-\tau)(C_2^z|I|C_2^z\tau) = (C_2^z|-\tau+C_2^z\tau).$$

De

$$C_2^z\tau = \frac{1}{2}(-\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_3), \quad C_2^z\tau - \tau = -\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_3 = \mathbf{a}_1 - (2\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3),$$

és mivel az \mathbf{a}_3 -nak és $2\mathbf{a}_1$ -nek megfelelő eltolásokat azonos transzformációknak tekintjük, ezért

$$(I|\tau)^{-1}(C_2^z|0)(I|\tau) = (C_2^z|\mathbf{a}_1).$$

A csoport elemeinek és osztályainak a számából azt kapjuk, hogy a csoportnak 8 egydimenziós és 2 kétdimenziós irreducibilis ábrázolása van ($8 \cdot 1^2 + 2 \cdot 2^2 = 16$). Az összes egydimenziós ábrázolást megkaphatjuk a D_{2h} pontcsoport ábrázolásából, ha az $(E|\mathbf{a}_1)$ eltolásokhoz az 1 karaktert rendeljük. Ezek azonban „parazita” ábrázolások, és el kell hagynunk őket, mivel nem felelnek meg a felvetett problémának: bázisfüggvényeik az összes eltolással szemben invariánsak, míg egy adott \mathbf{k} -jú $\exp i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}$ függvény sohasem invariáns az $(E|\mathbf{a}_1)$ translációkra nézve. Így tehát mindössze két irreducibilis ábrázolás marad, amelyek karakterei a 2. táblázatban láthatók. Ezeknek az ábrázolásoknak a bázisfüggvényeit a

$$\Gamma_1: \cos \pi x, \sin \pi x; \quad \Gamma_2: \cos \pi x \sin 2\pi y, \sin \pi x \sin 2\pi y$$

alakban vehetjük fel (az x, y, z koordinátákat a megfelelő $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ rácsvektorok hosszegységeiben mérjük).

2. táblázat

	$(E 0)$	$(E \mathbf{a}_1)$	$(C_2^z 0)$	$(C_2^z \mathbf{a}_1)$	$(C_2^z 0)$ $(C_2^z \mathbf{a}_1)$	$(C_2^z 0)$ $(C_2^z \mathbf{a}_1)$	$(I \tau)$ $(I \tau+\mathbf{a}_1)$	$(\sigma_x \tau)$ $(\sigma_x \tau+\mathbf{a}_1)$	$(\sigma_y \tau)$ $(\sigma_y \tau+\mathbf{a}_1)$	$(\sigma_z \tau)$ $(\sigma_z \tau+\mathbf{a}_1)$
Γ_1	2	-2	2	-2	0	0	0	0	0	0
Γ_2	2	-2	-2	2	0	0	0	0	0	0

Vizsgáljuk még meg azokat az ábrázolásokat, amelyek a

$$\mathbf{k} = (1/2, 0, \kappa), \quad (1/2, 0, -\kappa) \quad (134,6)$$

C_{2v} szimmetriájú vektorok csillagának felelnek meg (a C_2 tengely z irányú); itt κ tetszőleges szám 0 és 1 között (1/2-et kivéve). A \mathbf{k} vektor kibővített csoportja nyolc

elemet tartalmaz, amelyek öt osztályba sorolhatók (3. táblázat). [A csoport ábrázolásai bázisfüggvényeinek z -függése az $\exp(2\pi i \kappa z)$ vagy az $\exp(-2\pi i \kappa z)$ közös szorzókra vezethető vissza, amelyek a csoport összes transzformációjára invariánsak; ezért a csoportot a z tengely irányú eltolásokkal nem kell kiegészíteni.] Ennek a csoportnak négy egydimenziós és egy kétdimenziós irreducibilis ábrázolása van. Az egydimenziós ábrázolásokat el kell hagyni ugyanabból az okból, mint az előző esetben, és így mindössze egy ábrázolás marad, amelynek karakterei a 3. táblázatban találhatóak. Ennek az ábrázolásnak a bázisfüggvényeit az

$$e^{\pm 2\pi i \kappa z} \cos \pi x, \quad e^{\pm 2\pi i \kappa z} \sin \pi x$$

alakban vehetjük fel, ahol a kitevőben a pozitív vagy negatív előjel (134,6) első vagy második vektorának felel meg. Az egész tércsoport irreducibilis ábrázolása négydimenziós, és előállításához ezeknek a függvényeknek mindegyike szükséges.

3. táblázat

$(E 0)$	$(E \mathbf{a}_1)$	$(C_2^z 0)$ $(C_2^z \mathbf{a}_1)$	$(\sigma_x \tau)$ $(\sigma_x \tau+\mathbf{a}_1)$	$(\sigma_y \tau)$ $(\sigma_y \tau+\mathbf{a}_1)$
2	-2	0	0	0

135. §. Az időtükrözési szimmetria

A szimmetriacsoportok elméletének fizikai alkalmazásaiban a csoportok ábrázolásaira általában egy további követelmény is fennáll: az ábrázolás bázisfüggvényeinek valósaknak (pontosabban valós alakra redukálhatóknak) kell lenniük. Ez a feltétel az időtükrözési szimmetria következménye. A kvantummechanikában a fenti szimmetria értelmében a komplex konjugált hullámfüggvények a kvantumrendszer egy és ugyanazon energianívójának felelnek meg, és ezért ugyanahhoz a *fizikailag irreducibilis* ábrázolásához tartoznak (I. III. 96. §). A klasszikus elméletben viszont ezt a szimmetriát az fejezi ki, hogy a mozgásegyenletek a $t \rightarrow -t$ helyettesítésre invariánsak (az egyenletek idő szerinti páros – második – deriváltakat tartalmaznak). Ennek eredményeként a rács atomjainak \mathbf{r} , elmozdulásaira vonatkozó egyenletek valóságosak maradnak, ha megoldásukat a (69,6) komplex alakban [$\sim \exp(-i\omega t)$] keressük; ezeknek a kifejezéseknek az amplitúdóit tehát valósan választhatjuk.¹⁷

¹⁷ De ez már nem tehető meg sem akkor, ha mágneses tér van jelen, sem a mágneses szerkezetű kristályokban.

A valós bázisfüggvények természetesen akkor is valósak maradnak, ha valamelyik szimmetriaelemet alkalmazunk rájuk; ez azt jelenti, hogy a csoport ábrázolásának minden mátrixa is valós. Ha viszont valamelyik irreducibilis ábrázolás nem elégíti ki ezt a feltételt, akkor ezt egyesíteniünk kell a komplex konjugált ábrázolásával egy kétszer akkora méretű, fizikailag irreducibilis ábrázolássá. Vizsgáljuk meg ebből a nézőpontból a tércsoportok ábrázolásainál előforduló eseteket (*C. Herring, 1937*).

Ebben az értelemben az a legegyszerűbb eset, amikor a \mathbf{k} és $-\mathbf{k}$ hullámvektorok csillagai nem egyeznek meg egymással. Ilyen esetben az egyes csillagokon felépített irreducibilis ábrázolások szükségszerűen komplexek. Így a \mathbf{k} vektor csillagának megfelelő ábrázolások bázisfüggvényei az $(E|\mathbf{a})$ eltolások során az $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{a})$ tényezővel szorozódnak, és ezek között nincsenek olyanok, amelyek egymás komplex konjugáltjai lennének. Ezért világos, hogy ezeknek a függvényeknek nem lehetnek olyan lineáris kombinációi, amelyek a transzformációk mátrixait valós alakra hoznák. Másrészt ezeknek a függvényeknek a komplex konjugáltjait képezve, a $-\mathbf{k}$ vektor csillagához tartozó komplex konjugált ábrázolást kapjuk meg. Ezt a két ábrázolást egyesítve, valós ábrázolást kapunk. Így tehát a fizikailag irreducibilis ábrázolást úgy kaphatjuk meg, hogy a hullámvektor csillagába az itt fellépő \mathbf{k} vektorok mellett a $-\mathbf{k}$ vektorokat is beleértjük. Más szóval, a keresett csillagot úgy kapjuk meg, hogy valamilyen kezdeti \mathbf{k} vektorra a szimmetriaközéponttal kibővített iránycsoport összes transzformációját alkalmazzuk.

Ha a hullámvektor csillaga a szükséges \mathbf{k} értéket már kezdetben is tartalmazza, ez még egyáltalán nem biztosítja azt, hogy az így felépített irreducibilis ábrázolások valóságosak legyenek. Ezt egy egyszerű példával szemléltetjük.

Tekintsük az S_4 kristályosztályhoz tartozó S_4^1 szimorf tércsoportot, amelynek egyszerű tetragonális Bravais-rácsa van. Vizsgáljuk meg ebben a csoportban azokat az ábrázolásokat, amelyek a

$$\mathbf{k} = (0, 0, \kappa), \quad (0, 0, -\kappa) \quad (135,1)$$

két vektor csillagának felelnek meg, ahol a z tengely az S_4 szimmetriatengely irányába mutat, κ pedig egy tetszőleges ($1/2$ -től különböző) szám 0 és 1 között. Ezeknek a vektoroknak a szimmetriája C_2 ; e pontcsoportnak két egydimenziós ábrázolása van, melyek karakterei:

	E	C_2
A	1	1
B	1	-1

Az első véve kis ábrázolásnak, az egész tércsoportnak egy olyan kétdimenziós ábrázolását kapjuk, amelynek bázisát az $\exp(\pm 2\pi i \kappa z)$ függvények (melyek egymás komp-

lex konjugáltjai) alakjában vehetjük fel; ez az ábrázolás tehát valós. A B kis ábrázolásnak viszont az egész csoport olyan kétdimenziós ábrázolása felel meg, amely az

$$\exp 2\pi i \kappa z \cos 2\pi x, \quad \exp (-2\pi i \kappa z) \sin 2\pi x$$

bázisfüggvények segítségével állítható elő. Ebben az ábrázolásban a csoport forgatási elemeinek karakterei:

$$\begin{array}{cccc} (E|0) & (S_4|0) & (C_2|0) & (S_4^3|0) \\ 2 & 0 & -2 & 0 \end{array},$$

az eltolások karakterei pedig

$$\begin{array}{ccc} (E|\mathbf{a}_1) & (E|\mathbf{a}_2) & (E|\mathbf{a}_3) \\ 2 & 2 & 2 \cos 2\pi x \end{array}$$

Ezek a karakterek mind valóságosak, az ábrázolás ennek ellenére komplex: bázisa nem hozható valós alakra. A fizikailag irreducibilis ábrázolást úgy kaphatjuk meg, hogy ezekhez a függvényekhez a komplex konjugáltjaikat is hozzacsatoljuk. Az adott esetben tehát a fizikailag irreducibilis ábrázolást két komplex konjugált, de ekvivalens (azonos karakterű) ábrázolás egyesítésével kapjuk.¹⁸

A vizsgált példában az időtükrözési szimmetria a hullámvektor olyan értékeihez tartozó, fizikailag irreducibilis ábrázolások dimenziójának megkettőződésére vezet, amelyek a \mathbf{k} -térben egy egyenesen (a szimmetriatengelyen) fekszenek. Vannak olyan esetek is, amikor ez a megkettőződés végbemegy a \mathbf{k} -tér egy teljes síkját betöltő \mathbf{k} értékekre; ilyen például egy másodrendű csavartengelyre merőleges sík.

Tekintsük például a nemszimorf C_2^z tércsoportot, amely a C_2 kristályosztályhoz tartozik, és egyszerű monoklin Bravais-rácsa van. Ebben a másodrendű (a z tengely irányában felvett) tengely csavartengely, egy félperiódusú eltolással: $(C_2|\mathbf{a}_3/2)$. Vizsgáljuk meg ebben a csoportban a

$$\mathbf{k} = (\kappa, \lambda, 1/2), \quad (-\kappa, -\lambda, 1/2) \quad (135,2)$$

két vektor csillagát, ahol κ és λ tetszőleges számok 0 és $1/2$ között (az x, y tengelyek a szimmetriatengelyre merőleges síkban fekvő ferdeszögű koordináta-rendszert alkotnak). A csillag a \mathbf{k} és $-\mathbf{k}$ vektorokat egyaránt magában foglalja, mivel a $(-\kappa, -\lambda, -1/2)$ és a $(-\kappa, -\lambda, 1/2)$ vektorok ekvivalensek. Ennek a csillagnak a tércsoport két

¹⁸ Emlékeztetünk arra, hogy a pontcsoportokban ilyen helyzet nem áll elő: ezeknél a csoportoknál minden valós karakterű irreducibilis ábrázolás valós.

ekvivalens, kétdimenziós irreducibilis ábrázolása felel meg (egyforma valós karakterekkel), amelyek rendre az

$$e^{\pm 2\pi i(\alpha x + \lambda y)} e^{i\pi z}$$

bázisfüggvényekkel, ill. ezek komplex konjugáltjaival állíthatók elő. A fizikailag irreducibilis ábrázolást e két komplex konjugált ábrázolás egyesítésével kaphatjuk meg. Ennek az ábrázolásnak a négy bázisfüggvénye két párba bontható úgy, hogy mindegyik pár a csillag két hullámvektora valamelyikének felel meg:

$$e^{2\pi i(\alpha x + \lambda y)} e^{\pm i\pi z}$$

és

$$e^{-2\pi i(\alpha x + \lambda y)} e^{\pm i\pi z}$$

Ha az irreducibilis ábrázolást a bázisfüggvényeivel együtt határozzuk meg, akkor nyilvánvalóvá válik, hogy az ábrázolás valós-e, vagy komplex. A bonyolultabb esetekben (és néhány általános kérdés vizsgálata során is) mégis hasznos ismerni azt a kritériumot, amelynek segítségével a kis ábrázolás karaktereiből közvetlenül is választ adhatunk erre a kérdésre. Ilyen kritériumot a csoportok reprezentációelméletének következő általános tételéből kiindulva kaphatunk.¹⁸

Egy csoport bármelyik irreducibilis ábrázolásakor a $\sum \chi(G^2)$ összegnek csak háromféle értéke lehet:

$$\frac{1}{g} \sum_G \chi(G^2) = \begin{cases} +1 & \text{(a),} \\ 0 & \text{(b),} \\ -1 & \text{(c)} \end{cases} \quad (135,3)$$

(itt a csoport minden elemére összegezzük; g a csoport rendje). Ezekről az értékektől függően: (a) az ábrázolás valós; (b) az ábrázolás komplex, és a komplex konjugált ábrázolások nem ekvivalensek (karakterük egymás komplex konjugáltjai); (c) az ábrázolás komplex, és a komplex konjugált ábrázolások ekvivalensek (egyforma valós karaktereik vannak).

Most a részletek mellőzésével ismertetjük, hogyan alkalmazható ez a kritérium a tércsoportokra. A tércsoportok irreducibilis ábrázolásainak az előző szakaszban leírt előállítási módja szerint karaktereiket a következő alakba írhatjuk:

$$\chi[(P|\tau + \mathbf{a})] = \sum_i \chi_{ik}[(P|\tau)] \exp(i\mathbf{k}, \mathbf{a}), \quad (135,4)$$

¹⁸ Ennek bizonyítása megtalálható, például, az 5. és 15. lábjegyzetekben említett könyvekben.

ahol a $\chi_{ik}[(P|\mathbf{k})]$ mennyiségek a csoport forgatási elemeinek karakterei a kis ábrázolásban; a hullámvektor csillagának azokra a $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots$ sugaraira összegezzük, amelyek szimmetriacsoportjának P az egyik eleme. Ezt a képletet a

$$(P|\tau + \mathbf{a})^2 = (P^2|\tau + P\tau + \mathbf{a} + P\mathbf{a}) = (P|\tau)^2 (E|\mathbf{a} + P\mathbf{a})$$

elemre alkalmazva azt kapjuk, hogy

$$\chi[(P|\tau + \mathbf{a})^2] = \sum_i \chi_{ik}[(P|\tau)^2] e^{i\mathbf{a}(\mathbf{k}_i + P^{-1}\mathbf{k}_i)}$$

(a kitevőben elvégeztük a $\mathbf{k}_i P\mathbf{a} = \mathbf{a} P^{-1}\mathbf{k}_i$ helyettesítést). Ezeket a karaktereket kell most összegezni az összes eltolásra és valamennyi $(P|\tau)$ forgatási elemre. A

$$\sum_i \exp\{i\mathbf{a}(\mathbf{k}_i + P^{-1}\mathbf{k}_i)\}$$

összeg csak akkor különbözik nullától, ha $\mathbf{k}_i + P^{-1}\mathbf{k}_i = 0$ vagy \mathbf{b} . Végül vegyük észre, hogy a csillagban levő sugarak egyenértékűsége következtében az i szerinti összegben (amelyet utoljára számítunk ki) minden tag azonos.

Eredményként végül a *Herring-kritériumot* kapjuk:

$$\frac{1}{n_k} \sum \chi_{ik}[(P|\tau)^2] = \begin{cases} +1 & \text{(a),} \\ 0 & \text{(b),} \\ -1 & \text{(c),} \end{cases} \quad (135,5)$$

ahol χ_k -k a kis ábrázolás karakterei, és a tércsoportnak azokra a $(P|\tau)$ forgatási elemre összegezzük, amelyek a \mathbf{k} vektort egy $(-\mathbf{k})$ -val ekvivalens vektorba viszik át: $P\mathbf{k} = -\mathbf{k} + \mathbf{b}$;²⁰ n_k a hullámvektor forgatási szimmetriaelemeinek a száma.

Ha a tércsoport egyáltalán nem tartalmaz fenti tulajdonságú forgatási elemeket, akkor a (135,5) összegben egyetlen tag sem marad, és így a (b) eset valósul meg annak a korábban ismertetett esetnek megfelelően, amikor \mathbf{k} és $-\mathbf{k}$ csillagai nem esnek egybe.

Az S_4^1 csoport korábban vizsgált példájában az $(S_4|0)$ és az $(S_4^3|0)$ elemek a kívánt tulajdonságúak; ezek négyzete a $(C_2|0)$ elem. Ezért a (135,5) összeg:

$$\frac{1}{2} \{\chi_k[(S_4|0)^2] + \chi_k[(S_4^3|0)^2]\} = \chi_k[(C_2|0)],$$

ez az A kis ábrázolásra $+1$, a B -re pedig -1 ; ezeknél tehát — összhangban a már korábban meghatározott eredményekkel — az (a) és a (c) eset valósul meg.

²⁰ Ekkor $(P|\tau)^2$ a \mathbf{k} vektort nem változtatja meg (vagy egy ekvivalens vektorba viszi át), azaz a \mathbf{k} vektor szimmetriacsoportjában feltétlenül előfordul.

136. §. A kristályrác normálrezgéseinek szimmetriatulajdonságai

A tércsoport-ábrázolások matematikai módszerének egyik fizikai alkalmazása a rács normálrezgéseinek szimmetriatulajdonságaik szerinti osztályozása.²¹

Emlékeztetünk arra, hogy egy ν atomos elemi cellájú rácsban a \mathbf{k} hullámvektor minden adott értékéhez 3ν számú normálrezgés tartozik, és ezek mindegyikének megfelel egy $\omega(\mathbf{k})$ frekvencia. Más szóval, \mathbf{k} változásának teljes tartományában a rezgések $\omega = \omega(\mathbf{k})$ diszperziós törvényének 3ν darab $\omega_\alpha(\mathbf{k})$ ága van; az $\omega_\alpha(\mathbf{k})$ ágak mindegyike egy véges tartományban – a fononok *energiasávjában* – fekvő értékeken fut végig. A hullámvektor összes, fizikailag különböző értékét a reciprokrács egy elemi cellája tartalmazza; ha viszont a teljes végtelen reciprokrácsot tekintjük, akkor ebben az $\omega_\alpha(\mathbf{k})$ függvények periodikusak:

$$\omega_\alpha(\mathbf{k} + \mathbf{b}) = \omega_\alpha(\mathbf{k}). \quad (136,1)$$

A rácsrezgések (a rács szimmetriacsoportja irreducibilis ábrázolásai szerinti) osztályozásának fizikai alapjai ugyanazok, mint a véges szimmetrikus rendszerek – a többatomos molekulák – esetében elvégzett hasonló osztályozásnak (I. III. 100. §). Azok a rezgések, amelyek normálkoordinátái a rács szimmetriacsoportja valamelyik irreducibilis ábrázolásának bázisát állítják elő, ugyanahhoz a frekvenciához tartoznak.

Egy tércsoport valamelyik irreducibilis ábrázolását mindenekelőtt a hullámvektorok csillaga határozza meg. Ebből azonnal következik, hogy minden olyan rezgésnek azonos a frekvenciája, amelyek csak ugyanahhoz a csillaghoz tartozó \mathbf{k} értékekben különböznek egymástól. Ez azt jelenti, hogy az $\omega_\alpha(\mathbf{k})$ függvények mindegyikének megvan az adott kristályosztály teljes irányszimmetriája. Ebben az esetben – ahogy azt az előző szakaszban megmutattuk – az időtükrözési szimmetria értelmében \mathbf{k} csillagát ki kell egészítenünk a $-\mathbf{k}$ vektorokkal (ha \mathbf{k} és $-\mathbf{k}$ csillagai nem egyeznek meg egymással); ez azt jelenti, hogy minden esetben²²

$$\omega_\alpha(-\mathbf{k}) = \omega_\alpha(\mathbf{k}). \quad (136,2)$$

²¹ A tércsoportok ábrázolásait a kristályrácok fizikai tulajdonságainak vizsgálatára először *Hund* (*F. Hund*, 1936), valamint *Bouckaert*, *Smoluchowski* és *Wigner* (*L. P. Bouckaert*, *R. Smoluchowski*, *E. P. Wigner*, 1936) alkalmazta.

²² Fizikai szempontból a rácsrezgésekre vonatkozó $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$ transzformációnak és az időtükrözésnek a kapcsolata nyilvánvaló: az idő előjelének megváltozása megfordítja a hullámok terjedési irányát (vagy a fononképpen megváltoztatja a fonon $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ impulzusának az előjelét).

Egy adott \mathbf{k} értéknél (azaz a csillag egyik sugaránál) a normálkoordináták a különböző frekvenciáknak megfelelő kis ábrázolások bázisai szerint oszthatók el. Ha a kis ábrázolás f dimenziója nagyobb, mint 1, akkor \mathbf{k} adott értékénél elfajulás lép fel: a frekvenciák f ágban megegyeznek.

Ha a \mathbf{k} vektor általános helyzetű a reciprokrácsban, akkor semmilyen szimmetriája nincs (csoportja csak egyetlen elemet tartalmaz – az azonos transzformációt). Ekkor $\omega_\alpha(\mathbf{k})$ -nak mind a 3ν értéke általában különböző. Elfajulás akkor fordulhat elő, ha a hullámvektor olyan magas szimmetriájú, hogy csoportjának van $f > 1$ dimenziójú irreducibilis ábrázolása. Csak a térbeli szimmetria figyelembevételével ez vagy a reciprokrács izolált pontjaiban, vagy egyenes vonalak (szimmetriatengelyek) mentén valósulhat meg. Az időtükrözési szimmetria viszont a \mathbf{k} -tér egész síkjában is vezethet (kétszeres) elfajulásra (*F. Hund*, 1936; *C. Herring*, 1937); az előző szakaszban mondtaknak megfelelően ilyen elfajulás lehet a másodrendű csavartengelyre merőleges síkokban [lásd a (135,2) csillaggal kapcsolatos ábrázolások példáját].²³

Egy adott kristályrác normálrezgéseinek osztályozásához mindenekelőtt meg kell határoznunk a tércsoport teljes rezgési ábrázolását, amelyet a rezgési koordináták (az atomok elmozdulásvektorai) együttesen írnak le. Ez az ábrázolás reducibilis; a redukálás során egyúttal a frekvenciák elfajultságának fokát és a megfelelő rezgések szimmetriatulajdonságait is meghatározzuk. Ekkor előfordulhat, hogy ugyanaz az ábrázolás a rezgési ábrázolásban többször fordul elő: ez azt jelenti, hogy több, azonos mértékben elfajult frekvencia van, melyek rezgési szimmetriája megegyezik.

Ez az eljárás hasonló a molekulák rezgéseinek osztályozásához (III. 100. §). Lényeges azonban az a különbség, hogy a rács rezgéseit még a \mathbf{k} paraméter is jellemzi, amelynek értéke folytonosan változhat, és az osztályozást a hullámvektor minden értékére (vagy az értékek minden kategóriájára) külön-külön el kell végezni. A \mathbf{k} vektor értékének megadása meghatározza a tércsoport irreducibilis ábrázolásának csillagát. Ezért valójában csak a kis rezgési ábrázolást kell meghatározni és felbontani irreducibilis kis ábrázolásokra, a \mathbf{k} vektor szimmetriacsoportjának irreducibilis ábrázolásaira.

A rácsrezgések osztályozása különösen egyszerű a $\mathbf{k} \rightarrow 0$ határesetben. Ha $\mathbf{k} = 0$, akkor az irreducibilis kis ábrázolások minden tércsoportnál (mind a szimorf, mind a nemszimorf esetben) megegyeznek a rács pontcsoportjának – a kristályosztálynak – irreducibilis ábrázolásaival. A rezgési ábrázolás (D_{rezz}) meghatározásához pedig csak az egyetlen elemi cellában levő atomokat kell vizsgálni (más szóval, a párhuzamos eltolással egymásba vihető atomokat²⁴ azonosaknak kell

²³ A rács szimmetriájával kapcsolatos degenerációkon kívül bizonyos \mathbf{k} értékeknél „véletlen” degenerációk is előfordulhatnak. Az ilyen degenerációk létezését elméletileg csak a konkrét rácsban levő atomok mozgásegyenleteinek tényleges megoldása útján lehet megijóolni. Az itt fellelhető lehetséges esetek vizsgálatát lásd *C. Herring*, *Phys. Rev.* **52**, 365, 1937.

²⁴ Azaz, amelyek ugyanannak a Bravais-rácsnak a pontjait foglalják el.

tekinteni). Nem ismételve újból az atomok molekulán belüli rezgéseinek vizsgálatakor alkalmazott megfontolásokat, megfogalmazzuk a következő szabályt, amelynek segítségével meghatározhatjuk a rács rezgési ábrázolásának karaktereit $\mathbf{k} = 0$ esetén. Egy szimmetriatengely körüli φ szögű $C(\varphi)$ forgatás vagy egy tükrözéses forgástengely körüli $S(\varphi)$ forgatás karakterei:

$$\chi_{\text{rezg}}(C) = \nu_C \chi_v(C), \quad \chi_{\text{rezg}}(S) = \nu_S \chi_v(S), \quad (136,3)$$

ahol

$$\chi_v(C) = 1 + 2 \cos \varphi, \quad \chi_v(S) = -1 + 2 \cos \varphi$$

annak az ábrázolásnak a karakterei, amelyet a (poláris) vektor három komponense állít elő, ν_C és ν_S pedig azoknak az atomoknak a száma, amelyek a transzformációnál változatlanok maradnak, vagy az eltolások szempontjából ekvivalens helyre kerülnek.²⁵ Ezek a képletek meghatározzák a síktükrözésnek [az $S(0)$ transzformáció] vagy egy szimmetriaközéppontra való inverzióknak [$S(\pi)$ transzformáció] a karaktereit is. Egy csavartengely körüli forgatás vagy egy csúszósíkban elvégzett tükrözés az atomokat mindig olyan helyekre viszi át, amelyek az eltolások szempontjából nem ekvivalensek; ezért ezekre $\chi_{\text{rezg}} = 0$.

Szemléltessük ezt a szabályt egy példával.²⁶ A gyémánt rácsa a nemszimorf O_h^2 tércsoportozathoz tartozik. Ennek lapcentrált köbös Bravais-rácsa van két azonos atommal egy elemi cellában, amelyek a csúcsokban (000) és a köbös cellák testátlóin fekvő (1/4 1/4 1/4) pontokban helyezkednek el.²⁷ Az O_h^2 csoport forgatási elemeinek fele megegyezik a T_d pontcsoport forgatásaival és tükrözéseivel. Ezek a transzformációk a két atomot nem érintik, vagy az eltolások szempontjából ekvivalens helyekre viszik át; ezért a rezgési ábrázolás karakterei ezekre az elemekre: $\chi_{\text{rezg}} = 2 \chi_v$. Az O_h^2 csoport többi forgatási eleme pedig csavartengely körüli forgatás vagy csúszósíkban történő tükrözés, melyeket a T_d csoport elemeinek és az $(I | \tau)$ inverzióknak a kombinációiból kaphatunk meg, ahol $\tau = (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$. Ezek az elemek a (000) pontban levő atomot

²⁵ Egy molekula esetén a rezgési ábrázolás karaktereiben egy kivonást kellett elvégezni annak érdekében, hogy kizárjuk az egész molekula eltolásának vagy forgatásának megfelelő koordinátákat. Rács esetében ezeknek a szabadsági fokoknak a száma (6) elhanyagolhatóan kicsi a szabadsági fokok teljes számához képest, és így a megfelelő kivonás nem szükséges.

²⁶ A félreértések elkerülése végett megjegyezzük, hogy ionkristályoknál a rezgések optikai ágainak határfrekvenciáit nem osztályozhatjuk egyedül a rács kristálytani szimmetriája szerint. Az ionrács hosszúhullámú optikai rezgéseivel együttjár a kristály makroszkopikus polarizációjának és az ehhez kapcsolódó makroszkopikus elektromos térnek a megjelenése; ez a tér általában megváltoztatja (csökkenti) a rezgések szimmetriáját.

²⁷ Az atomok koordinátáit a köbös cella éleihez viszonyítva adjuk meg (az ezeknek az éleknek megfelelő hosszúságegységekben). Emlékeztetünk arra, hogy a lapcentrált köbös cella térfogata az elemi cella térfogatának a négyszerese. A rács alapvektorai az egyik csúcsból a köbös cella oldalainak középpontjaiba, az (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2) pontokba mutató vektorok.

az eltolások szempontjából nemekvivalens (1/4 1/4 1/4) pontban levő atomba viszik át, és így ezek karakterei: $\chi_{\text{rezg}} = 0$. A rezgési ábrázolás tehát a következőképpen bontható fel az O_h pontcsoport irreducibilis ábrázolásai szerint: $D_{\text{rezg}} = F_{2g} + F_{2u}$.²⁸ A $\mathbf{k} = 0$ pontban a cella egészének elmozdulását leíró akusztikus rezgések koordinátái úgy transzformálódnak, mint egy vektor komponensei; ezeknek tehát az F_{2u} ábrázolás felel meg, amely szerint az O_h csoportban egy vektor komponensei transzformálódnak. Az F_{2g} ábrázolás pedig az optikai rezgések háromszorosan elfajult határfrekvenciájának felel meg.²⁹

A $\mathbf{k} = 0$ pontot elhagyva, az optikai rezgések elfajulása általában megszűnik. A felhasadás nagysága a $\mathbf{k} = 0$ pont közelében a \mathbf{k} vektor komponenseinek első- vagy másodrendű homogén függvénye lehet a szimmetriától függően. Ennek a kritériumát kvantummechanikai perturbációszámítás segítségével könnyen megkaphatjuk. A $\mathbf{k} \equiv \delta\mathbf{k}$ kis hullámvektorú rácsrezgések Hamilton-operátora $\hat{H}_0 + \hat{\gamma}\delta\mathbf{k}$ alakú, ahol \hat{H}_0 a rezgések Hamilton-operátora $\mathbf{k} = 0$ esetén, $\hat{\gamma}$ pedig valamilyen vektoroperátor; a $\hat{\gamma}\delta\mathbf{k}$ tag a felhasadást okozó perturbáció. A felhasadás nagysága $\delta\mathbf{k}$ -ban elsőrendű, ha a $\hat{\gamma}$ operátornak nullától különböző mátrixelemei vannak ugyanahhoz az elfajult rezgési frekvenciához tartozó állapotok közötti átmeneteknél; ellenkező esetben a felhasadás $\delta\mathbf{k}$ -ban másodrendű. Figyelembe kell vennünk azt is, hogy a $\hat{\gamma}$ operátor az időtükrözés során előjelet vált; ez abból következik, hogy a $\delta\mathbf{k}$ hullámvektor előjelet vált, a $\hat{\gamma}\delta\mathbf{k}$ szorzatnak pedig (úgy, mint az egész Hamilton-operátornak) az időtükrözéssel szemben invariánsnak kell lennie. Így tehát a felvetett probléma megoldását visszavezettük egy időtükrözéskor előjelet váltó vektoroperátor (frekvenciában) diagonális mátrixelemeire vonatkozó kiválasztási szabályok meghatározására (I. III. 97. §). Ha az elfajult frekvencia valamilyen D irreducibilis ábrázolásnak felel meg, akkor ezeket a szabályokat ezen ábrázolás önmagával való direkt szorzata antiszimmetrikus részének a felbontása határozza meg: $\{D^2\}$; akkor vannak nullától különböző mátrixelemek, ha ez a felbontás tartalmaz olyan részt, amely szerint a vektorkomponensek transzformálódnak.

A felhasadás $\delta\mathbf{k}$ -ban mindig másodrendű, ha a rács pontcsoportja (a kristályosztály) szimmetriaközéppontot tartalmaz; ez már abból is nyilvánvaló, hogy a $\{D^2\}$ ábrázolás kvadratikus bázisa inverzió esetén szükségszerűen páros, a vektorkomponensek pedig előjelet váltanak ennél a transzformációnál. Ha viszont a

²⁸ Az O_h pontcsoportot az $O \times C_i$ vagy a $T_d \times C_i$ direkt szorzatnak tekinthetjük; itt a második előállítást használjuk. Ennek megfelelően az O_h csoport irreducibilis ábrázolásait a T_d csoport ábrázolásából építjük fel. Például a T_d csoport F_2 ábrázolásából az O_h pontcsoport F_{2g} és F_{2u} ábrázolásait kaphatjuk, amelyek abban különböznek egymástól, hogy az inverzióra vonatkozóan az első szimmetrikus, a második pedig antiszimmetrikus (I. III. 95. §).

²⁹ Az akusztikus rezgések határfrekvenciája mindig elfajult: ezeknek a rezgéseknek a makroszkopikus természete azonos, $\omega = 0$ értékre vezet mindhárom ágban, még akkor is, ha ezt a szimmetria nem követeli meg. Ebben az értelemben ez „véletlen” elfajulás.

kristályosztály nem tartalmaz szimmetriaközéppontot, akkor mindkét eset lehetséges. Így az O kristályosztálynál az E kétdimenziós irreducibilis ábrázolás és az F_1 és F_2 háromdimenziós ábrázolások önmagukkal képzett antiszimmetrikus szorzatai:³⁰

$$\{E^2\} = A_2, \quad \{F_1^2\} = \{F_2^2\} = F_1 + F_2.$$

A vektorkomponensek F_1 szerint transzformálódnak; ezért a kétszeresen elfajult frekvencia felhasadása másodrendű, a háromszorosan elfajultaké pedig elsőrendű $\delta\mathbf{k}$ -ban.

Térjünk most rá a nullától különböző hullámvektorú rácsrezgések vizsgálatára. Ezeket szimorf tércsoportok esetén ugyanúgy osztályozhatjuk, mint a korábban ismertetett esetet $\mathbf{k} = 0$ pontban. Az irreducibilis kis ábrázolások itt megegyeznek a \mathbf{k} vektor pontcsoportjának irreducibilis ábrázolásaival, a kis rezgési ábrázolás meghatározásához pedig továbbra is csak az egy elemi cellában levő atomokat kell tekinteni.

Szemléltessük ezt az eljárást a gyémántrács optikai rezgéseinek példáján. E szerkezet lapcentrálts Bravais-rácsának tércentrálts köbös reciprokrács felel meg. A $\mathbf{k} = 0$ pontban (a köbös cella csúcsában) a hullámvektor szimmetriája O_h , és az optikai rezgéseknek egy háromszorosan elfajult frekvenciája van (ahogy azt korábban már megmutattuk), ami az F_{2g} ábrázolásnak felel meg. Ennek az ábrázolásnak a karakterei:³¹

$$F_{2g}: \begin{array}{cccccccccccc} E & 8C_3 & 3C_2 & 6\sigma' & 6S_4 & I & 8S_6 & 3\sigma & 6C_2' & 6C_4 \\ 3 & 0 & -1 & 1 & -1 & 3 & 0 & -1 & 1 & -1 \end{array}$$

Kövessük nyomon e frekvencia felhasadását a $\mathbf{k} = 0$ pontból kiindulva.

A köbös cella testátlója mentén történő elmozdulás esetén a \mathbf{k} vektor szimmetriája C_{3v} . Ezt a csoportot tekintve, ugyanabból a három rezgési koordinátából felépített ábrázolás reducibilis:

$$\begin{array}{ccc} E & 2C_3 & 3\sigma' \\ 3 & 0 & 1 = E + A_1, \end{array}$$

vagyis a háromszorosan elfajult frekvencia egy kétszeresen elfajult és egy nem elfajult frekvenciára hasad fel. Ugyanilyen típusú felhasadás lép fel a köbös cella élei

mentén történő elmozdulás során, amikor a hullámvektor szimmetriája C_{4v} :

$$\begin{array}{cccccc} E & C_2 & 2C_4 & 2\sigma & 2\sigma' \\ 3 & -1 & -1 & -1 & 1 = E + B_2 \end{array}$$

A köbös cella lapátlója mentén történő elmozduláskor a \mathbf{k} vektor szimmetriája C_{2v} -re csökken, és a frekvencia teljesen felhasad:

$$\begin{array}{cccc} E & C_2' & \sigma & \sigma' \\ 3 & 1 & -1 & 1 = A_1 + A_2 + B_2 \end{array}$$

A nemszimorf tércsoportok kristályrácsaira a normálrezgések osztályozása bonyolultabb, és ezzel itt nem foglalkozunk.³²

137. §. Egy- és kétdimenziós periodikus szerkezetek

A szilárd kristályok jellemző sajátossága, hogy a végtelen távolságra kiterjedő $\varrho(x, y, z)$ sűrűségfüggvény háromdimenziós periodicitást mutat. Vizsgáljuk meg, létezhetnek-e a természetben olyan testek, amelyeknek sűrűségfüggvénye csak egy vagy kétdimenzióban periodikus (R. Peierls, 1934; L. D. Landau, 1937).

Egy $\varrho = \varrho(x)$ függvénnyel leírt ilyen test egymáshoz képest szabályosan elhelyezkedő (az x tengelyre merőleges) párhuzamos síkokból állna, a síkokban azonban az atomok rendezetlenül helyezkednének el. Ha $\varrho = \varrho(x, y)$, akkor az atomok rendezetlenül helyezkednének el a z tengellyel párhuzamos egyenesek mentén, maguk az egyenesek ugyanakkor egymáshoz képest szabályosan rendeződnének el.

A felvetett probléma tanulmányozásához vizsgáljuk meg egy test kis részeinek a termikus fluktuációk eredményeként bekövetkező elmozdulásait. Világos, hogy ha ezek az elmozdulások a test méretének növelésével végtelen nagyra nőnek, akkor ez a ϱ függvény automatikusan „elkenődik”, tehát a kezdeti feltevésünkkel ellentétbe kerülünk. Más szóval, csak olyan szerkezetek valósíthatók meg, amelyeknél az átlagos elmozdulás tetszőlegesen nagy méretű test esetében is véges marad.

³² Ilyen csoportokra példákat G. L. Bir és G. E. Pikusz 15. lábjegyzetben említett könyvében találhatunk.

³⁰ A pontcsoportok irreducibilis ábrázolásainak jelöléseit lásd a III. 95. §-ban.

³¹ Először a T_d pontcsoportban fellépő szimmetriaelemeket soroltuk fel, majd azokat az elemeket, amelyeket úgy kaphatunk meg, hogy az előzőket az I inverzióval megszorozzuk. A $3C_2$ elemek a köbös cella élein átmenő tengelyek körüli π szögű forgatások; $6C_2'$ a köbös cella oldalainak átlói körüli π szögű forgatások; $6\sigma'$ tükrözések a köbös cella átlós síkjaiban; 3σ pedig tükrözések a cella oldallapjainak síkjában.

Vizsgáljuk meg mindenekelőtt, hogy a szokásos kristályokra teljesül-e ez a feltétel. Jelölje $\mathbf{u}(x, y, z)$ az x, y, z koordinátájú kis rész fluktuáló elmozdulásának vektorát, amelyet Fourier-sor alakjában írunk fel:

$$\mathbf{u} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (137,1)$$

ahol a \mathbf{k} vektor komponensei pozitív és negatív értékeket egyaránt felvehetnek, az $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}$ együttthatók között pedig az $\mathbf{u}_{-\mathbf{k}} = \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^*$ összefüggések állnak fenn; ez abból következik hogy az \mathbf{u} vektor valós. A (137,1) sorban csak a nem túl nagy hullámvektorú tagok lépnek fel ($k \lesssim 1/d$, ahol d az elmozduló rész lineáris mérete). A fluktuációkat állandó hőmérsékleten vizsgáljuk; ezek valószínűségét ekkor a

$$w \propto \exp(-\Delta F_i/T) \quad (137,2)$$

képlet határozza meg, ahol

$$\Delta F_i = \int (F - \bar{F}) dV \quad (137,3)$$

a test teljes szabad energiájának megváltozása a fluktuáció során, F pedig most a test egységnyi térfogatára vonatkozó szabad energiát jelöli [l. (116,7)].

A ΔF_i mennyiség kiszámításához sorba kell fejteni az $F - \bar{F}$ különbséget az elmozdulások hatványai szerint. A sorfejtésben maga az $\mathbf{u}(x, y, z)$ függvény nem lép fel, csak ennek deriváltjai, mivel az $F - \bar{F}$ különbségnek $\mathbf{u} = \text{const}$ esetén (ami az egész test egyszerű elmozdulásának felel meg) el kell tűnnie. Nyilvánvaló továbbá, hogy a sorfejtésben a deriváltakban lineáris tagok nem lehetnek: ellenkező esetben F -nek nem lehetne minimuma $\mathbf{u} = 0$ -nál. Ezenkívül, mivel a \mathbf{k} hullámvektor kicsi, a szabad energia sorfejtésében elegendő az \mathbf{u} első deriváltjaiban kvadratikus tagokat megtartani, a magasabbrendű deriváltakat tartalmazó tagokat elhanyagolhatjuk. Eredményül ΔF_i -re azt kapjuk, hogy

$$\Delta F_i = \frac{1}{2} V \sum_{\mathbf{k}} u_{i\mathbf{k}} u_{i\mathbf{k}}^* \varphi_{ii}(k_x, k_y, k_z) \quad (137,4)$$

alakú, ahol a valós φ_{ii} tenzor elemei (i és l tenzorindexek, amelyek szerint összegezni kell) a \mathbf{k} vektor komponenseinek kvadratikus függvényei.³³

Ebből az elmozdulásvektor Fourier-komponenseinek négyzetes fluktuációjára (111,9) szerint azt kapjuk, hogy

$$\langle u_{i\mathbf{k}} u_{i\mathbf{k}}^* \rangle = \frac{T}{V} \varphi_{ii}^{-1}(k_x, k_y, k_z), \quad \langle u_{i\mathbf{k}} u_{i\mathbf{k}'} \rangle = 0, \quad \text{ha } \mathbf{k}' \neq -\mathbf{k}, \quad (137,5)$$

³³ Azok az $u_{i\mathbf{k}} u_{i\mathbf{k}}^* \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{k}')\mathbf{r}]$ szorzatokat tartalmazó tagok, amelyekre $\mathbf{k}' \neq -\mathbf{k}$, a térfogat szerinti integrálás során eltűnnek.

ahol a φ_{ii}^{-1} kifejezések φ_{ii} inverz tenzorának komponensei.³⁴ (137,5)-öt írjuk a szemléletesebb

$$\langle u_{i\mathbf{k}} u_{i\mathbf{k}}^* \rangle = \frac{T}{V} \frac{A_{ii}(\mathbf{n})}{k^2} \quad (137,6)$$

alakba, ahol az A_{ii} mennyiségek csak a \mathbf{k} vektor irányától függenek ($\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$). Az $\langle u_i u_i \rangle$ átlagértékeket (137,6)-ból \mathbf{k} szerinti összegezéssel kaphatjuk meg. Az összegezésről a szokásos módon áttérve a \mathbf{k} szerinti integrálásra, az elmozdulásvektor négyzetének átlagára például azt kapjuk, hogy

$$\langle u^2 \rangle = T \int \frac{A_{ii}(\mathbf{n})}{k^2} \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} = T \int A_{ii}(\mathbf{n}) \frac{dk d\Omega}{(2\pi)^3}. \quad (137,7)$$

Ez az integrál az alsó határ közelében (ha $\mathbf{k} \rightarrow 0$) k első hatványával arányos.³⁵ Így tehát a fluktuáló elmozdulás négyzetének átlaga a várakozásnak megfelelően véges mennyiség, amely nem függ a test térfogatától.

Vizsgáljunk meg ezután egy $\rho = \rho(x)$ sűrűségfüggvénnyel leírt testet. Mivel ilyen testben az y és z tengelyek irányában $\rho = \text{const}$, ezért ezekben az irányokban semmilyen elmozdulás nem „kenheti el” a sűrűségfüggvényt, és ezért ezek az elmozdulások számunkra érdektelenek. Tehát csak az u_x elmozdulást kell vizsgálnunk. Továbbá könnyen beláthatjuk, hogy a $\partial u_x / \partial y$, $\partial u_x / \partial z$ első deriváltak nem fordulhatnak elő a szabad energia sorfejtésében: ha a test egészét az y vagy a z tengely körül elforgatjuk, akkor ezek a deriváltak változnak, viszont a szabad energiának nyilvánvalóan változatlanoknak kell maradnia. Így tehát $F - \bar{F}$ sorfejtésében a következő, az elmozdulásban négyzetes tagokat kell megvizsgálni:

$$\left(\frac{\partial u_x}{\partial x} \right)^2, \quad \frac{\partial u_x}{\partial x} \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right), \quad \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right)^2$$

(az y és z szerinti deriváltak csak szimmetrikus kombinációkban lépnek fel, mivel az y, z síkban teljes a szimmetria). Ezeket (137,3)-ba helyettesítve,

$$|u_{x\mathbf{k}}|^2 k_x^2, \quad |u_{x\mathbf{k}}|^2 k_x k_x^2, \quad |u_{x\mathbf{k}}|^2 k_x^4$$

³⁴ A (137,5)-ben szereplő numerikus együtttható meghatározásakor figyelembe kell venni, hogy (137,4)-ben minden $u_{i\mathbf{k}} u_{i\mathbf{k}}^*$ szorzat kétszer lép fel ($+\mathbf{k}$ -val), összegük $2 \text{Re}(u_{i\mathbf{k}} u_{i\mathbf{k}}^*)$, és hogy az $u_{i\mathbf{k}} u_{i\mathbf{k}}^*$ szorzat valós része maga is két független szorzat összege.

³⁵ Emlékeztetünk arra, hogy az integrandus felírt alakja csak nem túl nagy k értékekre vonatkozik.

alakú tagokat kapunk, ahol $\kappa^2 = k_y^2 + k_x^2$. Bár a két utolsó kifejezés a hullámvektor komponenseinek az elsőnél magasabb hatványait tartalmazza, ezek azonos nagyságrendűek is lehetnek, mivel k_x és κ relatív nagyságáról még semmit sem tudunk.

Így tehát a szabad energia megváltozása:

$$\Delta F_1 = \frac{1}{2} V \sum_{\mathbf{k}} |u_{\mathbf{k}}|^2 \varphi(k_x, \kappa^2), \quad (137,8)$$

ahol φ a k_x és κ^2 változók kvadratikusan függvénye. (137,7) helyett most az

$$\langle u_x^2 \rangle = T \int \frac{1}{\varphi(k_x, \kappa^2)} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = \frac{T}{8\pi^2} \int \frac{dk_x d(\kappa^2)}{\varphi(k_x, \kappa^2)} \quad (137,9)$$

alakot írhatjuk. Ez az integrál azonban $k \rightarrow 0$ esetén logaritmikusan divergens. Az elmozdulás négyzete átlagának divergenciája azt jelenti, egy meghatározott $\varrho(x)$ értékhez tartozó pont nagyon nagy távolságra is elmozdulhat; más szóval, a $\varrho(x)$ sűrűség „elkenődik” az egész testben, és így a triviális $\varrho = \text{const}$ függvényen kívül semmilyen más $\varrho(x)$ függvény nem lehetséges.

Egy $\varrho = \varrho(x, y)$ függvénnyel leírt test esetében hasonló megfontolások az elmozdulásnégyzet átlagának következő kifejezésére vezetnek:

$$\langle u_x^2 \rangle, \langle u_y^2 \rangle = \frac{T}{(2\pi)^3} \int \frac{dk_x dk_y dk_z}{\varphi(k_x, k_y, k_z^2)}, \quad (137,10)$$

ahol φ ismét az argumentumainak kvadratikusan függvénye. Könnyen belátható, hogy ez az integrál az alsó határon konvergens, és így az átlagos fluktuációs elmozdulás véges marad. Ezért ilyen szerkezetű test elvileg létezhet, nem tudjuk azonban, hogy ezek valóban léteznek-e a természetben.

Ebben a szakaszban mindeddig háromdimenziós testekről beszéltünk, és csak az atomok elhelyezkedésének rendjéről feltételeztük, hogy az egy- (vagy két-) dimenziós. Vizsgáljuk most meg az atomok szabályos elrendeződésének lehetőségét olyan két-dimenziós rendszerekben, amelyekben az atomok csak valamilyen felületen helyezkedhetnek el.³⁶ A szokásos szilárd kristályok két-dimenziós megfelelője olyan hártya lenne, amelyben az atomok szabályosan helyezkednek el egy síkrács pontjaiban. Ezt az elhelyezkedést egy $\varrho(x, y)$ sűrűségfüggvénnyel írhatnánk le (amely most eltér a korábban vizsgált esettől abban az értelemben, hogy itt csak egyetlen $z = \text{const}$ síkban levő atomokat vizsgálunk). Könnyen belátható azonban, hogy a termikus

³⁶ Ilyenek az egy molekuláreget tartalmazó adszorpciós hártványok, amelyek két izotrop fázis közötti határfelületen helyezkednek el; I. 159. §.

fluktuációk ezt a kristályt „elmoszák”, és így csak $\varrho = \text{const}$ lehetséges. Valóban, az u fluktuációs elmozdulás komponensei szorzatának átlagértékeit (az x, y síkban) most is (137,6) és (137,7) alakú képletek határozzák meg azzal a különbséggel, hogy az integrálást most kétdimenziós k -térben kell elvégezni:

$$\langle u_i u_l \rangle = T \int \frac{A_{il}(\mathbf{n})}{k^2} \frac{dk_x dk_y}{(2\pi)^2}, \quad (137,11)$$

és ez az integrál $k \rightarrow 0$ esetén logaritmikusan divergens.

Ezzel kapcsolatban azonban meg kell jegyeznünk a következőket. A kapott eredmény szigorúan véve csak azt jelenti, hogy a fluktuációs elmozdulás végtelenhez tart, ha a kétdimenziós rendszer (a sík) méreteit végtelen nagyra növeljük (ami lehetővé teszi a hullámvektor tetszőlegesen kis értékeinek a vizsgálatát). Az integrál lassú (logaritmikusan) divergenciája következtében azonban a fluktuációk még viszonylag nagyméretű hártvány esetén is kicsik maradnak.³⁷ Ilyenkor a véges méretű hártvány gyakorlatilag „szilárd kristályos” tulajdonságokat mutathatna, és ezt közelítőleg kétdimenziós rácsnak tekinthetnénk. A következő szakaszban látni fogjuk, hogy a kétdimenziós rendszereknek ezek a tulajdonságai még erőteljesebbé válnak a hőmérséklet csökkenésekor.

138. §. Kétdimenziós rendszerek korrelációs függvénye

A (137,11) kifejezés meghatározza a fluktuációs elmozdulás négyzetének átlagát egy kétdimenziós kristályos rendszer bármely adott pontjában. Az ilyen rendszerek tulajdonságait mélyebben megérthetjük, ha megvizsgáljuk a rendszer különböző pontjaiban végbemenő ingadozások korrelációs függvényét.

Mindenekelőtt megjegyezzük, hogy ha $T = 0$, elvileg bármilyen méretű kétdimenziós rács létezhet: a (137,11) integrál divergenciája éppen a termikus ingadozásokkal kapcsolatos ($T \neq 0$). Legyen $\varrho_0(\mathbf{r})$ ennek a rendszernek a sűrűségfüggvénye, ha $T = 0$.³⁸ Határozzuk most meg a sűrűség ingadozásainak korrelációs függvényét véges, de (a Debye-hőmérséklethez képest) elég alacsony hőmérsékleten. Ilyen feltéte-

³⁷ Ugyanez vonatkozik az egydimenziós periodicitású háromdimenziós testekre, amelyeknél a (137,9) integrál logaritmikusan divergens.

³⁸ Itt és ezután mindenhol ebben a szakaszban $\mathbf{r} = (x, y)$ kétdimenziós helyvektor a rendszer síkjában.

lek mellett a rácsban csak nagy hullámhosszúságú rezgések gerjesztődnek; ez azt jelenti, hogy a sűrűségfüggvény megváltozását lényegében a nagy hullámhosszúságú ingadozások határozzák meg.

A rács \mathbf{r} helyvektorú pontjában levő atom fluktuációs elmozdulása legyen $\mathbf{u}(\mathbf{r})$. Ha az $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ függvény kicsit változik egy rácsállandónyi távolságon belül (ami a bennünket érdeklő kis hullámvektorú ingadozásoknak felel meg), akkor a sűrűség megváltozását a tér minden pontjában úgy írhatjuk le, mintha a rácsot az elmozdulásvektor lokális értékével egyszerűen eltoltuk volna. Más szóval, a fluktuáló sűrűséget a $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0[\mathbf{r} - \mathbf{u}(\mathbf{r})]$ alakba írhatjuk, a különböző \mathbf{r}_1 és \mathbf{r}_2 pontbeli sűrűség ingadozásai közötti korrelációt pedig a következő átlagérték határozza meg:

$$\langle \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \rangle = \langle \rho_0[\mathbf{r}_1 - \mathbf{u}(\mathbf{r}_1)] \rho_0[\mathbf{r}_2 - \mathbf{u}(\mathbf{r}_2)] \rangle. \quad (138,1)$$

Fejtsük Fourier-sorba a periodikus $\rho_0(\mathbf{r})$ függvényt [vö. (133,2)]:

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \bar{\rho} + \sum_{\mathbf{b} \neq 0} \rho_b e^{i\mathbf{b}\mathbf{r}}, \quad (138,2)$$

ahol \mathbf{b} a (sík) reciprokrács-vektora; az összegből leválasztottuk az állandó $\bar{\rho}$ tagot. Ha ezeket a sorokat (138,1)-be helyettesítjük és átlagolunk, akkor a $\rho_b \rho_{b'}$ szorzatokat tartalmazó tagok (ahogy látni fogjuk) kiesnek, ha $\mathbf{b}' \neq -\mathbf{b}$. A $\mathbf{b}' = -\mathbf{b}$ esetben viszont a (138,1) összefüggésbe a

$$|\rho_b|^2 \exp[i\mathbf{b}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] \langle \exp[-i\mathbf{b}(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)] \rangle \quad (138,3)$$

járulékot adják [a rövideg kedvéért $\mathbf{u}(\mathbf{r}_1) = \mathbf{u}_1$ és $\mathbf{u}(\mathbf{r}_2) = \mathbf{u}_2$].

Az elmozdulásvektor fluktuációinak valószínűségeloszlását a (137,2) képlet adja meg, amelyben a ΔF_i különbség $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ kvadratikus funkcionálja. Ha $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ értékeit a tér különböző (diszkrét) pontjaiban különböző x_a ($a = 1, 2, \dots$) fluktuáló mennyiségeknek tekintjük, akkor ezek valószínűségeloszlása Gauss-eloszlás. Ezért (138,3)-ban az átlagoláskor alkalmazhatjuk az

$$\langle \exp(\alpha_a x_a) \rangle = \exp\left(\frac{1}{2} \alpha_a \alpha_b \langle x_a x_b \rangle\right)$$

képletet (lásd a 111. § feladatát), amelynek segítségével

$$\langle \exp[-i\mathbf{b}(\mathbf{u}_1 - \mathbf{u}_2)] \rangle = \exp\left(-\frac{1}{2} b_i b_j \chi_{ij}\right), \quad (138,4)$$

ahol

$$\chi_{ij}(\mathbf{r}) = \langle (u_{i1} - u_{i2})(u_{j1} - u_{j2}) \rangle = 2\langle u_i u_j \rangle - \langle u_{i1} u_{j2} \rangle - \langle u_{i2} - u_{j1} \rangle$$

($\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$). Helyettesítsük be ide \mathbf{u}_1 -et és \mathbf{u}_2 -t a (137,1) sor alakjában. Itt használjuk fel, hogy az $\langle u_{i1} u_{j2} \rangle$ átlagérték nullával egyenlő, ha $\mathbf{k}' \neq -\mathbf{k}$, a $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$ esetben pedig a (137,11) kifejezés határozza meg. Így azt kapjuk, hogy

$$\chi_{ij}(\mathbf{r}) = T \int \frac{A_{ij}(\mathbf{u})}{k^2} 2(1 - \cos \mathbf{k}\mathbf{r}) \frac{dk_x dk_y}{(2\pi)^2}. \quad (138,5)$$

Ez az integrál k kis értékeire konvergens, mivel $1 - \cos \mathbf{k}\mathbf{r} \propto k^2$, ha $k \rightarrow 0$.⁸⁹ Nagy k értékeknél viszont az integrál logaritmikusan divergens. Ez a divergencia valójában csak azzal kapcsolatos, hogy a felhasznált közelítések nagy k esetén nem alkalmazhatók: ha $k \gtrsim k_{\max}$, $\hbar c k_{\max} \sim T$ (itt c a hangsebesség; l. 110. §), akkor a fluktuációkat már nem tekinthetjük klasszikusoknak (alacsony hőmérsékleten ez a feltétel korábban sérül, mint a $k \ll 1/a$ feltétel, ahol a a rácsállandó). Észrevéve továbbá, hogy nagy k értékekre az integrandusban a gyorsan oszcilláló $\cos \mathbf{k}\mathbf{r}$ szorzót tartalmazó tag elhagyható, végül azt kapjuk, hogy

$$\chi_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{T}{\pi} \bar{A}_{ij} \ln(k_{\max} r) \quad (138,6)$$

(a vonás A_{ij} felett a \mathbf{k} vektor iránya szerinti átlagolást jelent a síkban).

A keresett korrelációs függvényt most úgy kapjuk meg, hogy (138,6)-ot a (138,3) és (138,4) képletbe helyettesítjük, és \mathbf{b} szerint összegezzük. Ennek a függvénynek az aszimptotikus csökkenését az r távolsággal, az összeg leglassabban csökkenő tagja határozza meg:

$$\langle \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \rangle - \bar{\rho}^2 \propto \frac{1}{r^{\alpha_b}} \cos \mathbf{b}\mathbf{r}, \quad \alpha_b = \frac{1}{2\pi} b_i b_j \bar{A}_{ij}, \quad (138,7)$$

ahol \mathbf{b} -nek a reciprokrács alapvektorai közül azt választjuk, amelyre α_b értéke a legkisebb.

Így tehát kétdimenziós rácsban a korrelációs függvény nullához tart $r \rightarrow \infty$ esetén (ellentétben a háromdimenziós ráccsal, ahol ez a függvény nullától különböző véges határértékhez tart), de csak hatványfüggvény szerint; annál lassabban, tart nullához,

⁸⁹ Ennek a szorzónak az eredetét vizsgálva, vegyük észre, hogy ez a $\mathbf{b}' = -\mathbf{b}$ egyenlőség következtében lép fel (138,3)-ban. Könnyen meggyőződhetünk arról, hogy ha $\mathbf{b}' \neq -\mathbf{b}$, akkor az integrandusban az egyszerűsítések nem végezhetők el, és az integrál divergens. Mivel ezek az integrálok az exponenciális függvény argumentumában szerepelnek [l. (138,4)], ezek divergenciája következtében a korrelációs függvény megfelelő járulékaival nullával egyenlő.

minél alacsonyabb a hőmérséklet.⁴⁰ Megjegyezzük, hogy a (138,7) korrelációs függvény függ az r iránytól, és így a rendszer anizotrop marad.

Hasonló, bár valamivel hosszadalmasabb számítással ugyanilyen típusú törvény vezethető le egy $\rho(x)$ sűrűségfüggvénnyel leírt háromdimenziós rendszer korrelációs függvényére is.

Az összehasonlítás kedvéért emlékeztetünk arra, hogy folyadékban a korrelációs függvény sokkal gyorsabban, exponenciálisan csökken (l. 116. §).

139. §. A molekulák iránya szerinti szimmetria

A $\rho = \text{const}$ egyenlőség teljesülése egy test izotropiájának szükséges, de nem elégséges feltétele. Ez a következő példából világosan látható. Tekintsünk egy megnyújtott alakú molekulákból álló testet, és tegyük fel, hogy az egyes molekulák (tömegközéppontjának) minden térbeli helyzete egyenlő valószínűségű, de a molekulák nagy részének tengelye egyetlen irány körül helyezkedik el. Nyilvánvaló, hogy az ilyen test anizotrop, függetlenül attól, hogy a molekulákat alkotó valamennyi atomra $\rho = \text{const}$.

Azt a szimmetriatulajdonságot, amiről itt beszélünk, úgy fejezhetjük ki, hogy a különböző atomok helyzetei között kölcsönös korreláció van. Legyen $\rho_{12}dV_2$ annak a valószínűsége, hogy a 2-es atom a dV_2 térfogatelemben van, ha az 1-es atom helyzete adott (ekkor rendszerint különböző fajtájú atomokról beszélünk); ρ_{12} a két atom r_1 és r_2 koordinátáinak a függvénye, és ennek a függvénynek a szimmetriatulajdonságai meghatározzák a test szimmetriáját ($\rho = \text{const}$ mellett).

A ρ sűrűségfüggvény állandósága azt jelenti, hogy a test különböző részeinek egymáshoz viszonyított (térfogatváltozás nélküli) áthelyezése a test egyensúlyi állapotát, azaz termodinamikai mennyiségeit nem változtatja meg. Ez éppen az a tulajdonság, ami a folyadékokat (vagy a gázokat) jellemzi. Ezért a $\rho = \text{const}$ sűrűségű és anizotrop ρ_{12} korrelációs függvényű testek a *folyadékkristályok* meghatározott kategóriáját alkotják, azaz anizotrop, folyékony testek. Ide tartoznak azok a testek, amelyek molekuláinak iránya szerinti eloszlása anizotrop a térben.

Ennek az eloszlásnak a szimmetriájától függően két eset lehetséges. Az egyikben (az úgynevezett *nematikus* folyadékkristályokban) a korrelációs függvény csak az $r_{12} = r_1 - r_2$ különbségtől függ; ha az r_{12} vektor hosszúságát változtatjuk és az irányát megtartjuk, akkor ez a vektor semmilyen periodicitást nem mutat (bár oszcillál-

⁴⁰ Ilyen alakú korrelációs függvényt talált Rice (T. M. Rice, 1965) egy másik kétdimenziós rendszernél (kétdimenziós szupravezetőnél), továbbá B. Jancovici (1967) és V. L. Berezinszkij (1971) kétdimenziós rácsonál.

hat is, ami r_{12} növelésével megszűnik). Ez azt jelenti, hogy ennek a függvénynek nincs eltolási szimmetriája, és a szimmetriacsoportja csak különböző forgatásokból és tükrözésekből állhat, azaz valamelyik pontcsoportnak felel meg. Tisztán geometriai szempontból ez bármelyik pontcsoport lehet, tetszőleges rendű szimmetriatengelyekkel. Úgy tűnik azonban, hogy az ismert nematikus folyadékkristályok mindegyike tökéletes hengersizimetriát mutat, és a szimmetriatengely mentén mindkét irány ekvivalens. Ilyen tulajdonságúak a $C_{\infty h}$, D_{∞} , $D_{\infty h}$ pontcsoportok.⁴¹ A következő szakaszban azonban látni fogjuk, hogy a D_{∞} szimmetria (ami egyetlen szimmetriásíkot sem tartalmaz) a folyadékkristály instabil állapotára vezet, és ennek eredményeként automatikusan megjelenik egy meghatározott „másodlagos” periodikus szerkezet, ami a folyadékkristályok másik csoportjára, az úgynevezett *koleszterikus* folyadékkristályokra jellemző.

A felsorolt két kategórián kívül még más anizotrop folyékony anyagok is vannak különböző réteges szerkezettel, amelyeket *szmektikus* folyadékkristályoknak szokás nevezni. Ezek között legalább néhány olyan van, amelynek $\rho(x)$ sűrűségfüggvénye csak egy irányban periodikus. Ezek a testek egymáshoz képest szabadon eltolható sík rétegekből állnak, amelyek egymástól egyenlő távolságra helyezkednek el. A molekulák iránya minden rétegben rendezett, de a tömegközéppontjuk helyzete rendezetlen.

A 137. §-ban megmutattuk, hogy az egydimenziós periodicitású sűrűségfüggvénnyel rendelkező szerkezeteket a termikus ingadozások elmosás. Ezek az ingadozások azonban csak logaritmikusan divergensnek. Bár ezzel kizártuk a tetszőlegesen nagy távolságra kiterjedő egydimenziós periodicitás lehetőségét, nem zártuk ki azonban annak a lehetőségét (ahogy azt a 137. § végén már említettük), hogy ilyen szerkezetek a tér viszonylag kicsi, de azért makroszkopikus részeiben létezzenek.

Végül megjegyezzük, hogy az egyszerű izotrop folyadékok esetében is két különböző szimmetria lehetséges. Ha a folyadék olyan anyagból áll, amelynek nincsenek sztereoizomerjei, akkor a folyadék teljesen szimmetrikus nemcsak tetszőleges tengely körüli tetszőleges szögű forgatásra, hanem bármely síkban való tükrözésre is; más szóval, a folyadék szimmetriacsoportja a szimmetriaközépponttal kiegészített teljes forgáscsoport (a K_h csoport). Ha viszont az anyagnak két sztereoizomer formája van, és a folyadék a két izomer molekuláiból különböző mennyiséget tartalmaz, akkor a folyadéknak nem lesz szimmetriaközéppontja (és így a síkokban történő tükrözések sem megengedettek); szimmetriacsoportja pedig egyszerűen a teljes forgáscsoport lesz (a K csoport).

⁴¹ A többi hengersizimetrikus csoportban (C_{∞} , $C_{\infty v}$) a tengely mentén a két irány nem ekvivalens. Az ilyen folyadékkristályok általában piroelektromosak lennének.

140. §. Nematikus és kolesterikus folyadékkristályok

A nematikus folyadékkristályok irány szerinti szimmetriája egytengelyű: a folyadék minden pontjában a molekulák orientációjának csak egy kitüntetett iránya van, a hengerszimmetria tengelyének iránya. Ezért ilyen test makroszkopikus állapotát úgy írhatjuk le, hogy a test minden pontjában megadjuk azt az $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ egységvektort, amely a fenti irányt meghatározza; ezt a vektort *direktornak* nevezzük. Teljes egyensúlyban a test homogén, azaz $\mathbf{n} = \text{const}$; $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ inhomogén eloszlása pedig a folyadék-kristály különböző deformált állapotait írja le.

Makroszkopikus deformáció esetén $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ lassan változik a testben (a deformáció jellemző méretei nagyok a molekuláris méretekhez képest). Ezért az $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ függvény koordináták szerinti deriváltjai kis mennyiségek; annál magasabb rendben kicsik, minél magasabb rendűek a deriváltak. A deformált folyadékkristály teljes szabad energiáját (adott hőmérsékleten) az $F_1 = \int F dV$ integrál alakjába írva, fejtjük sorba a szabad energia F sűrűségét az $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ függvény deriváltjainak hatványai szerint (C. W. Oseen, 1933; F. C. Frank, 1958).

Az F skalár mennyiség sorfejtése az \mathbf{n} vektornak és deriváltjainak csak skaláris kombinációit tartalmazhatja. Mindössze két olyan skaláris kombináció van, amely az első deriváltakban lineáris: a valódi skalár $\text{div } \mathbf{n}$ és a pszeudoskalár $\mathbf{n} \text{ rot } \mathbf{n}$ mennyiség. Az első térfogati integrálját a test felületén vett integrállá alakíthatjuk át, és így ez nem lényeges az anyag térfogati tulajdonságainak vizsgálata során.

Az első deriváltakban kvadratikusan valódi skalárokat akkor kaphatunk, ha a negyedrendű

$$\frac{\partial n_k}{\partial x_i} \frac{\partial n_l}{\partial x_m}$$

tenzorból invariánsokat képezünk úgy, hogy az indexpárokat egybeejtjük, vagy az \mathbf{n} vektor komponenseivel szorzunk. Ekkor figyelembe kell venni, hogy \mathbf{n} egységvektor, és ezért

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \mathbf{n}^2 = 2n_k \frac{\partial n_k}{\partial x_i} = 0.$$

Így a következő invariánsokat kapjuk:

$$((\mathbf{n} \nabla) \times \mathbf{n})^2, \quad \frac{\partial n_k}{\partial x_i} \frac{\partial n_k}{\partial x_i}, \quad (\text{div } \mathbf{n})^2, \quad \frac{\partial n_k}{\partial x_i} \frac{\partial n_l}{\partial x_k}.$$

Az utolsó kettő azonban csak egy vektor divergenciájában különbözik egymástól:

$$\frac{\partial n_l}{\partial x_i} \frac{\partial n_k}{\partial x_k} - \frac{\partial n_k}{\partial x_l} \frac{\partial n_l}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(n_l \frac{\partial n_k}{\partial x_k} - n_k \frac{\partial n_l}{\partial x_k} \right),$$

és így a teljes szabad energiához adódó járulékaik csak a test felületére vett integrálban különböznek egymástól, ami számunkra érdektelen (J. L. Ericksen, 1962). Mivel⁴²

$$\frac{\partial n_k}{\partial x_i} \frac{\partial n_k}{\partial x_i} = (\mathbf{n} \text{ rot } \mathbf{n})^2 + (\text{div } \mathbf{n})^2,$$

másik független invariánsnak $(\mathbf{n} \text{ rot } \mathbf{n})^2$ -et választhatjuk. Végül az első deriváltakban kvadratikusan pszeudoskalárt is felépíthetünk: $(\mathbf{n} \text{ rot } \mathbf{n}) \text{ div } \mathbf{n}$.⁴³

A második deriváltakban lineáris skalárok ugyanilyen nagyságrendű mennyiségek; ezek azonban parciális integrálással az első deriváltakban kvadratikusan tagokra vezethetők vissza.

Így tehát a folyadékkristály szabad energiájának sűrűségére a következő kifejezést kapjuk:

$$F = F_0 + b \mathbf{n} \text{ rot } \mathbf{n} + \frac{a_1}{2} (\text{div } \mathbf{n})^2 + \frac{a_2}{2} (\mathbf{n} \text{ rot } \mathbf{n})^2 + \frac{a_3}{2} ((\mathbf{n} \nabla) \mathbf{n})^2 + a_{12} (\mathbf{n} \text{ rot } \mathbf{n}) \text{ div } \mathbf{n}, \quad (140,1)$$

ahol b, a_1, a_2, a_3, a_{12} állandók (a hőmérséklet függvényei).

Ahogy az előző szakaszban már megmutattuk, az \mathbf{n} és $-\mathbf{n}$ irány a vizsgált kategóriákhoz tartozó összes ismert folyadékkristályban ekvivalens; ennek biztosítása érdekében fel kell tételeznünk, hogy $a_{12} = 0$. Továbbá, ha a kristály szimmetria-elemei között síkok is vannak, akkor $b = 0$. Ugyanis $\mathbf{n} \text{ rot } \mathbf{n}$ pszeudoskalár, a szabad energia pedig valódi skalár, és ezért a b együtthatónak is pszeudoskalárnak kell lennie. De ha a közegnek van egy szimmetriásíkja, nem jellemezhető pszeudoskalár mennyiségekkel, mivel a síkbeli tükrözés a $b = -b$ egyenlőségre vezetne. Így tehát egy nematikus folyadékkristály szabad energiája:

$$F = F_0 + \frac{a_1}{2} (\text{div } \mathbf{n})^2 + \frac{a_2}{2} (\mathbf{n} \text{ rot } \mathbf{n})^2 + \frac{a_3}{2} ((\mathbf{n} \nabla) \mathbf{n})^2. \quad (140,2)$$

⁴² Erről könnyen meggyőződhetünk, ha a kifejezést komponensekre bontjuk úgy, hogy az egyik koordinátatengelyt (a z tengelyt) \mathbf{n} irányában vesszük fel a tér adott pontjában (ekkor $\partial n_i / \partial x_i = 0$).

⁴³ A $((\mathbf{n} \nabla) \mathbf{n}) \text{ rot } \mathbf{n}$ derivált nulla, mivel a $\nabla \mathbf{n}^2 = 0$ egyenlőségből következik, hogy $(\mathbf{n} \nabla) \mathbf{n} = -\mathbf{n} \times \text{rot } \mathbf{n}$.

Az a_1, a_2, a_3 együtthatók pozitívak; ekkor az egyensúlyi állapotnak az $\mathbf{n} = \text{const}$ felel meg.

Ha viszont a folyadékkristálynak nincsenek szimmetriasfkjai, akkor $b \neq 0$.⁴⁴ Ekkor (140,1)-et az

$$F = F_0 + \frac{a_1}{2} (\text{div } \mathbf{n})^2 + \frac{a_2}{2} (\mathbf{n} \text{ rot } \mathbf{n} + q_0)^2 + \frac{a_3}{2} ((\mathbf{n} \nabla) \mathbf{n})^2 \quad (140,3)$$

alakba írhatjuk át ($a_{12} = 0$), ahol $q_0 = b/a_2$ ($a - b^2/2a_2$ állandót F_0 foglalja magában). Egy ilyen anyag egyensúlyi állapotának a direktor irányainak olyan eloszlása felel meg, amelyre

$$\text{div } \mathbf{n} = 0, \quad (\mathbf{n} \nabla) \mathbf{n} = 0, \quad \mathbf{n} \text{ rot } \mathbf{n} = -q_0.$$

Ezeknek az egyenleteknek a megoldása:

$$n_x = 0, \quad n_y = \cos q_0 x, \quad n_z = \sin q_0 x. \quad (140,4)$$

Ezt a szerkezetet (amely a koleszterikus folyadékkristályoknak felel meg) olyan nematikus anyag x tengely körüli egyenletes megcsavarásával állíthatjuk elő, amelyben az $\mathbf{n} = \text{const}$ vektorok eredetileg az y, z sík egyik irányába mutattak. A koleszterikus kristályok irány szerinti szimmetriája egy irányban (az x tengely mentén) periodikus a térben [és így a korrelációs függvény $\rho_{12} = \rho_{12}(x, \mathbf{r}_{12})$]. Az \mathbf{n} vektor minden $2\pi/q_0$ hosszúságú szakasz után a korábbi értékeit veszi fel az x tengely mentén; mivel azonban az \mathbf{n} és $-\mathbf{n}$ irányok fizikailag ekvivalensek, ezért a szerkezet valódi ismétlődési távolsága π/q_0 . Az ilyen szerkezetet általában *helikális* szerkezetnek nevezük.

Az ismertett elmélet természetesen csak akkor érvényes, ha a helikális szerkezet periódusa nagy a molekuláris méretekhez képest. Ez a feltétel valóban teljesül a koleszterikus folyadékkristályokban ($\pi/q_0 \sim 10^{-5}$ cm).

141. §. Fluktuációk folyadékkristályokban

Vizsgáljuk meg az \mathbf{n} direktor irányának fluktuációit nematikus folyadékkristályban (P. G. de Gennes, 1968).

⁴⁴ Minden esetben ilyen szimmetriája lesz annak a folyadékkristálynak, amely egy anyag egyetlen sztereoizomerjéből áll a tükrözésre aszimmetrikus molekulákkal (az összes ismert koleszterikus folyadékkristály éppen ilyen). Ugyanazon anyag két különböző sztereoizomerjéből álló kristályok a b állandó előjelében különböznek egymástól.

Írjuk az \mathbf{n} vektort az $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \mathbf{v}$ alakba, ahol $\mathbf{n}_0 = \bar{\mathbf{n}}$ az egész térfogatban állandó egyensúlyi irány, $\mathbf{v} = \Delta \mathbf{n}$ pedig a fluktuációs eltérés ettől az iránytól. Mivel $\mathbf{n}^2 = \mathbf{n}_0^2 = 1$, ezért $\mathbf{n}_0 \mathbf{v} \approx 0$, azaz a \mathbf{v} vektor \mathbf{n}_0 -ra merőleges. Ennek megfelelően a fluktuációk

$$\langle v_\alpha(\mathbf{r}_1) v_\beta(\mathbf{r}_2) \rangle \quad (141,1)$$

korrelációs függvénye egy kétdimenziós tenzor az \mathbf{n}_0 -ra merőleges síkban (α és β a vektorok indexei ebben a síkban). Homogén, de anizotrop folyadékban ez a függvény nemcsak az $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ vektor nagyságától, hanem az irányától is függ.

A direktor fluktuációt erősen befolyásolja a mágneses tér. Ez a hatás azzal kapcsolatos, hogy a folyadékkristály szabad energiájának sűrűségében új tag jelenik meg:

$$F_m = -\frac{\chi_a}{2} (\mathbf{nH})^2, \quad (141,2)$$

ami magától az \mathbf{n} vektortól, nem pedig ennek deriváltjaitól függ, mint a (140,2)-ben levő tagok.⁴⁵ Ha $\chi_a > 0$, akkor \mathbf{n} egyensúlyi iránya a tér irányával egyezik meg, ha pedig $\chi_a < 0$, akkor az egyensúlyi irány a térre merőleges síkban fekszik. A meghatározottság kedvéért tételezzük fel, hogy $\chi_a > 0$, és így $\mathbf{n}_0 \parallel \mathbf{H}$. Ekkor $(\mathbf{nH})^2 \approx H^2(1 - \nu^2)$; a ν -tól független tagot elhagyva:

$$F_m = \frac{\chi_a}{2} H^2 \nu^2. \quad (141,3)$$

Az F mennyiséget (140,2)-ből és (141,3)-ból véve, és csak a ν -ben másodrendű mennyiségeket megtartva, a fluktuációknál a teljes szabad energia megváltozására a következő kifejezést kapjuk:

$$\Delta F_1 = \frac{1}{2} \int \left\{ a_1 (\text{div } \mathbf{v})^2 + a_2 (\text{rot}_x \mathbf{v})^2 + a_3 \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x} \right)^2 + \chi_a H^2 \nu^2 \right\} dV \quad (141,4)$$

(az x tengelyt \mathbf{n}_0 irányában vettük fel). Hangsúlyozzuk, hogy ha a deformált kristály energiáját a (140,2) kifejezés felhasználásával számítjuk ki, akkor ezzel egyidejűleg vizsgálatainkat a (molekuláris méretekhez képest) nagy hullámhosszúságú ingadozásokra korlátozzuk.

⁴⁵ Egytengelyű anizotropiát mutató közegben a mágneses szuszceptibilitás egy $\chi_a = \chi_0 \delta_a + \chi_a n_x n_x$ alakú tenzor, az anyag mágneszettsége következtében fellépő szabad energia járuléka pedig $-\chi_a H_x H_x / 2$. A (141,2) mennyiség ennek a járuléknak az \mathbf{n} -től függő része.

A 116. §-ban elvégzett számításhoz hasonlóan megyünk tovább. Írjuk fel a fluktuáló $\nu(\mathbf{r})$ mennyiség Fourier-sorát (V térfogatban):

$$\nu = \sum_{\mathbf{k}} \nu_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \nu_{-\mathbf{k}} = \nu_{\mathbf{k}}^* \quad (141,5)$$

A (141,5) sorfejtés behelyettesítésével a (141,4) kifejezés $(\Delta F_{\nu})_{\mathbf{k}}$ alakú tagok összegére bomlik. Az egyes tagok csak meghatározott \mathbf{k} értékhez tartozó $\nu_{\mathbf{k}}$ komponensektől függenek. Az xy síkot úgy vegyük fel, hogy az a \mathbf{k} (és \mathbf{H}) irányt tartalmazza, így azt kapjuk, hogy

$$(\Delta F_{\nu})_{\mathbf{k}} = \frac{V}{2} \{ (a_1 k_y^2 + a_3 k_x^2 + \chi_a H^2) |\nu_{y\mathbf{k}}|^2 + (a_2 k_y^2 + a_3 k_x^2 + \chi_a H^2) |\nu_{z\mathbf{k}}|^2 \}.$$

Ebből a fluktuációk négyzetének átlagai (l. 116. §):

$$\begin{aligned} \langle |\nu_{y\mathbf{k}}|^2 \rangle &= \frac{T}{V(a_1 k_y^2 + a_3 k_x^2 + \chi_a H^2)}, \\ \langle |\nu_{z\mathbf{k}}|^2 \rangle &= \frac{T}{V(a_2 k_y^2 + a_3 k_x^2 + \chi_a H^2)}, \\ \langle \nu_{y\mathbf{k}} \nu_{z\mathbf{k}} \rangle &= 0. \end{aligned} \quad (141,6)$$

Látjuk, hogy tér nélkül a $\nu_{\mathbf{k}}$ Fourier-komponenseinek fluktuációi $\mathbf{k} \rightarrow 0$ esetén végtelen nagyok lesznek (a ν vektor négyzetének átlagát meghatározó d^3k szerinti integráljaik viszont végesek maradnak). A mágneses tér bekapcsolása megszünteti a $k \lesssim H(\chi_a/a)^{1/2}$ hullámvektorú fluktuációkat (itt a az a_1, a_2, a_3 együtthatók nagyságrendjébe eső mennyiség).⁴⁶

⁴⁶ A fluktuációknak ez a természete analóg egy egyszerű folyadék sűrűségmozgásainak viselkedésével a kritikus pont közelében, vagy a rendparaméter fluktuációinak viselkedésével egy másodrendű fázisátalakulási pont közelében (lásd később a 146. és 152. §-okat). Az utóbbi esetekben azonban a fluktuációkat elfojtó tényező szerepét az említett pontoktól mért „távolság” játssza, itt viszont egy hőmérsékletfüggetlen tényező, a külső mágneses tér. Megjegyezzük, hogy n ingadozásait éppen azért tekinthetjük függetlennek más mennyiségek fluktuációitól, mert ezek az ingadozások kis \mathbf{k} esetén megnőnek. Ebből a szempontból lényeges, hogy nem másodrendű fázisátalakulási pont környezetét vizsgáljuk. Ilyen pontok közelében más, az átalakulást jellemző mennyiségek ingadozásai is megnőnek, és n fluktuációit általában már nem lehet a többitől függetlennek tekinteni. Hangsúlyozzuk továbbá: a fluktuációk megnövekedése itt nem vezet arra, hogy a (141,6) képleti alkalmazhatósága valamilyen meghatározott tartományra korlátozódik, viszont például a (146,8) képlet alkalmazhatóságát a (146,15) egyenlőtlenség korlátozza.

A (141,1) korrelációs függvényt (141,6)-ból számíthatjuk ki a

$$\langle \nu_{\alpha}(\mathbf{r}_1) \nu_{\beta}(\mathbf{r}_2) \rangle = \int e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \langle \nu_{\alpha\mathbf{k}} \nu_{\beta\mathbf{k}}^* \rangle \frac{V d^3k}{(2\pi)^3} \quad (141,7)$$

képlet szerint [l. (116,13)]. Itt nem vállalkozunk az integrál kiszámítására, ami elég hosszadalmas lenne.⁴⁷ Csupán arra hívjuk fel a figyelmet, hogy a korrelációs függvény tér nélkül az $r = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ távolsággal $1/r$ szerint csökken, tér jelenlétében viszont ez exponenciális csökkenéssé válik, melynek korrelációs hossza: $r_c \sim (a/\chi_a)^{1/2} H^{-1}$.

Hasonló módon vizsgálhatók a direktor irányának fluktuációi koleszterikus folyadékkristályokban; ezzel kapcsolatban itt csak rövid észrevételeket teszünk.

Koleszterikus anyagban kétféle fluktuációt különböztethetünk meg: a helikális szerkezet tengelye lokális irányának, valamint a fázisnak – az \mathbf{n} vektor \mathbf{e} tengely körüli elfordulási szögének – fluktuációit. A helikális tengely irányának fluktuációi végesek. A fázis átlagos négyzetes fluktuációi viszont (mágneses tér nélkül) logaritmikusan divergensnek, ha $\mathbf{k} \rightarrow 0$. Ebben a vonatkozásban egydimenziós periodicitású, irányított szerkezetű közegben a fluktuációk hasonlóak egy olyan közeg fluktuációihoz, amelyben a részecskék elhelyezkedése mutat egydimenziós periodicitást (137. §). Szigorúan véve, ez egyúttal azt is jelenti, hogy egy tetszőlegesen nagyméretű közegben ilyen periodicitás nem lehetséges. A helikális szerkezet nagy periódushossza következtében azonban a koleszterikus folyadékkristályokban az ingadozások divergenciája csak rendkívül nagy méreteknél lépne fel, és így ez a kérdés tisztán elméleti jelentőségű.

Beszéljünk még röviden fluktuációkról a szmektikus folyadékkristályokban, amelyek szabályosan elhelyezkedő sík rétegekből állnak. A 139. §-ban már említettük, hogy ezt a szerkezetet a termikus ingadozások elmosásák, és ezért csak egy korlátozott térfogatban jöhet létre. Érdekes azonban, hogy ezeket a fluktuációkat a mágneses tér megszünteti. Vizsgáljuk meg \mathbf{e} jelenség eredetét.

A molekulák iránya minden síkban rendezett, és elsősorban az \mathbf{n} direktor által meghatározott irányba mutat; legyen ez az irány a réteg felületére merőleges. Fluktuációknál a rétegek felszíne deformálódik, és a direktor elfordul; legyen \mathbf{u} a réteg pontjainak elmozdulásvektora, ν pedig most is a direktor megváltozása ($\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \nu$). Nagy hullámhosszúságú deformációk esetén a réteget geometriai felületnek tekinthetjük, és ekkor a ν és \mathbf{u} kis mennyiségek között a $\nu = -\text{grad}(\mathbf{u}_0)$ összefüggés áll fenn (ez a felületi normális irányának megváltozása). A Fourier-komponensekre ekkor: $\nu_{\mathbf{k}} = -i\mathbf{x}(\mathbf{u}_{\mathbf{k}} \mathbf{n}_0)$, ahol \mathbf{x} a \mathbf{k} vektornak a réteg síkjába eső összetevője. Ha mágneses tér is van jelen, akkor a direktor irányának megváltozása, a ΔF_1 szabad energia

⁴⁷ Ennél a levezetésnél a (141,6) kifejezéseket természetesen olyan alakba kell átírni, amely nincs kapcsolatban a koordinátatengelyek konkrét megválasztásával.

különbség a v^2 -tel arányos (141,3) járulékában is megjelenik. Ennek az a következménye, hogy a fluktuációs elmozdulás négyzetének átlagát meghatározó (137,9) integrálban az integrandus nevezőjében a $\sim \kappa^4$ -es tag mellett még egy $\sim \kappa^2$ -es tag is felép, és így az integrál divergenciája megszűnik.

Végül foglalkozunk a kétdimenziós folyadékkristály-rendszerek (filmek) fluktuációival. Ezekben a rendszerekben a molekulák irányát a film síkjában fekvő \mathbf{n} direktor határozza meg. Ha ennek a (film síkjában fekvő \mathbf{k} hullámvektorú) fluktuációit vizsgáljuk, akkor ezekre (141,6)-tal analóg kifejezést kapunk: erőter nélkül $\langle v_k^2 \rangle \propto 1/\varphi(k_x, k_y)$, ahol $\varphi(k_x, k_y)$ a \mathbf{k} vektor komponenseinek kvadratikusan függvénye. A $\langle v^2 \rangle$ teljes fluktuáció meghatározásához azonban ezt a kifejezést most $d^2k \propto kdk$ szerint kell integrálni, és ez az integrál logaritmikusan divergens. Így tehát a termikus ingadozások ezt a kétdimenziós folyadékkristály-szerkezetet elmosás. A divergencia logaritmikus jellege azonban — úgy, mint a szilárd-kristályos kétdimenziós szerkezetek esetében (137. §) — nem zárja ki annak a lehetőségét, hogy ilyen szerkezetek véges méretű tartományokban megvalósuljanak.

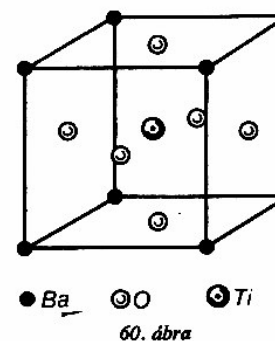
MÁSODRENDŰ FÁZISÁTALAKULÁSOK ÉS KRITIKUS JELENSÉGEK

142. §. A másodrendű fázisátalakulások

A 83. §-ban már megmutattuk, hogy a különböző szimmetriájú fázisok (kristály és folyadék, különböző kristályos módosulatok) között az átmenet nem lehet folytonos, mint a folyadék és gáz esetében. A testnek minden állapotban vagy egyik, vagy másik szimmetriája van, és ezért mindig meg tudjuk mondani, hogy a két fázis közül melyikhez tartozik.

A különböző kristályos módosulatok között az átmenet általában fázisátalakulás útján megy végbe, amelynél a kristályrács ugrásszerűen átalakul, és a test állapota ugrást szenved. Az ilyen ugrásszerű átmenetek mellett azonban a szimmetria megváltozásával kapcsolatos más típusú átmenetek is lehetségesek.

Az ilyen átmenetek természetének megértése céljából tekintsünk egy konkrét példát. Magas hőmérsékleten a BaTiO_3 rácsa köbös, a 60. ábrán látható cellával (a Ba-atomok a csúcsokban, az O-atomok az oldallapok közepén, a Ti-atomok pedig a cellák középpontjában vannak). A hőmérséklet csökkenésekor valamilyen meghatározott hőmérsékletértéknél a Ti- és O-atomok a Ba-atomokhoz képest elmozdulnak a kocka egyik élének irányában. Világos, hogy amint ez az elmozdulás megkezdődik, a rács szimmetriája hirtelen megváltozik, köbösből tetragonálissá alakul át.



Erre a példára az a jellemző, hogy nincs semmilyen ugrás a test állapotváltozásában. Az atomok helyzete a kristályban¹ folytonosan változik. A rács szimmetriájának hirtelen megváltozásához azonban már az is elég, hogy az atomok az eredeti szimmetrikus helyzetükből tetszőlegesen kis távolságra elmozduljanak. Ha egy kristályos módosulatnak egy másikba történő átalakulása a fenti módon valósul meg, akkor ezt *másodrendű fázisátalakulásnak* nevezzük, ellentétben a szokásos fázisátalakulásokkal, melyeket ebben a vonatkozásban elsőrendű átmeneteknek nevezünk.²

Így tehát a másodrendű fázisátalakulások folytonosak abban az értelemben, hogy a test állapota folytonosan változik. Hangsúlyozzuk azonban, hogy az átmeneti pontban a szimmetria természetesen ugrásszerűen változik meg, és minden pillanatban meg tudjuk mondani, hogy a test a két fázis közül melyikhez tartozik. Egy elsőrendű átalakulás átmeneti pontjában két különböző állapotú test van egyensúlyban egymással, másodrendű fázisátalakulásnál azonban az átmeneti pontban a fázisok állapottai megegyeznek.

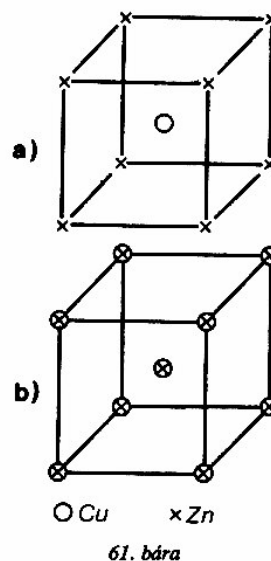
Azokon az eseteken kívül, amelyekben a test szimmetriájának a megváltozása az atomok elmozdulása útján valósul meg (mint a fenti példában), a másodrendű fázisátalakulásoknál a szimmetriaváltozás a kristály *rendeződésének* a megváltozásához is kapcsolódhat. Ahogy a 64. §-ban már megmutattuk, a rendeződés fogalma akkor jelenik meg, ha azoknak a rácspontoknak a száma, amelyekben meghatározott fajtájú atomok lehetnek, meghaladja az ilyen atomok számát. Azokat a helyeket, amelyeket valamilyen meghatározott fajtájú atomok foglalnak el a teljesen rendezett kristályban, „saját” helyeknek nevezzük, ellentétben az „idegen” helyekkel, amelyekre a kristály „rendezetlenné válása” folyamán ezek az atomok részben átmennek. Sok esetben – amelyek a másodrendű átalakulások problémája kapcsán számunkra is érdekesek – előfordulhat, hogy a saját és az idegen rácspontok geometriailag teljesen hasonlóak, és csak abban különböznek, hogy egy adott típusú atom megtalálási valószínűsége a két helyen különböző.³ Ha most ezek a valószínűségek a saját és idegen helyeken egyenlővé válnak (ekkor természetesen nem egyenlők 1-gyel), akkor ezek a rácspontok ekvivalensek lesznek, és így új szimmetriaelem jelenik meg, azaz a rács szimmetriája nő. Egy ilyen kristályt *rendezetlennek* nevezünk.

¹ A levezetések egyszerűsítése érdekében az atomok elhelyezkedéséről és ennek az elhelyezkedésnek a szimmetriájáról beszélünk, mintha az atomok mozdulatlanok lennének. Valójában az atomok különböző helyzeteinek valószínűségeloszlásáról kellene beszélnünk a térben, valamint ennek az eloszlásnak a szimmetriájáról.

² A másodrendű fázisátalakulásokat *Curie-pontoknak* is nevezik (különösen azokban az esetekben, amikor ezek a test mágneses szerkezetének megváltozásával kapcsolatosak).

³ Megjegyezzük, hogy ebben az esetben mindig úgy tekinthetjük, hogy az atom megtalálási valószínűsége egy saját rácspontban nagyobb, mint egy idegenben, egyszerűen azért, mert ellenkező esetben az idegen rácspontokat neveznénk sajátoknak, és fordítva.

Nézzünk egy példát az elmondottakra. A teljesen rendezett CuZn ötvözetnek köbös rácsa van, amelyben a Zn-atomok, mondjuk, a csúcsokban, a Cu-atomok pedig a köbös cellák középpontjaiban helyezkednek el (61a ábra; egyszerű köbös Bravais-rács). A rendezetlenné válás folyamán (a hőmérséklet növekedésekor) a Cu- és Zn-atomok változtatják helyüket, azaz a kétfajta atom megtalálási valószínűsége



minden rácspontban nullától különböző lesz. Addig, amíg a Cu- (vagy Zn-) atomok megtalálási valószínűségei a csúcsokban és a cellák középpontjaiban különbözőek (nem teljesen rendezett rács), a rácspontok nemekvivalensek maradnak, és a rács szimmetriája nem változik meg. Ahogy azonban ezek a valószínűségek egyenlővé válnak, az összes rácspont ekvivalens lesz, és a kristály szimmetriája megnő; egy új eltolási periódus jelenik meg (amely a csúcsból a cella középpontjába mutató vektornak felel meg), és a kristálynak tércentrált köbös Bravais-rácsa lesz (61b ábra).⁴

Eddig csak a különböző kristályos módosulatok közötti átmenetokről beszéltünk. A másodrendű fázisátalakulások azonban nem feltétlenül kapcsolatosak a rácsban levő atomok helyzetének szimmetriaváltozásával. Másodrendű átmenettel két olyan

⁴ Elvben lehetnek olyan esetek, amikor a rendeződés nem változtatja meg a kristály szimmetriáját. Ilyen esetben másodrendű fázisátalakulás nem lehetséges: még ha a rendezett kristály rendezetlenné válása folytonosan menne is végbe, akkor sem lenne a fajhőnek (lásd később) semmilyen ugrása (elsőrendű átalakulás természetesen ebben az esetben is lehetséges).

fázis egymásba való átalakulása is megvalósulhat, amelyek valamilyen más szimmetriatulajdonságban különböznek egymástól. Ilyenek a ferromágneses és antiferromágneses anyagok Curie-pontjai; ebben az esetben a test elemi mágneses momentumai elhelyezkedésének szimmetriaváltozásával van dolgunk (pontosabban a j áram eltűnésével; lásd a XIII. fejezet 1. lábjegyzetét). Másodrendű fázisátalakulás a fémek szupravezető állapotba való átmenete (mágneses tér nélkül), és a folyékony hélium szuperfolyékony állapotba történő átmenete is. A test állapota mindkét esetben folytonosan változik, de az átalakulási pontban a test egy minőségileg új tulajdonságra tesz szert.

Mivel másodrendű fázisátalakuláskor az átmeneti pontban a fázisok állapotai megegyeznek, nyilvánvaló, hogy magában az átalakulási pontban a test szimmetriájának tartalmaznia kell a két fázis összes szimmetriaelemét. Később megmutatjuk, hogy az átalakulási pontban a szimmetria megegyezik e pont egyik oldalán mindenhol megfigyelhető szimmetriával, azaz a fázisok egyikének a szimmetriájával. Így tehát egy másodrendű fázisátalakulás során a test szimmetriája megváltozásának a következő nagyon lényeges általános tulajdonsága van: az egyik fázisnak magasabb a szimmetriája, mint a másiknak.⁵ Hangsúlyozzuk, hogy egy elsőrendű fázisátalakulásnál a test szimmetriaváltozására semmilyen korlátozás nem áll fenn, és előfordulhat, hogy a fázisok szimmetriái között nincs semmilyen összefüggés.

A másodrendű fázisátalakulások ismert eseteinek túlnyomó többségében a szimmetrikusabb fázis magasabb, a kevésbé szimmetrikus alacsonyabb hőmérsékletnek felel meg. Rendezetből rendezetlen állapotba történő másodrendű átalakulás például mindig a hőmérséklet növekedésével megy végbe. Ez a szabály azonban nem termodinamikai törvény, és ezért ez alól lehetnek kivételek.⁶

A rövidség kedvéért ezután a szimmetrikusabb fázist egyszerűen szimmetrikusnak, a kevésbé szimmetrikust pedig nemszimmetrikusnak nevezzük.

A test átalakulási ponton való áthaladásakor bekövetkező szerkezetváltozásának kvantitatív jellemzésére bevezethetjük az η mennyiséget (amit *rendparaméternek* nevezünk), amelyet úgy definiálunk, hogy a nemszimmetrikus fázisban nullától különböző (pozitív vagy negatív) értékeket vegyen fel, a szimmetrikus fázisban pedig nulla legyen. Így az olyan átalakulások esetén, amikor az atomok a szimmetrikus fázisban elfoglalt helyzetükből elmozdulnak, η ennek az elmozdulásnak a nagyságát jelenti. A kris-

⁵ Emlékeztetünk arra, hogy magasabb szimmetriának azt nevezzük, amely a másik, az alacsonyabb szimmetriának az összes elemét magában foglalja (forgatásokat, tükrözéseket és translációk vektorokat), és ezeken kívül még további elemeket is tartalmaz.

Az említett feltétel szükséges, de egyáltalán nem elégséges ahhoz, hogy másodrendű fázisátalakulás bekövetkezhessek; később látni fogjuk, hogy ilyen átalakulásnál a lehetséges szimmetriaváltozások még szigorúbb korlátozásoknak vannak alávetve.

⁶ Ilyen például az úgynevezett Seignette-só alsó Curie-pontja, amely alatt a kristály a rombos, felette pedig a monoklin rendszerhez tartozik.

tály rendeződésének megváltozásával kapcsolatos átmeneteknél (például az említett CuZn ötvözetben) az η paramétert az

$$\eta = \frac{w_{\text{Cu}} - w_{\text{Zn}}}{w_{\text{Cu}} + w_{\text{Zn}}}$$

kifejezéssel definiálhatjuk, ahol w_{Cu} , ill. w_{Zn} annak a valószínűsége, hogy valamely rácspontban egy Cu- vagy egy Zn-atomot találjunk. Mágneses átalakulások esetén η a makroszkopikus (egységnyi térfogatra vonatkozó) mágneses momentumot jelenti ferromágnesek, vagy az alrács mágneses momentumát antiferromágnesek esetében.

Még egyszer hangsúlyozzuk, hogy a test szimmetriája csak abban a pillanatban változik meg (nő), amikor η pontosan nullává válik; a rendparaméter bármilyen tetszőlegesen kicsi, de nullától különböző értéke már a szimmetria csökkenésére vezet. Másodrendű fázisátalakulásoknál az átalakulási pontban η folytonosan, ugrás nélkül válik nullává.

Mivel egy másodrendű fázisátalakulás során az átmeneti pontban az állapotnak nincs ugrása, ezért a test állapotának termodinamikai függvényei (az entrópiája, energiája, térfogata stb.) ebben a pontban folytonosak maradnak. Ezért az elsőrendű átalakulásoktól eltérően a másodrendű átalakulás nem jár hőtermeléssel vagy hőelnyeléssel. Látni fogjuk azonban, hogy bizonyos termodinamikai mennyiségek (például a test fajhője, hőtágulási együtthatója, kompresszibilitása stb.) ugranak az átalakulási pontban.

Tekintetbe kell venni, hogy matematikai szempontból egy másodrendű fázisátalakulási pont a termodinamikai mennyiségeknek – például a Φ termodinamikai potenciálnak – valamilyen szinguláris pontja (e szingularitás jellegét a 148. és 149. §-okban fogjuk tárgyalni). Ennek a ténynek a megértése érdekében mindenekelőtt emlékeztetünk arra, hogy egy elsőrendű fázisátalakulási pont nem szinguláris; ez az a pont, ahol a két fázis $\Phi_1(P, T)$ és $\Phi_2(P, T)$ termodinamikai potenciálja egyenlő, és a Φ_1 és Φ_2 függvények mindegyike az átalakulási pont két oldalán a test valamilyen egyensúlyi állapotának felel meg (ami lehet metastabil is). Másodrendű fázisátalakulás esetén viszont a fázisok termodinamikai potenciáljai, ha ezeket formálisan az átalakulási pont másik oldalán vizsgáljuk, általában nem felelnek meg semmilyen egyensúlyi állapotnak, azaz Φ minimumának (sőt, a következő szakaszban látni fogjuk, hogy a szimmetrikus fázis termodinamikai potenciálja az átalakulási pont másik oldalán Φ maximumának felel meg).

Az utóbbi körülménnyel kapcsolatos, hogy másodrendű fázisátalakulásoknál túlhevítés nem lehetséges (elsőrendű átalakulásoknál ezek a jelenségek felléphetnek). Ebben az esetben a fázisok az átalakulási pont másik oldalán egyáltalán nem létezhetnek (természetesen eltekintünk az atomok egyensúlyi elrendeződésének kialakulási idejétől, ami szilárd kristályokban jelentős lehet).

Feladat

Legyen c egy kétkomponensű szilárd oldat egyik összetevőjének a koncentrációja, c_0 pedig az atomok „saját” helyeinek a koncentrációja erre az alkotórészre. Ha $c \neq c_0$, akkor a kristály nem lehet teljesen rendezett. Feltételezve, hogy a $c - c_0$ különbség kicsi, és hogy a kristály majdnem teljesen rendezett, határozzuk meg az „idegen” helyeken levő atomok λ koncentrációját λ_0 -val kifejezve, ahol λ_0 a λ mennyiség értéke lenne $c = c_0$ esetén (adott P és T mellett); *C. Wagner, W. Schottky, 1930*).

Megoldás. Egész idő alatt csak az egyik alkotórészt vizsgálva, vezessük be az idegen helyeken levő atomok λ koncentrációját, valamint azoknak a saját helyeknek a λ' koncentrációját, amelyeken nincs saját atom (a koncentrációkat a kristályban levő atomok teljes számához viszonyítjuk). Nyilvánvaló, hogy

$$c - c_0 = \lambda - \lambda'. \quad (1)$$

Az egész kristályt az idegen helyeken található atomok, valamint olyan rácspontok „oldatának” tekintjük, amelyeken nincs saját atom; az „oldószer” szerepét a saját helyeken levő részecskék játsszák: Az idegen helyeken levő atomoknak a saját helyekre történő átmenetét ekkor a kis λ és λ' koncentrációjú „oldott anyagok” közötti „kémiai reakciónak” tekinthetjük, amely „oldószer” képződésével jár (melynek koncentrációja ≈ 1). Erre a reakcióra a tömeghatás törvényét alkalmazva, azt kapjuk, hogy $\lambda\lambda' = K$, ahol K csak P és T függvénye. Ha $c = c_0$, akkor $\lambda = \lambda' \equiv \lambda_0$; ezért $K = \lambda_0^2$, és így

$$\lambda\lambda' = \lambda_0^2. \quad (2)$$

Az (1) és (2) összefüggésekből megkapjuk a keresett koncentrációkat:

$$\lambda = \frac{1}{2} [(c - c_0) + \sqrt{(c - c_0)^2 + 4\lambda_0^2}],$$

$$\lambda' = \frac{1}{2} [-(c - c_0) + \sqrt{(c - c_0)^2 + 4\lambda_0^2}].$$

143. §. A fajhő ugrása

A másodrendű átalakulások kvantitatív elmélete a test termodinamikai mennyiségeinek vizsgálatából indul ki, ha a szimmetrikus állapottól való eltérés meghatározott (azaz az η rendparaméter adott értékénél); így a test termodinamikai potenciálja P , T és η függvénye. Ekkor természetesen figyelembe kell venni, hogy a $\Phi(P, T, \eta)$ függvényben az η változó bizonyos értelemben nem egyenértékű a P és T változókkal; amíg a nyomást és a hőmérsékletet tetszőlegesen adhatjuk meg, a ténylegesen megvalósuló η értéket magát is a termikus egyensúlynak, azaz Φ minimumának feltételéből kell meghatároznunk (adott P és T mellett).

Másodrendű fázisátalakulás esetén az állapotváltozás folytonossága matematikailag úgy fejezhető ki, hogy az η mennyiség az átalakulási pont közelében tetszőlegesen

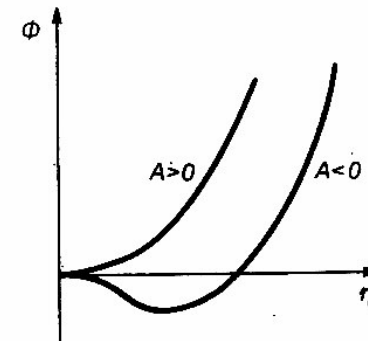
kis értékeket vehet fel. Az átalakulási pont környezetét vizsgálva, fejtsük sorba a $\Phi(P, T, \eta)$ függvényt η hatványai szerint:

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + C\eta^3 + B\eta^4 + \dots, \quad (143,1)$$

ahol az α, A, B, C, \dots együtthatók P és T függvényei.

Hangsúlyozzuk azonban, hogy Φ -nek a (143,1) szabályos sorfejtés alakjában való felírása nem veszi figyelembe azt a már korábban említett tényt, hogy az átalakulási pont a termodinamikai potenciál szinguláris pontja; ugyanez vonatkozik a (143,1)-ben előforduló együtthatók hőmérséklet szerinti sorfejtésére is, amelyet ezután fogunk elvégezni. Az itt és a következő 144–146.§-okban tárgyalt elméletben feltételezzük, hogy a sorfejtés elvégezhető;⁷ hogy ez a feltevés mikor jogos, azt a 146.§-ban vizsgáljuk meg.

Megmutatható (lásd a következő szakaszt), hogy ha a $\eta = 0$ és az $\eta \neq 0$ állapotok szimmetriája különböző (amit fel is tételezünk), akkor a (143,1) sorfejtésben az elsőrendű tag azonosan nulla: $\alpha \equiv 0$. A másodrendű tagban szereplő $A(P, T)$ együtthatóról könnyen beláthatjuk, hogy az átalakulási pontban nullává válik. A szimmetrikus fázisban ugyanis Φ minimumának az $\eta = 0$ érték felel meg; ehhez nyilvánvalóan az kell, hogy $A > 0$ legyen. Ezzel szemben az átalakulási pont másik oldalán, a nem-szimmetrikus fázisban, a stabil állapotnak (azaz Φ minimumának) szükségképpen egy nullától különböző η érték felel meg; ez csak akkor lehetséges, ha $A < 0$ [a 62. ábrán a $\Phi(\eta)$ függvényt ábráztuk $A < 0$ és $A > 0$ esetén]. Mivel az átalakulási pont egyik oldalán A pozitív, a másikon pedig negatív, ezért magában az átalakulási pontban nullának kell lennie.



62. ábra

⁷ Ez az elmélet *L. D. Landau* nevéhez fűződik (1937). Ő mutatott rá először a másodrendű fázisátalakulások és a test szimmetriaváltozásának általános kapcsolatára.

Ahhoz azonban, hogy maga az átalakulási pont is stabil állapot legyen – azaz hogy Φ -nek η függvényében itt is minimuma legyen ($\eta = 0$ -nál) –, az szükséges, hogy ebben a pontban a harmadrendű tag is eltűnjön, a negyedrendű tag pedig pozitív legyen. Így tehát:

$$A_c(P, T) = 0, \quad C_c(P, T) = 0, \quad B_c(P, T) > 0, \quad (143,2)$$

ahol a c index az átalakulási pontot jelöli. Mivel magában az átalakulási pontban a B együttható pozitív, ezért természetesen a pont közvetlen környezetében is az.

Két eset lehetséges. Előfordulhat, hogy a test szimmetriatulajdonságai következtében a harmadrendű tag azonosan nulla: $C(P, T) \equiv 0$. Az átalakulási pontra ekkor csak egy feltételünk marad: $A(P, T) = 0$; ez határozza meg P -t és T -t egymás függvényében. Így tehát a P, T síkban a másodrendű fázisátalakulás pontjai folytonos vonalat alkotnak.⁸

Ha viszont C nem azonosan nulla, akkor az átalakulási pontokat két egyenletből határozhatjuk meg: $A(P, T) = 0, C(P, T) = 0$. Ebben az esetben tehát a folytonos fázisátalakulási pontok csak izolált pontok lehetnek.⁹

Természetesen érdekesebb az az eset, amikor a folytonos átalakulások pontjai folytonos görbét alkotnak, és a továbbiakban csak ezt nevezzük másodrendű fázisátalakulásnak. Ide tartoznak például a mágneses szerkezet megjelenésével vagy eltűnésével kapcsolatos átalakulások. Ez az időtükrözési szimmetria következménye. A test termodinamikai potenciálja ugyanis nem változhat ennél a transzformációnál, a mágneses momentum viszont (ami itt a rendparaméter) előjelet vált. Ezért világos, hogy ilyen esetekben Φ sorfejtése páratlan rendű tagokat egyáltalán nem tartalmaz.

Feltételezzük tehát, hogy $C \equiv 0$, és ezért a termodinamikai potenciál sorfejtésének alakja:

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0(P, T) + A(P, T)\eta^2 + B(P, T)\eta^4. \quad (143,3)$$

Itt $B > 0$; a szimmetrikus fázisban $A > 0$, a nemszimmetrikusban pedig $A < 0$. Az átalakulási pontot a $A(P, T) = 0$ egyenlet határozza meg.

Ebben az elméletben feltételezzük, hogy az $A(P, T)$ függvénynek nincs szingularitása az átalakulási pontban, és így ennek közelében sorba fejthetjük az e ponttól mért „távolság” egész hatványai szerint:

$$A(P, T) = a(P)(T - T_c), \quad (143,4)$$

⁸ Ezt a feltételt azonban pontosabban kell megfogalmazni; lásd később a 17. lábjegyzetet.

⁹ Megmutatható, hogy a sorfejtésben mindig van harmadrendű tag izotrop folyadék és szilárd kristály közötti átalakulásnál. Lásd *L. D. Landau, ZSETF 7, 627 (1937)* (Összegyűjtött művek, II. kötet, 29. hivatkozás, „Nauka”, 1969).

ahol $T_c = T_c(P)$ az átalakulási hőmérséklet. A $B(P, T)$ együtthatót $B(P) = B(P, T_c)$ -vel helyettesíthetjük. Így a termodinamikai potenciál sora

$$\Phi(P, T) = \Phi_0(P, T) + a(P)(T - T_c)\eta^2 + B(P)\eta^4 \quad (143,5)$$

alakú lesz, ahol $B(P) > 0$.

A nemszimmetrikus fázisban az átalakulási pont közelében η hőmérsékletfüggését Φ -nek (mint η függvényének) a minimumfeltételéből határozhatjuk meg. A $\partial\Phi/\partial\eta$ deriváltat nullával egyenlővé téve, azt kapjuk, hogy $\eta(A + 2B\eta^2) = 0$, amiből

$$\eta^2 = -\frac{A}{2B} = \frac{a}{2B}(T_c - T) \quad (143,6)$$

(az $\eta = 0$ gyök $A < 0$ esetén nem Φ minimumának, hanem maximumának felel meg). Megjegyezzük, hogy a két fázis elhelyezkedése a hőmérsékleti skálán a előjelétől függ: ha $a > 0$, a nemszimmetrikus fázisnak a $T < T_c$ hőmérsékletek, $a < 0$ esetén pedig a $T > T_c$ hőmérsékletek felelnek meg. A továbbiakban a meghatározottság kedvéért mindenhol feltételezzük, hogy a szimmetrikus fázis a $T > T_c$ hőmérsékletnél helyezkedik el (az esetek túlnyomó többségében ez a helyzet). Ennek megfelelően feltételezzük, hogy $a > 0$.

Az entrópiára, η magasabb hatványait elhanyagolva, azt kapjuk, hogy

$$S = -\frac{\partial\Phi}{\partial T} = S_0 - \frac{\partial A}{\partial T}\eta^2$$

(η hőmérséklet szerinti deriváltját tartalmazó tag kiesik, mivel $\partial\Phi/\partial\eta = 0$). A szimmetrikus fázisban $\eta = 0$ és $S = S_0$; a nemszimmetrikusban pedig

$$S = S_0 + \frac{a^2}{2B}(T - T_c). \quad (143,7)$$

Magában az átalakulási pontban ez a kifejezés S_0 -hoz tart, és így az entrópia a várakozásnak megfelelően folytonos marad.

Végül határozzuk meg a két fázis $C_p = T(\partial S/\partial T)_P$ fajhőjét az átalakulási pontban. A nemszimmetrikus fázisra (143,7)-et differenciálva, azt kapjuk, hogy

$$C_p = C_{p0} + \frac{a^2 T_c}{2B}. \quad (143,8)$$

A szimmetrikus fázisnál viszont $S = S_0$, és ezért $C_p = C_{p0}$. Így tehát egy másodrendű fázisátalakulás során az átalakulási pontban a fajhő ugrást szenved. Mivel $B > 0$, az

átalakulási pontban $C_p > C_{p0}$, azaz a fajhő a szimmetrikusból a nem-szimmetrikus fázisba való átmenetnél megnő (függetlenül attól, hogy ezek a hőmérsékleti skálán hogyan helyezkednek el).

C_p -vel együtt más mennyiségek is ugranak: az állandó térfogaton vett C_v fajhő, a hőtágulási együttható, a kompresszibilitás stb. Nem nehéz e mennyiségek ugrásait kifejezni egymással. Induljunk ki abból, hogy a térfogat és az entrópia folytonos az átalakulási pontban, azaz a ΔV és ΔS ugrások nullával egyenlők:

$$\Delta V = 0, \quad \Delta S = 0.$$

Differenciáljuk ezeket az egyenleteket a hőmérséklet szerint az átalakulási pontok görbéje mentén, azaz feltételezve, hogy a nyomás hőmérsékletfüggését ez a görbe határozza meg. Ekkor azt kapjuk, hogy

$$\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \frac{dP}{dT} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = 0, \quad (143,9)$$

$$\frac{\Delta C_p}{T} - \frac{dP}{dT} \Delta \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0 \quad (143,10)$$

[mivel $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_p$]. Ez a két egyenlet kapcsolatot létesít a C_p fajhő, a hőtágulási együttható és a kompresszibilitás ugrásai között az átalakulási pontban (W. Keesom, P. Ehrenfest, 1933).

A $\Delta S = 0$ és a $\Delta P = 0$ egyenleteket differenciálva az átalakulási pontok görbéje mentén (a nyomás természetesen nem változik az átalakuláskor), de független változónak most a hőmérsékletet és a térfogatot választva, azt kapjuk, hogy

$$\Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v + \frac{dV}{dT} \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = 0, \quad (143,11)$$

$$\frac{\Delta C_v}{T} + \frac{dV}{dT} \Delta \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = 0. \quad (143,12)$$

Megjegyezzük, hogy

$$\Delta C_p = T \left(\frac{dP}{dT} \right)^2 \Delta \left(-\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (143,13)$$

$$\Delta C_v = -T \left(\frac{dV}{dT} \right)^2 \Delta \left(-\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T^{-1}, \quad (143,14)$$

ezért a fajhő és a kompresszibilitás ugrásainak előjele azonos. A fajhő ugrásáról mondottak szerint ebből az következik, hogy a kompresszibilitás a nem-szimmetrikusból a szimmetrikus fázisba való átmenet során ugrásszerűen csökken.

Befejezésül még egyszer visszatérünk a szakasz elején felvetett problémára, és megvizsgáljuk a $\Phi(P, T, \eta)$ függvény értelmezésének kérdését.

E függvény formális bevezetése tetszőleges η értékekre általában nem követeli meg, hogy valóban létezzenek olyan állapotok (azaz részleges egyensúlyok), amelyek ezeknek az értékeknek felelnek meg. Hangsúlyozzuk azonban, hogy a másodrendű átalakulás átmeneti pontja közelében ilyen állapotok valóban léteznek. Az átalakulási pont közelében ugyanis Φ minimuma η függvényében egyre laposabbá válik. Ez azt jelenti, hogy egyre gyengébbé válik az a „visszahúzó erő”, amely a testet az egyensúlyi η értéknek megfelelő állapotba igyekszik visszavinni, és így a rendparaméter szerinti egyensúly kialakulásának relaxációs ideje korlátlanul növekedhet (de mindenestre nagy lesz ahhoz az időhöz képest, amely alatt az állandó nyomás kialakul a testben).

Feladat

Határozzuk meg a fajhő és az oldáshő ugrásai közötti kapcsolatot egy oldatban végbemenő másodrendű fázisátalakulás során (I. M. Lifsic, 1950).

Megoldás. Az oldandó anyag egy molekulájára jutó oldáshőt a

$$q = \frac{\partial W}{\partial n} - w'_0$$

összefüggés határozza meg, ahol W az oldat entalpiája, w'_0 pedig a tiszta oldandó anyagnak az egy részecskére jutó entalpiája. Mivel w'_0 nincs kapcsolatban az oldatban lejátszódó fázisátalakulással, ezért q ugrása:

$$\Delta q = \Delta \frac{\partial W}{\partial n} = \Delta \frac{\partial}{\partial n} \left(\Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right) = -T \Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n \partial T}$$

(itt figyelembe vettük, hogy a $\mu' = \partial \Phi / \partial n$ kémiai potenciál folytonos az átmenet során). Másrészt az (entrópia folytonosságát kifejező) $\Delta(\partial \Phi / \partial T) = 0$ egyenletet differenciálva, az átalakulási hőmérséklet –koncentráció függvénygörbe mentén (állandó nyomáson) a

$$\frac{dT_0}{dc} \Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} + N \Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n \partial T} = 0$$

egyenletet kapjuk. Ebből a keresett összefüggés:

$$N \Delta q = \frac{dT_0}{dc} \Delta C_p.$$

Megjegyezzük, hogy e képlet levezetésekor semmit sem tételeztünk fel az oldat koncentrációjának nagyságáról.

144. §. A külső tér hatása a fázisátalakulásra

Vizsgáljuk most meg, hogyan változnak a fázisátalakulás tulajdonságai, ha a testet olyan külső térbe helyezzük, amelynek hatása függ az η paraméter nagyságától. Anélkül, hogy a tér fizikai természetét pontosan meghatároznánk, általános alakban megfogalmazzuk a tér jellegére tett feltevéseket. Összefoglalva, egy ilyen teret úgy írhatunk le, hogy a test Hamilton-operátorához egy

$$\hat{H}_h = -\hat{\eta}hV \quad (144,1)$$

alakú perturbáló operátort adunk, amely a h „térorösségben” és az η mennyiség $\hat{\eta}$ operátorában lineáris; V a test térfogata.¹⁰ Ha a termodinamikai potenciált P , T és h függvényében adjuk meg, akkor η átlagos (egyensúlyi) értékét a

$$V\bar{\eta} = -\frac{\partial\Phi(P, T, h)}{\partial h} \quad (144,2)$$

összefüggés határozza meg [a paraméter szerinti differenciálásra vonatkozó tételnek megfelelően; lásd (11,4), (15,11)].

A Landau-elméletben ennek az összefüggésnek a teljesülését úgy biztosíthatjuk, hogy a (143,5) sorfejtéshez egy $-\eta hV$ alakú tagot adunk:

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0(P, T) + at\eta^2 + B\eta^4 - \eta hV, \quad (144,3)$$

ahol bevezettük a $t = T - T_c(P)$ jelölést.¹¹

Mindenekelőtt megjegyezzük, hogy az η paraméter már tetszőlegesen gyenge erők esetén is az egész hőmérséklettartományban nullától különbözővé válik. Más szóval, az erőtér csökkenti a szimmetrikusabb fázis szimmetriáját, és így a két fázis között megszűnik a különbség. Ennek megfelelően a fázisátalakulás diszkrét pontja is megszűnik, az átmenet „elmosódik”. A fajhő véges ugrása helyett például valamilyen

¹⁰ Így, egy ferromágnes esetén (a paramágneses fázisba történő átalakulás Curie-pontja közelében) az η paraméter (az egységnyi térfogatra jutó) mágneses momentum, a h tér pedig a mágneses tér; egy ferroelektromos anyag esetén az η paraméter a test egységnyi térfogatának elektromos dipólusmomentuma, h pedig az elektromos tér. Más esetekben előfordulhat, hogy a h térnek nincs közvetlen fizikai jelentése, de formális bevezetése segíti a fázisátalakulás tulajdonságainak mélyebb megértését.

¹¹ A Landau-elméletben az $\eta(P, T)$ egyensúlyi érték e sor minimalizálásával határozható meg a $\partial\Phi(P, T, \eta)/\partial\eta = 0$ feltételből. Ekkor természetesen teljesül a (144,2) összefüggés:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial h} = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial h}\right)_\eta + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}\right)_h \frac{\partial\eta}{\partial h} = \left(\frac{\partial\Phi}{\partial h}\right)_\eta = -V\eta.$$

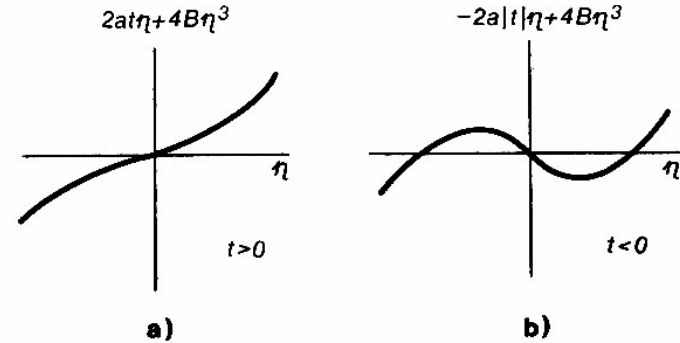
meghatározott hőmérséklettartományra kiterjedő anomália jelenik meg. Ennek a tartománynak a nagyságrendjét az $\eta hV \sim at\eta^2$ feltételből becsülhetjük meg; η -t (143,6)-ból kifejezve azt kapjuk, hogy

$$t \sim h^{2/3} \frac{B^{1/3} V^{2/3}}{a}.$$

Az átalakulás kvantitatív vizsgálatához írjuk fel a $(\partial\Phi/\partial\eta)_{T, h} = 0$ egyensúlyi feltételt:¹²

$$2at\eta + 4B\eta^3 = hV. \quad (144,4)$$

Az η mennyiség h -függésének a jellege T_c -nél magasabb és alacsonyabb hőmérsékleteken különböző. Emlékeztetünk arra, hogy megállapodásunk értelmében $a > 0$, és így a szimmetrikus fázisnak (ahol $\eta = 0$, ha $h = 0$) a $t > 0$ hőmérsékletek felelnek meg ($T > T_c$).

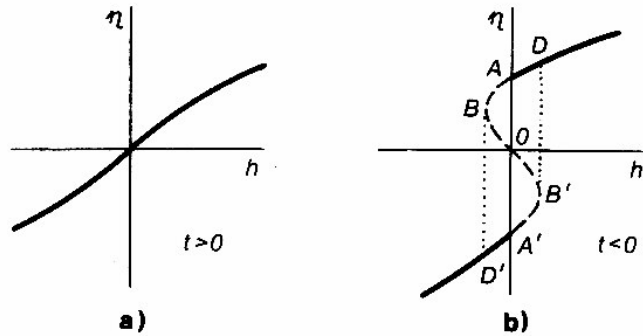


63. ábra

Ha $t > 0$, akkor a (144,4) egyenlet bal oldala η monoton növekvő függvénye (63a ábra). Ezért az egyenletnek h minden adott értékénél mindössze egy (valós) gyöke van, amely $h = 0$ esetén nullává válik. Az $\eta(h)$ függvény egyértékű, és η előjele megegyezik h előjével (64a ábra).

Ha viszont $t < 0$, akkor a (144,4) egyenlet bal oldala η -nak nem monoton függvénye (63b ábra), és ennek eredményeként h értékeinek egy meghatározott tartományában az egyenletnek három valós gyöke van, így az $\eta(h)$ függvény többértékűvé válik,

¹² Az átalakulásokat mindenhol adott nyomáson vizsgáljuk; a differenciálások során a nyomás állandóságát mutató P indexet a rövidség kedvéért elhagyjuk.



64. ábra

ahogy ez a 64b ábrán látható. Ennek a tartománynak a határait nyilvánvalóan a

$$\frac{\partial}{\partial \eta} (2at\eta + 4B\eta^3) = 2at + 12B\eta^2 = 0$$

feltétel határozza meg, ami a $-h_t < h < h_t$ egyenlőtlenségekre vezet, ahol

$$h_t = \left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} \frac{(a|t|)^{3/2}}{VB^{1/2}}. \quad (144,5)$$

Könnyen beláthatjuk azonban, hogy a görbe BB' szakasza, ahol $(\partial\eta/\partial h)_T < 0$, termodinamikailag instabil állapotoknak felel meg. A (144,4) egyenletet h szerint differenciálva ugyanis azt kapjuk, hogy

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial h}\right)_T \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}\right)_{T,h} = V, \quad (144,6)$$

amiből nyilvánvaló, hogy $(\partial^2\Phi/\partial\eta^2)_{T,h} < 0$, ha $(\partial\eta/\partial h)_T < 0$, azaz Φ -nek itt nem minimuma, hanem maximuma van.

Az AB és $A'B'$ szakaszokon a termodinamikai potenciál minimális, de ez a minimum az $A'D'$ és AD szakaszoknak megfelelő minimumoknál magasabban fekszik; erről közvetlen számítással könnyen meggyőződhetünk, de az eredmény már eleve nyilvánvaló: mivel a h tér Φ -ben a $-\eta h V$ tag alakjában jelenik meg, ezért termodinamikailag feltétlenül előnyösebb, ha η és h előjele azonos. Más szóval, az AB és $A'B'$ szakaszok a test metastabil állapotainak felelnek meg. Így tehát az $\eta(h)$ függvény valódi egyensúlyi menetét a $DA A'D'$ folytonos vonal adja meg a 64b ábrán, amelynek minden pontja termodinamikailag stabil állapotoknak felel meg. Ha adott $t < 0$ hő-

mérsékleten az erőter változik, akkor a $h = 0$ ponton történő áthaladáskor elsőrendű fázisátalakulás jön létre: ebben a pontban az ellentétes előjelű $\eta = \pm (a|t|/2B)^{1/2}$ értékeknek megfelelő fázisok egyensúlyban vannak egymással.

Definiáljuk a test szuszceptibilitását a

$$\chi = \left(\frac{\partial\eta}{\partial h}\right)_{T; h \rightarrow 0} \quad (144,7)$$

differenciálhányadosként. A (144,4) egyenlőséget differenciálva azt kapjuk, hogy

$$\frac{\partial\eta}{\partial h} = \frac{V}{2at + 12B\eta^2}.$$

Helyettesítsük be ide ($h \rightarrow 0$ esetén), hogy $\eta^2 = 0$, ha $t > 0$, vagy $\eta^2 = -at/2B$, ha $t < 0$, így azt kapjuk, hogy

$$\chi = \frac{V}{2at}, \quad \text{ha } t > 0; \quad \chi = \frac{V}{-4at}, \quad \text{ha } t < 0. \quad (144,8)$$

Az a tény, hogy a χ szuszceptibilitás $t \rightarrow 0$ esetén végtelenhez tart, természetes, mivel az átalakulási ponthoz közeledve a $\Phi(\eta)$ függvény minimuma egyre laposabbá válik (amit az előző szakasz végén már említettünk); ennek következtében már kis perturbáció is erősen megváltoztatja η egyensúlyi értékét. A

$$h_t \sim \frac{(a|t|)^{3/2}}{VB^{1/2}}$$

mennyiség megadja a térnek azt az értékét, amelynél a tér által indukált $\eta_{\text{ind}} \sim \chi h$ paraméter ugyanolyan nagyságrendűvé válik, mint a spontán (tér nélküli) $\eta_{\text{sp}} \sim (a|t|/B)^{1/2}$ érték. A $h \ll h_t$ erők „gyengék” abban az értelemben, hogy első közelítésben nincsenek hatással a test termodinamikai mennyiségeire. A $h \gg h_t$ tereket viszont „erősnek” mondhatjuk, mert a termodinamikai mennyiségek értékeit első közelítésben a tér határozza meg; ha $t = 0$, akkor nyilvánvalóan minden erőter erős ebben az értelemben.

Az erős terek tartományában a rendparaméter:

$$\eta = \left(\frac{hV}{4B}\right)^{1/3}. \quad (144,9)$$

Könnyen ellenőrizhetjük azt is, hogy ebben a határesetben a C_p fajhő nem függ az erőter nagyságától.

145. §. A szimmetria megváltozása másodrendű fázisátalakulások során

Az előző szakaszokban ismertetett elméletben másodrendű fázisátalakulásokat vizsgáltunk, amelyekben a test szimmetriája meghatározott módon változik meg, eleve feltételezve, hogy ilyen átalakulás lehetséges. Ilyen elmélet alapján azonban nem dönthető el, hogy az adott szimmetriaváltozás egy másodrendű fázisátalakulás során valóban bekövetkezhessen-e. Erre a kérdésre ad választ a most ismertetendő elmélet, amely a feladat más megfogalmazásából indul ki: adott a test szimmetriája magában az átalakulási pontban, és meg kell határozni, hogy milyen szimmetria lehetséges e pont két oldalán.

A meghatározottság kedvéért a kristályrács szerkezetének megváltozásával kapcsolatos fázisátalakulásokról fogunk beszélni, melyek a rácsban levő atomok elhelyezkedésének szimmetriaváltozásával járnak. Legyen $\varrho(x, y, z)$ a (128. §-ban bevezetett) sűrűségfüggvény, amely az atomok különböző helyzeteinek valószínűségeloszlását határozza meg a kristályban. A kristályrács szimmetriája olyan koordináta-transzformációk összessége (csoportja), amelyek a $\varrho(x, y, z)$ függvényt változatlanul hagyják. Ezen természetesen a rács teljes szimmetriáját értjük, amely mind a forgatásokat és tükrözéseket, mind a lehetséges párhuzamos eltolások (transzlációk) végtelen (diszkrét) sorozatát magában foglalja; más szóval, itt a 230 tércsoport egyikéről beszélünk.

Legyen G_0 a kristály szimmetriacsoportja az átalakulási pontban. A csoportelméletből tudjuk, hogy egy tetszőleges $\varrho(x, y, z)$ függvény előállítható valamilyen $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ függvények lineáris kombinációjaként, ahol a φ_i függvények az adott csoport összes transzformációjánál egymásba mennek át. Általános esetben e függvények száma a csoport elemeinek a számával egyenlő, de a kifejtendő ϱ függvény meghatározott szimmetriája esetén a φ_i függvények száma kevesebb is lehet.

Ezt a körülményt figyelembe véve, a kristály $\varrho(x, y, z)$ sűrűségfüggvényét a

$$\varrho = \sum_i \eta_i \varphi_i$$

összeg alakjában írjuk fel, ahol a φ_i függvények a G_0 csoport összes transzformációjánál egymásba transzformálódnak. A csoporttranszformációk mátrixai a G_0 csoport valamilyen ábrázolását állítják elő. A φ_i függvények választása nem egyértelmű; helyettük nyilvánvalóan bármilyen lineáris kombinációjukat is vehetjük. Mint ismeretes, a φ_i függvények mindig választhatók úgy, hogy olyan halmazokra essenek szét, amelyek a lehető legkevesebb függvényt tartalmazzák, és az egyes halmazokat alkotó függvények a G_0 csoport minden transzformációjánál csak egymás között transz-

formálódnak. Ezekben a halmazokban fellépő függvények transzformációinak mátrixai a G_0 csoportnak egy irreducibilis ábrázolását alkotják, maguk a függvények pedig ezeknek az ábrázolásoknak a bázisai. Így tehát

$$\varrho = \sum_n \sum_i \eta_i^{(n)} \varphi_i^{(n)}, \quad (145,1)$$

ahol n az irreducibilis ábrázolás indexe, i pedig az ábrázolás bázisában szereplő függvények indexe. A továbbiakban feltételezzük, hogy a $\varphi_i^{(n)}$ függvények valamilyen meghatározott módon normáltak.

A $\varphi_i^{(n)}$ függvények között mindig van olyan, amelyik önmagában invariáns a G_0 csoport összes transzformációjára (ez a csoport egységábrázolását állítja elő). Más szóval, ez a függvény (amelyet ϱ_0 -val jelölünk) G_0 szimmetriájával rendelkezik. A ϱ függvény fennmaradó részét $\delta\varrho$ -val jelölve:

$$\varrho = \varrho_0 + \delta\varrho, \quad \delta\varrho = \sum_n \sum_i \eta_i^{(n)} \varphi_i^{(n)}, \quad (145,2)$$

ahol az összegezésből most ki kell hagynunk az egységábrázolást (ezt a tényt az összegezés jele mellett vessző fejezi ki). A $\delta\varrho$ függvény szimmetriája alacsonyabb, mint a G_0 csoporté, mivel $\delta\varrho$ invariáns lehet ugyan a csoport néhány transzformációjával szemben, de semmi esetre sem az összessel szemben. Megjegyezzük, hogy a ϱ függvény G szimmetriáját (amely nyilvánvalóan megegyezik $\delta\varrho$ szimmetriájával) már kezdettől fogva G_0 szimmetriájánál alacsonyabbnak tételeztük fel; ellenkező esetben ugyanis a (145,1) összeg csak egy tagból, az egységábrázolást előállító ϱ függvényből állna.¹⁸

Mivel a $\delta\varrho$ fizikai mennyiség valós, és az is marad minden transzformációnál, nyilvánvaló, hogy amikor irreducibilis ábrázolásokról beszélünk, akkor ezeken fizikailag irreducibilis ábrázolásokat kell értenünk, amelyek bázisfüggvényei mindig választhatók valósnak (135. §). Ennek megfelelően ezután mindenütt feltételezzük, hogy a $\varphi_i^{(n)}$ függvények valósak.

Egy (145,2) sűrűségfüggvénnyel leírt kristály Φ termodinamikai potenciálja a hőmérséklet, a nyomás és az $\eta_i^{(n)}$ együtthatók függvénye [és természetesen a $\varphi_i^{(n)}$ függvények konkrét alakjától is függ]. A ténylegesen megvalósuló $\eta_i^{(n)}$ értékeket P és T függvényében az egyensúlyi feltételekből, azaz Φ minimumának feltételeiből határozhatjuk meg. Ezek az értékek határozzák meg a kristály G szimmetriáját is, mivel világos, hogy a (145,2) függvény szimmetriáját (amely ismert transzformációs tulaj-

¹⁸ Mágneses átalakulások esetén a $\varrho(x, y, z)$ sűrűség helyett a testben levő $j(x, y, z)$ áramsűrűséget kellene vizsgálni. A paramágneses fázisban $j = 0$, az átalakulási pont másik oldalán pedig $\delta j = j$ kicsi.

donságú $\varphi_i^{(n)}$ függvényekből épül fel) a $\varphi_i^{(n)}$ függvények lineáris kombinációjában szereplő együtthatók értékei adják meg.

Ahhoz, hogy magában az átalakulási pontban a kristály szimmetriája G_0 legyen, az szükséges, hogy ebben a pontban az összes $\eta_i^{(n)}$ mennyiség nullává váljon, azaz hogy $\delta\rho = 0$, $\rho = \rho_0$ legyen. Mivel a kristály állapotváltozása másodrendű fázisátalakulásnál folytonos, ezért $\delta\rho$ -nak folytonosan, nem pedig ugrással kell nullához tartania az átalakulási pontban. Ez azt jelenti, hogy az $\eta_i^{(n)}$ együtthatók úgy tartanak nullához, hogy az átalakulási pont közelében tetszőlegesen kis értékeket vesznek fel. Ennek megfelelően az átalakulási pont közelében sorba fejthetjük a $\Phi(P, T, \eta_i^{(n)})$ potenciált az $\eta_i^{(n)}$ mennyiségek hatványai szerint.

Mindenekelőtt megjegyezzük, hogy mivel a G_0 csoport transzformációi a $\varphi_i^{(n)}$ függvényeket egymásba viszik át (az egyes irreducibilis ábrázolások bázisain belül), ezért ezeket a transzformációkat úgy tekinthetjük, mintha nem a $\varphi_i^{(n)}$ függvényekre, hanem az $\eta_i^{(n)}$ együtthatókra hatnának (ugyanolyan törvény szerint). Továbbá, mivel a test termodinamikai potenciálja nyilvánvalóan nem függhet a koordináta-rendszer választásától, ezért invariánsnak kell lennie a koordináta-rendszer bármilyen transzformációjára, így többek között a G_0 csoport transzformációira is. Ezért a Φ potenciál $\eta_i^{(n)}$ szerinti sorfejtésének minden tagja csak az $\eta_i^{(n)}$ mennyiségek megfelelő hatványú invariáns kombinációit tartalmazhatja.

A csoport irreducibilis (nem egység-) ábrázolása szerint transzformálódó mennyiségekből lineáris invariánst nem lehet felépíteni; ellenkező esetben az adott ábrázolás az egységábrázolást is tartalmazná, tehát reducibilis lenne. Másodrendű invariáns viszont minden ábrázolásnál csak egy van: az $\eta_i^{(n)}$ mennyiségekből képzett pozitív definit kvadratikusk alak, amely mindig felírható négyzetek összegeként.

Így tehát Φ sorfejtése a

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{\mathbf{n}} A^{(\mathbf{n})} \sum_i \eta_i^{(\mathbf{n})2} \quad (145,3)$$

tagokkal kezdődik, ahol az $A^{(\mathbf{n})}$ együtthatók P és T függvényei.

Magában az átalakulási pontban a kristály szimmetriája G_0 , végül az egyensúlynak az $\eta_i^{(n)} = 0$ értékek felelnek meg. Nyilvánvaló, hogy az összes $\eta_i^{(n)} = 0$ esetben Φ -nek csak akkor lehet minimuma, ha az $A^{(\mathbf{n})}$ együtthatók egyike sem negatív.

Ha az átalakulási pontban minden n -re $A^{(\mathbf{n})} > 0$ volna, akkor ezek a mennyiségek az átalakulási pont közelében is pozitívak lennének, azaz mindvégig $\eta_i^{(n)} = 0$ lenne, és nem történne semmilyen szimmetriaváltozás. Nullától különböző $\eta_i^{(n)}$ értékek megjelenéséhez az szükséges, hogy az egyik $A^{(\mathbf{n})}$ együttható előjelet váltson; magában az átalakulási pontban tehát ez az együttható szükségképpen nulla.¹⁴ (Két $A^{(\mathbf{n})}$ együtt-

¹⁴ Ezt a feltételt pontosabban a következő módon fogalmazhatjuk meg. Az A^* együtthatók természetesen függenek a $\varphi_i^{(n)}$ függvények konkrét alakjától; az együtthatók e függvények kvadra-

ható egyidejű eltűnése csak a P, T sík egy izolált pontjában lehetséges. Ilyen pont több másodrendű fázisátalakulási görbe metszéspontja.)

Így tehát az átalakulási pont egyik oldalán az összes $A^{(\mathbf{n})} > 0$, a másikon pedig az egyik $A^{(\mathbf{n})}$ együttható negatív. Ennek megfelelően az átalakulási pont egyik oldalán az összes $\eta_i^{(n)} = 0$, a másik oldalon viszont nullától különböző $\eta_i^{(n)}$ -ek jelennek meg. Más szóval tehát azt az eredményt kaptuk, hogy az átalakulási pont egyik oldalán a kristály szimmetriája magasabb (G_0), és ez magában az átalakulási pontban is megmarad, a pont másik oldalán pedig a szimmetria csökken, és így a G csoport G_0 részcsoportja.

Az egyik $A^{(\mathbf{n})}$ együttható előjelváltása következtében nullától különböző $\eta_i^{(n)}$ -ek jelennek meg, melyek a megfelelő n -edik ábrázoláshoz tartoznak. Így a G_0 szimmetriájú kristály egy $\rho = \rho_0 + \delta\rho$ sűrűségű kristállyá alakul át, ahol

$$\delta\rho = \sum_i \eta_i^{(n)} \varphi_i^{(n)} \quad (145,4)$$

a G_0 csoport egyetlen irreducibilis ábrázolásához (az egységábrázolást kivéve bármelyikhez) tartozó bázisfüggvények lineáris kombinációja. Ennek megfelelően az ábrázolások n indexét a továbbiakban elhagyjuk, és mindig azt az ábrázolást fogjuk tekinteni, amely a vizsgált átalakuláskor éppen fellép.

Vezessük be az

$$\eta^2 = \sum_i \eta_i^2, \quad \eta_i = \eta \gamma_i \quad (145,5)$$

jelöléseket (úgyhogy $\sum_i \gamma_i^2 = 1$), és Φ sorfejtését írjuk a

$$\Phi = \Phi_0(P, T) + \eta^2 A(P, T) + \eta^3 \sum_{\alpha} C_{\alpha}(P, T) f_{\alpha}^{(3)}(\gamma_i) + \eta^4 \sum_{\alpha} B_{\alpha}(P, T) f_{\alpha}^{(4)}(\gamma_i) + \dots \quad (145,6)$$

tikus funkcionáljai, amelyek P -től és T -től mint paramétereiktől függenek. Az átalakulási pont egyik oldalán ezek az $A^{(\mathbf{n})}(\varphi_i^{(n)}; P, T)$ funkcionálok pozitív definit alakok. Az átalakulási pont az a pont, amelyben (P vagy T fokozatos változása esetén) az $A^{(\mathbf{n})}$ együtthatók egyike nullává válik:

$$A^{(\mathbf{n})}(\varphi_i^{(n)}; P, T) \cong 0.$$

Ennek a nullához tartásnak a $\varphi_i^{(n)}$ függvények teljesen meghatározott rendszere felel meg, amelyet elvben a megfelelő variációs feladat megoldása útján meghatározhatunk. Ezek lesznek azok a $\varphi_i^{(n)}$ függvények, amelyek meghatározzák az átalakulási pontban keletkező $\delta\rho$ megváltozást. Ezeket $A^{(\mathbf{n})}(\varphi_i^{(n)}; P, T)$ -be helyettesítve, már egyszerűen kapjuk meg azt az $A^{(\mathbf{n})}(P, T)$ függvényt, amely az átalakulási pontban kielégíti az $A^{(\mathbf{n})}(P, T) = 0$ feltételt. Ezután a $\varphi_i^{(n)}$ függvényeket már adottnak tekinthetjük, amit a továbbiakban mindenhol fel is tételezünk (a $\varphi_i^{(n)}$ függvények P - és T -függésének a figyelembevétele magasabb rendű korrekciós tagokra vezetne, mint amilyeneket itt vizsgálunk).

alakba, ahol $f_\alpha^{(3)}, f_\alpha^{(4)}, \dots$ a γ_i mennyiségekből képezett harmad-, negyed- stb. rendű invariánsok; az α szerinti összegekben annyi tag van, ahány megfelelő rendű független invariáns képezhető a γ_i -kből. A termodinamikai potenciál fenti sorfejtésében az A együtthatónak el kell tűnnie az átalakulási pontban. Ahhoz, hogy maga az átalakulási pont stabil állapot legyen (azaz hogy Φ -nek minimuma legyen ebben a pontban, ha $\eta_i = 0$), szükséges, hogy a harmadrendű tag nulla, a negyedrendű pedig pozitív definit legyen. Ahogy a 143. §-ban már megmutattuk, csak akkor jöhet létre másodrendű fázisátalakulási görbe (a P, T síkban), ha Φ sorfejtésében a harmadrendű tagok azonosan eltűnnek. Ezt a feltételt most úgy fogalmazhatjuk meg, hogy a G_0 csoport adott irreducibilis ábrázolása szerint transzformálódó η_i mennyiségekből nem lehet harmadrendű invariánsokat képezni.¹⁵

Feltéve, hogy ez a feltétel teljesül, írjuk fel a sorfejtést a negyedrendű tagokig bezárólag:

$$\Phi = \Phi_0 + A(P, T)\eta^2 + \eta^4 \sum_{\alpha} B_{\alpha}(P, T)f_{\alpha}^{(4)}(\gamma_i). \quad (145,7)$$

Mivel a másodrendű tag γ_i -ket nem tartalmaz, ezért ezeket a mennyiségeket egyszerűen a negyedrendű tagok, azaz (145,7)-ben szereplő η^4 együtthatójának minimumfeltételéből határozhatjuk meg.¹⁶ Ezen együttható minimális értékét egyszerűen $B(P, T)$ -vel jelölve (a fent mondottak szerint ennek pozitívnak kell lennie), Φ (143,3) alakú sorfejtését kapjuk vissza. Az η mennyiséget úgy kapjuk meg, mint a 143. §-ban: a Φ potenciált minimalizáljuk η szerint. A γ_i mennyiségek így kiszámított értékei meghatározzák a

$$\delta\varrho = \eta \sum_i \gamma_i \varphi_i \quad (145,8)$$

függvény szimmetriáját, azaz annak a kristálynak a G szimmetriáját, amely a másodrendű fázisátalakulásakor a G_0 szimmetriájú kristályból keletkezik.¹⁷

¹⁵ A reprezentációelmélet nyelvén ez azt jelenti, hogy az adott Γ ábrázolás úgynevezett $[I^3]$ szimmetrikus köbe nem tartalmazhatja az egységábrázolást. A tércsoportok irreducibilis ábrázolásainál nem lehet egynél több harmadrendű invariáns [ennek az állításnak a bizonyítását lásd *M. Sz. Sur.*, ZSETF 51, 1260 (1966)]. Két ábrázolás egy fizikailag irreducibilis ábrázolássá való egyesítésekor viszont két harmadrendű invariáns lehetséges.

¹⁶ Előfordulhat, hogy mindössze egyetlen negyedrendű invariáns van: $(\sum \eta_i^2)^2 = \eta^4$. Ilyen esetben a negyedrendű tag nem függ a γ_i mennyiségektől, és az utóbbiak meghatározásához a magasabbrendű γ_i -függő tagokhoz kell fordulnunk. A magasabb rendű tagok figyelembevétele azokban az esetekben is szükséges lehet, amikor a γ_i -függő negyedrendű tagok minimalizálása esetén ezek a tagok nullává válnak.

¹⁷ A 143. §-ban egy adott szimmetriaváltozással járó átalakulást vizsgáltunk. Az itt bevezetett fogalmak segítségével ezt úgy fejezhetjük ki, hogy előre feltételeztük: a γ_i mennyiségek értéke (és így a $\delta\varrho$ függvény szimmetriája) adott. A feladat ilyen megfogalmazásakor a harmadrendű tagok hiánya [a (143,3) sorfejtésben] önmagában nem biztosíthatja a másodrendű fázisátalakulási pontok görbéjé-

Ebben az elméletben az η_i mennyiségek halmaza a rendparaméter, amely a nem-szimmetrikus fázisnak a szimmetrikustól való eltérését írja le. Látjuk, hogy általános esetben ez a paraméter többkomponensű, és a $\gamma_i = \eta_i/\eta$ hányadosok a nem-szimmetrikus fázis szimmetriáját határozzák meg, a közös η szorzó pedig az eltérés mértékét adja meg egy adott szimmetria esetén.

A kapott feltételek azonban önmagukban még nem elegendők ahhoz, hogy egy másodrendű fázisátalakulás valóban létrejöhessen. Még egy lényeges feltétel adódik, ha a tércsoportok ábrázolásainak osztályozásával kapcsolatos tulajdonságokat vizsgáljuk (melyektől mindeddig szándékosan eltekintettünk).¹⁸ A 134. §-ban láttuk, hogy ezeket az ábrázolásokat nemcsak egy diszkrét mennyiség (mondjuk a kis ábrázolás indexe) szerint osztályozhatjuk, hanem a folytonos értékeket felvevő k paraméter értékei szerint is. Ezért a (145,3) sorfejtésben az $A^{(n)}$ együtthatók nemcsak a diszkrét n indextől, hanem a folytonos k változótól is függenek.

Tegyük fel: a fázisátalakulás azzal kapcsolatos, hogy egy meghatározott n indexű és meghatározott $k = k_0$ értékű $A^{(n)}(k)$ együttható eltűnik (P és T függvényében). Ahhoz azonban, hogy az átalakulás valóban végbemehessen, az szükséges, hogy $A^{(n)}$ -nek k függvényében a $k = k_0$ értéknél (és ezáltal k_0 csillagának minden vektoránál) minimuma legyen. Ez azt jelenti, hogy az $A^{(n)}(k)$ mennyiség k_0 körüli, $k - k_0$ hatványai szerinti sorfejtése nem tartalmazhat lineáris tagokat. Ellenkező esetben valamelyik $A^{(n)}(k)$ együttható feltétlenül korábban válna nullává, mint $A^{(n)}(k_0)$, és a vizsgált típusú átmenet nem jöhetne létre. E feltétel célszerű megfogalmazását a következő meggondolásokból kiindulva kaphatjuk meg.

A k_0 érték meghatározza a φ_i függvények eltolási szimmetriáját, és ezáltal a (145,8) $\delta\varrho$ függvényét is, azaz meghatározza az új fázis rácsának periodicitását. Ennek a szerkezetnek stabilnak kell lennie a k_0 -hoz közeli k értékeknek megfelelő szerkezetekhez képest. De a $k = k_0 + \kappa$ vektornak megfelelő szerkezet (ahol κ kis mennyiség) a $k = k_0$ értéknek megfelelő szerkezettől csak az utóbbi periodicitásának térbeli „modulációjában” különbözik, azaz a rács periódusaihoz, vagyis a cellák méreteihez képest nagy ($\sim 1/\kappa$) távolságoknál inhomogenitás jelenik meg. Ezt az inhomogenitást makroszkopikusan írhatjuk le, ha az η_i rendparamétereket a koordináták lassan változó függvényeinek tekintjük (ellentétben a φ_i függvényekkel, amelyek az atomok közötti

nek létezését, mivel ez nem zárja ki a harmadrendű tagok megjelenésének lehetőségét a több γ_i szerinti közös sorfejtésben (ha az adott irreducibilis ábrázolás nem egydimenziós). Például, ha három γ_i mennyiségünk van, és a $\gamma_1\gamma_2\gamma_3$ szorzat invariáns, akkor Φ sorfejtése tartalmaz harmadrendű tagot, viszont a $\delta\varrho$ függvény szimmetriájának meghatározásakor (amikor megköveteljük, hogy a γ_i -k közül egy vagy kettő nulla legyen) ez a tag nullává válik.

¹⁸ A szakasz további részében ismertetett eredmények és példák *E. M. Lifszictől* származnak (1941).

távolságnak megfelelő hullámhosszal oszcillálnak). Így tehát arra a feltételre jutotunk, hogy a kristály állapotának stabilnak kell lennie a makroszkopikus homogenitását megzavaró hatásokkal szemben.¹⁹

A térben változó η_i mennyiségek esetében a kristály termodinamikai potenciáljának a sűrűsége nemcsak az η_i mennyiségektől, hanem ezek koordináták szerinti deriváltjaitól is függ (első közelítésben az elsőrendű deriváltaktól). Ennek megfelelően az átalakulási pont közelében (az egységnyi térfogatra vonatkozó) Φ potenciált mind az η_i -k, mind ezek $\nabla\eta_i$ gradiensei szerint sorba kell fejteni. Ahhoz, hogy (az egész kristály) termodinamikai potenciálja állandó η_i -k mellett minimális legyen, szükséges, hogy ebben a sorfejtésben a gradiensekben elsőrendű tagok azonosan eltűnjenek (a deriváltakban kvadratikus tagoknak viszont pozitív definiteknek kell lenniük; ez a feltétel azonban az η_i mennyiségekre semmilyen korlátozást nem jelent, mivel ilyen kvadratikus alak az irreducibilis ábrázolások bármelyike szerint transzformálódó η_i esetén létezik).

A deriváltakban lineáris tagok közül bennünket csak azok érdekelnek, amelyek egyszerűen a $\partial\eta_i/\partial x$, ... differenciálhányadosokkal arányosak, valamint azok, amelyek $\eta_i\partial\eta_k/\partial x$, ... szorzatokat tartalmaznak. A magasabb rendű tagok nyilvánvalóan elhanyagolhatók. Az egész kristály termodinamikai potenciáljának, azaz a teljes térfogatra vett $\int\Phi dV$ integrálnak kell minimálisnak lennie. De az integrálásakor a Φ -ben fellépő teljes deriváltak állandókat adnak, amelyek az integrál minimumának meghatározása szempontjából lényegtelenek. Ezért Φ -ben elhagyhatjuk az η_i deriváltjaival arányos tagokat. Az $\eta_i\partial\eta_k/\partial x$, ... szorzatokat tartalmazó tagokból pedig az összes

$$\eta_k \frac{\partial\eta_i}{\partial x} + \eta_i \frac{\partial\eta_k}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \eta_i\eta_k, \dots$$

szimmetrikus kombinációt elhagyhatjuk, elegendő az

$$\eta_k \frac{\partial\eta_i}{\partial x} - \eta_i \frac{\partial\eta_k}{\partial x}, \dots \quad (145,9)$$

antiszimmetrikus részeket megtartani.

¹⁹ Hangsúlyozzuk azonban, hogy az ismertetett megfontolások magukban foglalják azt a feltételezést, hogy olyan átalakulásokról beszélünk, amelyek során a kevésbé szimmetrikus fázis szimmetriája nem változik az átalakulási pontok görbéje mentén, azaz k_0 értéke nem függ a hőmérséklettől. Az ilyen típusú fázisátalakulásokon kívül (amelyekre a szakasz további részében mondottak vonatkoznak) lehetnek olyan átalakulások is, amelyeknél k_0 függ a hőmérséklettől, és így a kevésbé szimmetrikus fázis periodicitása változik az átalakulási pontok görbéje mentén. Ezeket az átalakulásokat ennek a könyvsorozatnak egy másik kötetében (a VIII.-ban), a mágneses fázisátalakulásokkal kapcsolatosan vizsgáljuk.

A Φ potenciál sorfejtésében csak a (145,9) mennyiségek invariáns lineáris kombinációi léphetnek fel. Ezért a fázisátalakulás akkor lehetséges, ha a rendszerben nincsenek ilyen invariánsok.

A $\nabla\eta_i$ gradiensek komponensei úgy transzformálódnak, mint az η_i mennyiségek és a vektorkomponensek szorzatai. Ezért a (145,9) különbségek úgy transzformálódnak, mint a vektorkomponensek és az η_i mennyiségek antiszimmetrizált szorzatainak a szorzatai. Tehát az a feltétel, hogy a (145,9) mennyiségekből ne lehessen lineáris skálárt képezni, ekvivalens azzal, hogy a

$$\chi_{ik} = \varphi_i\varphi'_k - \varphi_k\varphi'_i \quad (145,10)$$

antiszimmetrikus szorzatokból nem lehet vektorkomponensként transzformálódó kombinációt képezni (itt φ_i és φ'_i egy adott irreducibilis ábrázolás ugyanazon bázisfüggvénye, két különböző x, y, z és x', y', z' pontban véve; ezáltal elkerüljük azt, hogy a különbség azonosan nulla legyen).²⁰ Egy adott ábrázolás bázisfüggvényeit a $k\alpha$ indexekkel jelölve (úgy, mint a 134. §-ban), a (145,10) különbséget a

$$\chi_{k\alpha, k'\beta} = \varphi_{k\alpha}\varphi'_{k'\beta} - \varphi'_{k\alpha}\varphi_{k'\beta} \quad (145,11)$$

alakba írhatjuk, ahol \mathbf{k}, \mathbf{k}' , ... ugyanannak a csillagnak a vektorai.

Legyen a \mathbf{k} vektor teljesen általános helyzetű, és semmilyen szimmetriával ne rendelkezze. A \mathbf{k} vektor csillaga — a csoport forgatási elemei számának megfelelően — n számú vektort tartalmaz (vagy $2n$ számút, ha a tércsoport maga nem tartalmaz inverziót), és mindegyik \mathbf{k} mellett a tőle különböző $-\mathbf{k}$ vektor is fellép. A megfelelő irreducibilis ábrázolás ugyanennyi $\varphi_{\mathbf{k}}$ függvénnyel állítható elő (minden \mathbf{k} -hoz egy tartozik, és ezért az α indexet elhagyjuk). A

$$\chi_{\mathbf{k}, -\mathbf{k}} = \varphi_{\mathbf{k}}\varphi'_{-\mathbf{k}} - \varphi'_{\mathbf{k}}\varphi_{-\mathbf{k}} \quad (145,12)$$

mennyiségek az eltolásokra invariánsak. A forgatási elemek hatására ez az n (vagy $2n$) mennyiség egymásba transzformálódik, és így a megfelelő pontcsoportnak (kristályosztálynak) egy, a csoport rendjével egyenlő dimenziójú ábrázolását állítják elő. Egy ilyen (úgynevezett reguláris) ábrázolás azonban a csoport összes irreducibilis ábrázolását tartalmazza, közöttük azokat is, amelyek szerint a vektorkomponensek transzformálódnak.

²⁰ A reprezentációelmélet nyelvén ez azt jelenti, hogy az adott Γ ábrázolás $\{\Gamma^2\}$ antiszimmetrikus négyzete nem tartalmazhat olyan irreducibilis ábrázolásokat, amelyek szerint egy vektor komponensei transzformálódnak.

Hasonló megfontolásokkal bebizonyíthatjuk, hogy a $\chi_{k\alpha, -k\beta}$ mennyiségekből olyan esetekben is előállíthatunk vektort, amikor a \mathbf{k} vektor csoportja egy tengelyt és a rajta átmenő szimmetriasíkot foglalja magában.

Ezek a megfontolások azonban nem alkalmazhatók akkor, ha a \mathbf{k} vektor csoportja egymást metsző tengelyeket vagy szimmetriasíkokat, vagy inverziót tartalmaz (az ilyen csoportokról azt mondjuk, hogy centrális pontjuk van). Ezekben az esetekben külön-külön meg kell vizsgálni, lehet-e a (145,11) mennyiségekből vektort előállítani. Biztosan nem lehet előállítani ilyen vektort például akkor, ha \mathbf{k} csoportja inverziót tartalmaz (azaz \mathbf{k} és $-\mathbf{k}$ ekvivalens), és a csillagban minden \mathbf{k} -nak csak egy $\varphi_{\mathbf{k}}$ függvény felel meg: ebben az esetben nincsenek olyan $\chi_{\mathbf{k}\alpha}$ mennyiségek, amelyek az eltolásokkal szemben invariánsak lennének, ami a vektorkomponenseknél feltétlenül szükséges.

Így tehát a megfogalmazott feltétel nagyon erősen korlátozza a lehetséges szimmetriaváltozásokat másodrendű fázisátalakulások esetén. A G_0 csoport végtelen sok különböző irreducibilis ábrázolása közül csak az a néhány jöhet számításba, amelyekre a \mathbf{k} vektor csoportjának centrális pontja van.

Ilyen szimmetriájuk természetesen csak azoknak a \mathbf{k} vektoroknak lehet, amelyek meghatározott, speciális helyzetűek a reciprokrácsban; összetevőik ekkor a reciprokrács alapvektorainak meghatározott $(1/2, 1/3, 1/4)$ részeivel egyenlők. Így tehát másodrendű fázisátalakulás során a kristály eltolási szimmetriájának (azaz Bravais-rácsának) a megváltozása csak olyan lehet, hogy egyik vagy másik alapvektor valamilyen kis egész számszorosára növekszik. Az elvégzett vizsgálatok szerint az esetek többségében a Bravais-rács lehetséges megváltozása az alapvektorok megkettőződésében áll. Ezenkívül a tércentrált (rombos, tetragonális, köbös) és a köbös lapcentrált rácsokban olyan változások is lehetségesek, amelyeknél némelyik alapvektor a négy-szeresére, a hexagonális rácsban pedig a háromszorosára növekszik. Az elemi cella térfogata ekkor 2-, 4-, 8-szorosára nőhet; a lapcentrált köbös rács esetében is előfordulhat, hogy ez a növekedés 16-szoros, ill. 32-szeres, a hexagonálisban pedig 3-szoros vagy 6-szoros.

Természetesen a Bravais-rács megváltozása nélkül is lehetnek átalakulások (ezeknek a $\mathbf{k} = 0$ értékhez tartozó irreducibilis ábrázolások felelnek meg). A szimmetriaváltozás ekkor abban áll, hogy a forgatási elemek száma csökken, azaz a kristályosztály megváltozik.

Megemlítjük a következő általános tételt: másodrendű fázisátalakulás minden olyan szerkezetváltozás esetén megvalósulhat, amely a szimmetriatranszformációk számának felére csökkenésével jár (ez a változás vagy úgy jöhet létre, hogy az elemi cella kétszeresére növekszik, vagy úgy, hogy a forgatások és tükrözések száma a felére csökken változatlan elemi cellánál). A bizonyítás azon alapszik, hogy ha a G_0 csoportnak van olyan G részcsoportja, amelynek rendje G_0 rendjének a fele, akkor G_0 irreducibilis ábrázolásai között mindig van olyan egydimenziós ábrázolás, amelyet

előállító függvény a G részcsoport összes transzformációval szemben invariáns, a G_0 csoport többi transzformációjánál pedig előjelet vált. Világos, hogy ilyen esetben a páratlan rendű invariánsok hiányoznak, (145,11) típusú mennyiségeket pedig egyetlen függvényből egyáltalán nem lehet előállítani.

Nyilvánvalóan igaz a következő tétel is: másodrendű fázisátalakulás nem valósulhat meg olyan szerkezetváltozásoknál, amelyek a szimmetriatranszformációk számának háromszoros csökkenésével járnak (mivel Φ sorfejtésében ekkor harmadrendű tagok jelennek meg).

Végül az ismertetett általános elmélet konkrét alkalmazásainak szemléltetésére, vizsgáljuk meg a rendeződés kialakulását olyan ötvözetekben, amelyeknek rendezetlen állapotban köbös tércentrált rácsuk van, a csúcokban és a köbös cellák középpontjaiban elhelyezkedő atomokkal (mint a 61b ábrán).²¹ Feladatunk a rendeződés lehetséges típusainak (vagy ahogy a kristálytanban nevezik, a *szuperszerkezeteknek*) a meghatározása, amelyek másodrendű fázisátalakuláskor egy ilyen rácsban kialakulhatnak.

Egy tércentrált köbös rács reciprokrácsa lapcentrált köbös. Hosszúságegységnek válasszuk az eredeti rács köbös cellájának élet. Ekkor a reciprokrács köbös cellájának élhosszúsága $2 \cdot 2\pi$. Ebben a rácsban a következő \mathbf{k} vektoroknak van centrális ponttal rendelkező szimmetriacsoportja:

$$\begin{aligned} a) & (0, 0, 0) \rightarrow O_h, \\ b) & (1/2, 1/2, 1/2) \rightarrow O_h, \\ c) & (1/4, 1/4, 1/4), (-1/4, -1/4, -1/4) \rightarrow T_d, \\ d) & (0, 1/4, 1/4), (1/4, 0, 1/4), (1/4, 1/4, 0), \\ & (0, 1/4, -1/4), (-1/4, 0, 1/4), (1/4, -1/4, 0) \rightarrow D_{2h}. \end{aligned} \quad (145,13)$$

Itt a \mathbf{k} vektor komponenseit adtuk meg a reciprokrács köbös cellájának élei (az x, y, z tengelyek) mentén, ezeknek az éleknek a hosszúságában mérve; ahhoz, hogy a \mathbf{k} vektorokat a fent választott egységekben kapjuk meg, ezeket a számokat $2 \cdot 2\pi = 4\pi$ -vel meg kell szorozni. Csak a nemekvivalens vektorokat soroltuk fel (145,13)-ban, azaz mindegyik \mathbf{k} csillagának a vektorait.

A további vizsgálat nagymértékben egyszerűsödik annak következtében, hogy a felvetett kérdés megoldásához nem kell az összes kis ábrázolást megvizsgálnunk. Ez azért van így, mert bennünket csak azok a lehetséges szimmetriaváltozások érdekelnek, amelyek szuperszerkezetek keletkezésével járnak, vagyis azok, amelyeknél az atomok helyzetének a rácsban meglévő rácpontok szerinti rendeződése a rácpontok egymáshoz viszonyított elmozdulása nélkül megy végbe. Az adott esetben a rendezet-

²¹ Az ilyen rács a szimmetria O_h^2 tércsoportéhoz tartozik.

len rács elemi cellája mindössze egy atomot tartalmaz. Ezért egy szuperszerkezet megjelenése csak azzal járhat, hogy a különböző cellákban nemekvivalens rácsponatok alakulnak ki. Ez azt jelenti, hogy a $\delta\rho$ sűrűség-eloszlásfüggvény megváltozásának invariánsnak kell lennie \mathbf{k} csoportjának összes forgatási transzformációjával szemben (egyidejű eltolások nélkül). Más szóval, a kis ábrázolásokból elegendő csak az egység-ábrázolásokat vizsgálni. Ennek megfelelően a (134,3) bázisfüggvényekben u_x helyére 1-et írhatunk.

Vizsgáljuk most meg egymás után a (145,13)-ban felsorolt \mathbf{k} -csillagokat.

a) A $\mathbf{k} = 0$ függvénynek teljes eltolás-invarianciája van. Más szóval, ebben az esetben az elemi cella nem változik, és mivel minden cella csak egy atomot tartalmaz, ezért egyáltalán nem lehet semmilyen szimmetriaváltozás.

b) Ennek a \mathbf{k} -nak az $\exp 2\pi i(x+y+z)$ függvény felel meg. A \mathbf{k} csoport O_h szimmetriájú lineáris kombinációja [az $\exp 2\pi i(x+y+z)$ függvénynek és az ebből az összes forgatás és tükrözés alkalmazásával kapott függvényeknek a lineáris kombinációja]:

$$\varphi = \cos 2\pi x \cos 2\pi y \cos 2\pi z. \quad (145,14)$$

A keletkező fázis szimmetriája megegyezik a $\rho = \rho_0 + \delta\rho$, $\delta\rho = \eta\varphi$ sűrűségfüggvény szimmetriájával.²² A φ függvény invariáns az O_h osztály minden transzformációjával és a köbös cella bármelyik éle mentén elvégzett eltolásokkal szemben, a cella test-átlója felezőpontjának megfelelő $(1/2, 1/2, 1/2)$ eltolással szemben azonban nem invariáns. Ezért a rendezett fázisnak egyszerű köbös Bravais-rácsa van két nemekvivalens rácsponttal az elemi cellában [a (000) és $(1/2, 1/2, 1/2)$ pontok], amelyeket különböző atomok foglalnak el. Az ilyen típusú ötvözetek közül az AB összetételűeknek teljesen rendezettek (mint például a 142. §-ban említett CuZn ötvözet).

c) Ezeknek a \mathbf{k} vektoroknak megfelelő, T_d szimmetriájú függvények:

$$\varphi_1 = \cos \pi x \cos \pi y \cos \pi z, \quad \varphi_2 = \sin \pi x \sin \pi y \sin \pi z. \quad (145,15)$$

Ezekből két negyedrendű invariáns képezhető: $(\varphi_1^2 + \varphi_2^2)^2$ és $(\varphi_1^4 + \varphi_2^4)$. Ezért Φ (145,7) sorfejtésének alakja:

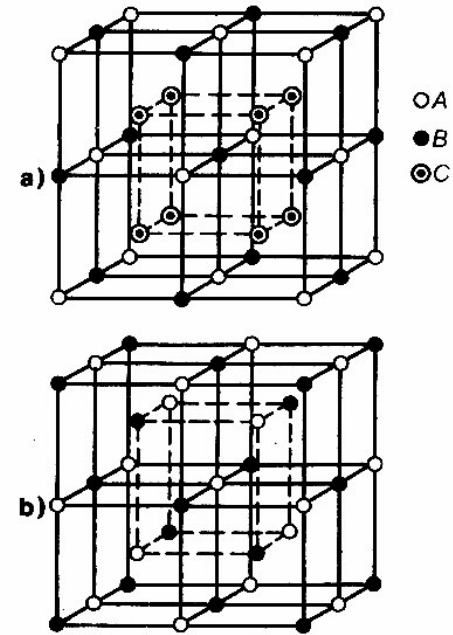
$$\Phi = \Phi_0 + A\eta^2 + B_1\eta^4 + B_2\eta^4(\gamma_1^4 + \gamma_2^4). \quad (145,16)$$

Itt két esetet kell megkülönböztetni. Legyen $B_2 < 0$; ekkor Φ -nek mint γ_1 és γ_2 függvényének a $\gamma_1^2 + \gamma_2^2 = 1$ feltétel mellett minimuma van a $\gamma_1 = 1, \gamma_2 = 0$ értékeknél. A $\delta\rho = \eta\varphi_1$ függvény O_h szimmetriájú (lapcentrált Bravais-rácscsal, amely köbös cellájának a térfogata az eredeti rács köbös cellája térfogatának nyolcszorosa). Az elemi cella négy atomot tartalmaz (a köbös cella pedig 16 atomot). Az ekvivalens rácspon-

tokba egyforma atomokat téve, azt kapjuk, hogy ez a szuperszerkezet háromkomponensű ABC_2 összetételű ötvözetnek felel meg, amelyben az atomok a következő helyeken vannak:

$$4A (0\ 0\ 0), \quad (0\ 1/2\ 1/2; \text{C}), \quad 4B (1/2\ 1/2\ 1/2), \quad (0\ 0\ 1/2; \text{C}), \\ 8C (1/4\ 1/4\ 1/4), \quad (3/4\ 3/4\ 3/4), \quad (1/4\ 3/4\ 3/4; \text{C}), \quad (1/4\ 1/4\ 3/4; \text{C})$$

(az atomok koordinátáit itt az új köbös cella élhosszúság-egységeiben adtuk meg, amely az eredeti cella élhosszúságainak kétszerese; lásd a 65a ábrát; a C jel ciklikus permutálást jelent). Ha a B és C atomok azonosak, akkor egy AB_3 összetételű rendezett rácsot kapunk.



65. ábra

Most legyen $B_2 > 0$. Ekkor Φ -nek minimuma van a $\gamma_1^2 = \gamma_2^2 = 1/2$ értéknél, és így $\delta\rho = \eta(\varphi_1 + \varphi_2)/\sqrt{2}$ [vagy $\delta\rho = \eta(\varphi_1 - \varphi_2)/\sqrt{2}$, ami ugyanarra az eredményre vezet].²³ Ez a függvény az O_h osztály szimmetriájával rendelkezik ugyanolyan lap-

²³ Az a tény, hogy γ_1 -re és γ_2 -re a két esetben egyszerűen számokat kaptunk, annak az eredménye, hogy Φ -ben csak egy (γ_1, γ_2 -függő) tag lép fel. Több különböző negyedrendű invariánsnál a Φ -t minimalizáló γ_i sorozatok között P -, T -függők is lehetnének.

²² Ez természetesen nem jelenti azt, hogy egy valódi kristályban a $\delta\rho$ változást éppen a felírt (145,14) függvény adja meg. A (145,14) kifejezésben csak annak szimmetriája lényeges.

centrált Bravais-rácsal, mint az előző esetben, de csak kétféle ekvivalens rácshellyel, amelyeket kétfajta atom (A és B) foglalhat el:

$$\begin{aligned} & 8A (0\ 0\ 0), (1/4\ 1/4\ 1/4), \\ & (1/4\ 3/4\ 3/4; \zeta), (0\ 1/2\ 1/2; \zeta), \\ & 8B (1/2\ 1/2\ 1/2), (3/4\ 3/4\ 3/4), \\ & (1/4\ 1/4\ 3/4; \zeta), (0\ 0\ 1/2; \zeta) \end{aligned}$$

(65b ábra).

d) Ezeknek a \mathbf{k} vektoroknak a következő függvények felelnek meg a kívánt D_{2h} szimmetriával:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \cos \pi(y-z), & \varphi_3 &= \cos \pi(x-y), & \varphi_5 &= \cos \pi(x-z), \\ \varphi_2 &= \cos \pi(y+z), & \varphi_4 &= \cos \pi(x+y), & \varphi_6 &= \cos \pi(x+z). \end{aligned}$$

Ezekből egy harmadrendű és négy negyedrendű invariáns képezhető, így a (145,6) sorfejtés a következő alakot ölti:

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_0 + A\eta^2 + C\eta^3(\gamma_1\gamma_3\gamma_5 + \gamma_2\gamma_3\gamma_6 + \gamma_1\gamma_4\gamma_6 + \gamma_2\gamma_4\gamma_5) + B_1\eta^4 + \\ &+ B_2\eta^4(\gamma_1^4 + \gamma_2^4 + \gamma_3^4 + \gamma_4^4 + \gamma_5^4 + \gamma_6^4) + B_3\eta^4(\gamma_1^2\gamma_2^2 + \gamma_3^2\gamma_4^2 + \gamma_5^2\gamma_6^2) + \\ &+ B_4\eta^4(\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4 + \gamma_3\gamma_4\gamma_5\gamma_6 + \gamma_1\gamma_2\gamma_5\gamma_6). \end{aligned}$$

A köbös tagok megjelenése következtében ebben az esetben másodrendű fázisátalakulás nem lehetséges. Annak megállapítására, hogy egy folytonos átalakulás izolált pontjai létezhetnek-e, valamint e pontok tulajdonságainak tanulmányozásához (l. 150. §) meg kellene vizsgálni a Φ függvény viselkedését a minimuma közelében; erre azonban most nem térünk ki.

A mutatott példából láthatjuk, hogy a másodrendű fázisátalakulások lehetősége szempontjából a termodinamikai elmélet milyen szigorú megszorításokat jelent; így az adott esetben másodrendű fázisátalakulás csak háromféle szuperszerkezet kialakulásánál létezhet.

Felhívjuk még a figyelmet a következő tényre. A c) esetben $B_2 < 0$; a $\delta\varrho = \eta\varphi_1$ sűrűségfüggvény tényleges változása a (145,16) termodinamikai potenciálban szereplő γ_1 és γ_2 paraméterek közül csak az egyikkel kapcsolatos. Ez az ismert elmélet egyik fontos jellemvonását mutatja: a rács valamilyen konkrét megváltozásának vizsgálatánál egy másodrendű fázisátalakulás esetén előfordulhat, hogy más „virtuálisan lehetséges” változásokat is figyelembe kell venni.

146. §. A rendparaméter fluktuációi

Már többször hangsúlyoztuk, hogy másodrendű fázisátalakulásnál maga az átalakulási pont valójában a test termodinamikai függvényeinek szinguláris pontja. Ennek a szingularitásnak a fizikai természete abban áll, hogy a rendparaméter fluktuációi anomálishan megnőnek. Ez utóbbi viszont azzal kapcsolatos, hogy az átalakulási pont közelében a termodinamikai potenciál minimuma nagyon „lapos”. Könnyen meghatározhatjuk ennek a növekedésnek a törvényét (a Landau-elmélet keretein belül). A számítás során feltételezzük, hogy az átalakuláskor bekövetkező szimmetriaváltozás leírható egyetlen η paraméterrel.

Egy rendszernek az egyensúlyi állapotából való kimozdításához szükséges minimális munka a nyomás és a hőmérséklet adott, állandó értékénél a rendszer termodinamikai potenciáljának $\Delta\Phi_t$ megváltozásával egyenlő.²⁴ Ezért állandó P és T mellett a fluktuáció valószínűsége:

$$w \propto \exp(-\Delta\Phi_t/T). \quad (146,1)$$

Ebben a szakaszban az η paraméter egyensúlyi értékét $\bar{\eta}$ -sal jelöljük. Az egyensúlytól való kis eltéréseknél

$$\Delta\Phi_t = \frac{1}{2}(\eta - \bar{\eta})^2 \left(\frac{\partial^2 \Phi_t}{\partial \eta^2} \right)_{P, T}$$

A $\partial^2 \Phi_t / \partial \eta^2$ deriváltat kifejezzük (144,6) segítségével az anyag szuszceptibilitásával gyenge térben, a (144,7) definíciónak megfelelően. Ekkor a fluktuáció valószínűsége (a T_c átalakulási ponthoz közeli hőmérsékleten) a

$$w \propto \exp \left[-\frac{(\eta - \bar{\eta})^2 V}{2\chi T_c} \right]$$

alakba írható. Ebből a fluktuáció négyzetének átlaga:²⁵

$$\langle (\Delta\eta)^2 \rangle = \frac{T_c \chi}{V}. \quad (146,2)$$

Ez (144,8)-nak megfelelően $T \rightarrow T_c$ esetén $1/t$ szerint nő.

²⁴ Ebben a szakaszban a test egészének termodinamikai potenciálját (Φ -t, majd később Ω -t) a „t” indexszel jelöljük, az index nélküli betűket pedig az egységnyi térfogatra vonatkozó potenciálok értékeinek jelölésére használjuk.

²⁵ Ilyen alakban ez a kifejezés közvetlenül megkapható a fluktuáció-disszipáció tételből is. Ehhez elegendő észrevenni, hogy ha a \hbar teret az ($\omega = 0$ frekvenciájú) f külső hatással azonosítjuk, amely a fenti tétel megfogalmazásában szerepel, akkor az x mennyiségnek $\Delta\eta/V$ felel meg, az $\alpha(0)$ általánosított szuszceptibilitásnak pedig a χV szorzat. A (146,2) képlet ekkor (124,14)-ből következik.

A fenti divergencia jellegének és értelmezésének mélyebb megértése érdekében határozzuk meg a rendparaméter fluktuációinak térbeli korrelációs függvényét. Számunkra a nagy hullámhosszúságú fluktuációk érdekesek, amelyekben az ingadozó mennyiség lassan változik a test térfogatán belül; az ilyen fluktuációk — ahogy azt később látni fogjuk — az átalakulási pont közelében anomálishan megnőnek.

Az ingadozási jelenségek miatt inhomogén test teljes termodinamikai potenciálját a $\Phi_t = \int \Phi dV$ integrál határozza meg, ahol Φ a termodinamikai potenciálsűrűség a test egyes pontjaiban. De a termodinamikai állapot leírásakor a Φ potenciált a testben levő részecskék N száma határozza meg, nem pedig a térfogata (ami P -től és T -től függ). Ezért célszerű más potenciálra áttérni, amely a közeg valamilyen adott, V térfogatú részére vonatkozik (változó N részecskeszámmal). Ilyen az $\Omega_t(T, \mu)$ potenciál, amely a hőmérséklet és a μ kémiai potenciál függvénye (adott V mellett). A P változó szerepét ekkor a hasonló tulajdonságú μ változó veszi át (egy olyan mennyiség, amely P -hez hasonlóan az egyensúlyi rendszerben állandó).

Az átalakulási pont közelében a $\Phi(P, T, \eta)$ függvény (144,3) sorfejtésének η -függő tagjai $\Phi_0(P, T)$ mellett kis járulékot jelentenek (és η -nak a minimumfeltételtől történő meghatározása után megmaradó tagok ugyanilyen nagyságrendűek). A kis változások tétele szerint ezért ugyanezt a sorfejtést azonnal felírhatjuk az $\Omega(\mu, T, \eta)$ potenciálra:

$$\Omega(\mu, T, \eta) = \Omega_0(\mu, T) + \alpha t \eta^2 + b \eta^4 - \eta h; \quad (146,3)$$

az együtthatók ugyanazok, mint a (144,3) képletben, csak ezeket most más változóval, P helyett μ -vel kell kifejezni (az Ω potenciál itt egységnyi térfogatra vonatkozik, és így a benne szereplő együtthatók: $\alpha = a/V$, $b = B/V$).²⁶

A (146,3) sorfejtés homogén közegre vonatkozik. Inhomogén testben viszont ez a sorfejtés nemcsak magának az η mennyiségnek a különböző hatványait tartalmazza, hanem a koordináták szerinti különböző rendű deriváltjait is. Nagy hullámhosszúságú fluktuációknál a sorfejtésben elegendő a legalacsonyabb rendű deriváltakat tartalmazó tagoknak (és ezek legalacsonyabb hatványainak) figyelembevétele. Az elsőrendű deriváltakban lineáris, azaz az $f(\eta) \partial \eta / \partial x_i$ alakú tagok térfogat szerinti integráljai a test felületére vett integrálakká alakíthatók át, amelyek a számunkra érdektelen felületi hatásokat írják le.²⁷ Ugyanez vonatkozik a $\text{const} \cdot \partial^2 \eta / \partial x_i \partial x_k$ alakú tagokra is. Ezért az első tagok, amelyeket Ω deriváltak szerinti sorfejtésében figye-

²⁶ Ekkor azonban figyelembe kell venni, hogy az együttható $A \approx \alpha t$ sorfejtését most a $t = T - T_c(\mu)$, nem pedig a $T - T_c(P)$ különbség hatványai szerint kell elvégezni; ebben az értelemben az $\alpha = a/V$ együttható értéke változik.

²⁷ Az első deriváltakban elsőrendű tagok Ω sorfejtésében azokban az esetekben is hiányoznak, amikor az átalakulás több rendparaméterrel írható le. Ilyen esetekben ennek az állításnak a bizonyításakor figyelembe kell venni a test stabilitási feltételeit is az átalakulási pontban.

lembe kell vennünk, a következő mennyiségekkel arányosak:

$$\eta \frac{\partial^2 \eta}{\partial x_i \partial x_k}, \quad \text{vagy} \quad \frac{\partial \eta}{\partial x_i} \frac{\partial \eta}{\partial x_k}.$$

Térfogat szerinti integrálásakor az első tag a másodikba megy át. Végül azt kapjuk, hogy az Ω függvény fenti (146,3) kifejezését

$$g_{ik}(\mu, T) \frac{\partial \eta}{\partial x_i} \frac{\partial \eta}{\partial x_k} \quad (146,4)$$

alakú tagokkal kell kiegészíteni (mint mindig, a kétszer ismétlődő vektorindexek összegezését jelentenek). A továbbiakban a legegyszerűbb esetre szorítkozunk (ami a köbös szimmetriának felel meg, ha $\eta = 0$), amikor $g_{ik} = g \delta_{ik}$; már ebben az esetben megmutatkozik a korrelációs függvény minden jellemző tulajdonsága. Így tehát a termodinamikai potenciál sűrűségét írjuk az

$$\Omega = \Omega_0 + \alpha t \eta^2 + b \eta^4 + g \left(\frac{\partial \eta}{\partial r} \right)^2 - \eta h \quad (146,5)$$

alakba. Nyilvánvaló, hogy homogén test stabilitásához szükséges a $g > 0$ feltétel; ellenkező esetben Ω_t -nek nem lehetne minimuma, ha $\eta = \text{const}$.

A fluktuációkat adott μ és T mellett vizsgálva, ezek valószínűségét a

$$w \propto \exp(-\Delta \Omega_t / T)$$

alakba írhatjuk, mivel ilyen feltételek mellett a rendszer egyensúlyból való kimozdításához szükséges minimális munka: $R_{\min} = -\Delta \Omega_t$. A kiválasztott V térfogatban η értékének a rögzítése nem zavarja e térfogat és az őt körülvevő „közeg” közötti részecske- (és energia-) cserét. Ezért η fluktuációit állandó μ (és T) mellett vizsgálhatjuk; vö. a 115. § elején mondottakkal.

A meghatározottság kedvéért tekintsük most a szimmetrikus fázisban végbemenő fluktuációkat (a h tér hiányában); ekkor $\bar{\eta} = 0$, és így $\Delta \eta = \eta$. A fluktuációkban másodrendű bezárólag az Ω_t potenciál megváltozását írjuk a

$$\Delta \Omega_t = \int \left[\alpha t (\Delta \eta)^2 + g \left(\frac{\partial \Delta \eta}{\partial r} \right)^2 \right] dV \quad (146,6)$$

alakba.²⁸

²⁸ A fluktuációk ilyen alakú kifejezésen alapuló elméletét Ornstein és Zernicke vezette be először (a kritikus pont közelében fellépő fluktuációkra) (L. S. Ornstein, F. Zernicke, 1917).

Ezután úgy járunk el, ahogy ezt a 116. §-ban tettük. A V térfogatban fejtjük Fourier-sorba a fluktuáló $\Delta\eta(\mathbf{r})$ mennyiséget:

$$\Delta\eta = \sum_{\mathbf{k}} \Delta\eta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \Delta\eta_{-\mathbf{k}} = \Delta\eta_{\mathbf{k}}^* \quad (146,7)$$

Ennek a gradiense:

$$\frac{\partial \Delta\eta}{\partial \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{k}} i\mathbf{k} \Delta\eta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}.$$

E kifejezéseket (146,6)-ba helyettesítve, a térfogat szerinti integrálásakor az összes tag eltűnik azokat kivéve, amelyek a $\Delta\eta_{\mathbf{k}} \Delta\eta_{-\mathbf{k}} = |\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2$ szorzatokat tartalmazzák. Eredményül azt kapjuk, hogy

$$\Delta\Omega_t = V \sum_{\mathbf{k}} (gk^2 + \alpha t) |\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2$$

és ebből

$$\langle |\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{T}{2V(gk^2 + \alpha t)} \quad (146,8)$$

[lásd a (116,10)-ből a (116,12)-re való átmenetet]. Látjuk, hogy $t \rightarrow 0$ esetén valóban éppen a nagy hullámhosszú fluktuációk nőnek meg, amelyekre $k \sim \sqrt{\alpha t/g}$.²⁹ Hangsúlyozzuk, hogy maga a (146,8) képlet csak elegendően nagy $1/k$ hullámhosszaknál alkalmazható — mindenesetre olyanoknál, amelyek az atomok közötti távolságokhoz képest nagyok.

A keresett korrelációs függvényre vezessük be a következő jelölést:

$$G(\mathbf{r}) = \langle \Delta\eta(\mathbf{r}_1) \Delta\eta(\mathbf{r}_2) \rangle, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad (146,9)$$

Ezt a

$$G(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \langle |\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2 \rangle e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

összeg segítségével számíthatjuk ki, vagy integrálásra átvérve a \mathbf{k} -térben:

$$G(\mathbf{r}) = \int \langle |\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2 \rangle e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{V d^3k}{(2\pi)^3} \quad (146,10)$$

²⁹T ermészetesen hasonló eredmények kaphatók az átalakulási pont másik oldalán is, a nem szimmetrikus fázisban. Itt $\bar{\eta} = (-\alpha t/2b)^{1/2}$ és az Ω_t potenciál megváltozására (146,6) helyett a

$$\Delta\Omega_t = \int \left[-2\alpha t (\Delta\eta)^2 + g \left(\frac{\partial \Delta\eta}{\partial \mathbf{r}} \right)^2 \right] dV$$

kifejezést kapjuk [újából a $\sim (\Delta\eta)^2$ -es tagokig bezárólag]. Ezért világos, hogy $\langle |\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2 \rangle$ -re (és ezután a korrelációs függvényre) kapható eredmények a felirtaktól csak abban különböznek, hogy αt helyére a $2\alpha |t|$ kifejezést kell írni.

A Fourier-transzformációnak a XII. fejezet 23. lábjegyzetében mutatott képletét felhasználva kapjuk ($r \neq 0$ esetén):

$$G(r) = \frac{T_c}{8\pi g r} \exp\left(-\frac{r}{r_c}\right), \quad (146,11)$$

ahol

$$r_c = \sqrt{\frac{g}{\alpha t}}. \quad (146,12)$$

Az r_c mennyiséget a fluktuációk *korrelációs hosszának* nevezzük; ez meghatározza azoknak a távolságoknak a nagyságrendjét, amelyeken a korreláció lényegében megszűnik. Az átalakulási ponthoz közeledve, a korrelációs hossz $1/\sqrt{t}$ szerint növekszik, magában a pontban pedig a korrelációs függvény $1/r$ szerint csökken.

Ha $r = 0$, akkor a (146,10) integrál meghatározza az η paraméter fluktuációja négyzetének átlagát egy infinitezimálisan kis térfogatelemben; ez nagy k -ra divergens. Ez a divergencia azonban egyszerűen abból következik, hogy ebben a tartományban a (nagy hullámhosszú fluktuációkra vonatkozó) (146,8) kifejezés nem alkalmazható, és csak annyit jelent, hogy $\langle (\Delta\eta)^2 \rangle$ -ben egy t -től független tag is van.

A félreértések elkerülése végett hangsúlyozzuk, hogy a korábban felírt (146,2) kifejezés az η paraméternek olyan V térfogatra átlagolt fluktuációit határozza meg, amelynek lineáris méreteire fennáll az $l \gg r_c$ egyenlőtlenség; ezt a mennyiséget $\langle (\Delta\eta)^2 \rangle_V$ -vel jelöljük. A $\Delta\eta(\mathbf{r})$ függvénynek a V térfogatra vett átlagértéke éppen a $\Delta\eta_{\mathbf{k}=0}$ Fourier-komponens; ezért természetes, hogy ha $k = 0$, a (146,8) kifejezés megegyezik (146,2)-vel. Ez utóbbit a korrelációs függvényből is megkaphatjuk a nyilvánvaló

$$\langle (\Delta\eta)^2 \rangle_V = \frac{1}{V^2} \int \langle \Delta\eta(\mathbf{r}_1) \Delta\eta(\mathbf{r}_2) \rangle dV_1 dV_2 = \frac{1}{V} \int G(\mathbf{r}) dV \quad (146,13)$$

összefüggés felhasználásával, mely bármilyen véges V térfogatra alkalmazható. Megjegyezzük, hogy a $t = 0$ pontban (ahol $G \propto 1/r$) ez az integrál $1/l$ -el arányos; itt l annak a tartománynak a lineáris mérete, amelyben a fluktuációkat vizsgáljuk. Ekkor a $\langle (\Delta\eta)^2 \rangle_V$ átlag nemcsak a térfogattól, hanem a tartomány alakjától is függ.

Most megfogalmazhatjuk azt a feltételt, amely meghatározza a fluktuációk (146,5) sorfejtésén alapuló fenti elméletének alkalmazhatósági tartományát. Ilyen feltételként megkövetelhetjük, hogy az η paraméter fluktuációja négyzetének átlaga a korrelációs térfogatra átlagolva kicsi legyen (az $\eta^2 \sim \alpha |t|/b$ karakterisztikus értékhez képest). Ezt a mennyiséget (146,2)-ből kaphatjuk meg, ha $V \sim r_c^3$, és így a következő feltételt nyerjük:

$$\frac{T_c \chi}{r_c^3} \ll \frac{\alpha |t|}{b}, \quad (146,14)$$

vagy $[\chi-t$ és r_c-t (144,8)-ből és (146,12)-ből véve],

$$\alpha |t| \gg \frac{T_c^2 b^2}{g^3} \quad (146,15)$$

(A. P. Levanjuk, 1959; V. L. Ginzburg, 1960).³⁰

A fenti képletekben a hőmérsékletfüggések meghatározásához a $t = T - T_c$ mennyiség hatványai szerint is sorba kell fejtenünk (az η szerinti sorfejtés együtthatóit). Ilyen sorfejtés akkor végezhető el, ha teljesül a $t \ll T_c$ feltétel; ezt (146,15)-tel összevetve látható, hogy mindenesetre szükséges a

$$\frac{T_c b^2}{\alpha g^3} \ll 1 \quad (146,16)$$

egyenlőtlenség teljesülése.

A (146,14)–(146,16) feltételek biztosítják, hogy a fluktuációk elég kicsik legyenek, ugyanakkor ahhoz is szükségesek, hogy a fázisátalakulások az előző szakaszokban ismertetett egészen általános Landau-elmélete alkalmazható legyen. Látjuk, hogy csak a (146,16) egyenlőtlenség teljesülése esetén van olyan hőmérséklettartomány, amelyben ez az elmélet érvényes. Ilyen esetekben érvényesek maradnak az elméletnek az átalakulásoknál végbemenő megengedett szimmetriaváltozások kiválasztási szabályaira vonatkozó következtetései.³¹ A termodinamikai mennyiségek hőmérsékletfüggésével kapcsolatban azonban T_c közelében mindig van egy szűk tartomány, amelyben a Landau-elmélet nem alkalmazható. Ennek az elméletnek az eredményei tehát csak a két fázisnak a fenti hőmérséklettartományon kívüli állapotaira vonatkoznak. Így a 143. §-ban a termodinamikai mennyiségek ugrásaira kapott kifejezéseket úgy kell tekinteni, mint az említett tartomány két határán felvett értékek különbségét. A T_c pont közvetlen környezetét, ami a (146,15) egyenlőtlenség fordítottjának felel meg, *fluktuációs tartománynak* nevezzük; itt a fluktuációk meghatározó szerepet játszanak.

Az ismertetett számításokban nem vettük figyelembe a testnek azokat a sajátos rugalmas tulajdonságait, amelyek a szilárd testet a folyadéktól megkülönböztetik.³² Nem vettük figyelembe a test deformációjának hatását sem, amely a benne kialakuló rend következtében lép fel (ezt a hatást *strikciónak* nevezzük). A Landau-elmélet

³⁰ Ez a feltétel úgy is igazolható, hogy a test fajhőjének fluktuációs korrekcióját kiszámítjuk az átalakulási pont közelében (lásd a 147. § feladatát).

³¹ A több rendparaméterrel leírható átmenetknél azonban a Landau-elmélet összes alkalmazhatósági feltételének a felállítása részletesebb vizsgálatot igényel.

³² Ekkor nem is annyira az a tény lényeges, hogy ezek a tulajdonságok anizotropak, hanem inkább az, hogy a deformációk nem vezethetők vissza egyetlen deformációra, a homogén összenyomásra. Ebben az értelemben a következőkben mondtak egy nullától különböző nyírási rugalmas állandójú izotrop szilárd testre is vonatkozhatnak.

keretein belül ezek a hatások nem befolyásolják az előző szakaszban kapott eredményeket. A fenti két tényező együttes hatása azonban lényegesen befolyásolhatja a rendparaméter fluktuációit, és ezáltal a fázisátalakulás jellegét is. Ennek a kérdésnek a tanulmányozása a rugalmasságtan széleskörű alkalmazását igényli, és így túllépi ennek a kötetnek a kereteit. Itt csak néhány eredményre utalunk.

A strikciós deformáció a rendparaméterben lineáris vagy kvadratikus lehet (a kristály szimmetriájától függően). Ezekben az esetekben a test rugalmas tulajdonságai különböző módon befolyásolják a fázisátalakulásokat.

A lineáris strikció esetében jelöljük γ -val az u_{ik} deformációs tenzor komponensei és a rendparaméter közti arányossági tényezők nagyságrendjét: $u_{ik} \sim \gamma \eta$. Ez a hatás az átalakulási pont közelében befolyásolja a fluktuációkat, ahol $\alpha t \lesssim \gamma^2/\lambda$ (λ a test rugalmas modulusainak nagyságrendje). Sok esetben a strikció csak gyenge hatást gyakorol a fluktuációkra, és ebben az értelemben a γ mennyiség kicsi. Ekkor az említett hőmérséklettartomány szűk, és a fluktuációs tartományon belül fekszik.

A nagy hullámhosszú fluktuációk (amelyekre $k \lesssim \sqrt{\gamma^2/\lambda g}$) itt erősen csillapítottak, és a korrelációs hossz az $r_c \sim \sqrt{g\lambda/\gamma^2}$ értéket elérve, nem nő tovább. Ennek eredményeként az átalakulási pontban a fajhő csak véges ugrást szenved, úgy, mint a Landau-elméletben.³³

A kvadratikus strikció más eredményekre vezet.³⁴ Ez a hatás is csillapítja a fluktuációkat, de kisebb mértékben. Ha a strikció figyelembevétele nélkül az átalakulási pontban a fajhő végtelenné válna (lásd 148. §), akkor a kvadratikus strikció hatására ehelyett kis entrópiaugrás jelenik meg, azaz a fázisátalakulás egy másodrendűhöz közeli elsőrendű átalakulássá válik; a fajhő ekkor véges marad, bár anomálishan nagy értékeket vesz fel.³⁵

Feladat

Határozzuk meg a rendparaméter fluktuációinak korrelációs hosszát h külső térben, ha $T = T_c$.

Megoldás. Az $\bar{\eta}$ egyensúlyi értéket a (144,9) kifejezés adja meg, a termodinamikai potenciál sűrűsége pedig:

$$\Omega = \Omega_0 + b\eta^4 + g \left(\frac{\partial \eta}{\partial r} \right)^2 - h\eta = \bar{\Omega} + \frac{3b^{1/3}h^{2/3}}{2^{1/3}} (\eta - \bar{\eta})^2 + g \left(\frac{\partial \eta}{\partial r} \right)^2.$$

A korrelációs függvényre a korábbi (146,11) eredményt kapjuk, de most a korrelációs hossz:

$$r_c = \frac{2^{1/6} g^{1/2}}{3^{1/2} b^{1/6} h^{1/3}}$$

³³ Lásd A. P. Levanjuk, A. A. Szobjanyin, Pizma ZSETF 11, 540 (1970).

³⁴ Ez az eset áll fenn – többek között – a paramágnesesből a ferromágneses állapotba történő átmenetek során, ahol a rendparaméter a kristály mágnesszetségének vektora. Az időtükrözési szimmetria kizárja a deformáció lineáris mágnesszetség-függését (mivel ez a szimmetria a deformációt változtatlanul hagyja, de a mágneses momentum előjelét megváltoztatja).

³⁵ Lásd A. I. Larkin, Sz. A. Pikin, ZSETF 56, 1664 (1969).

147. §. Az effektív Hamilton-operátor

Mielőtt áttérünk a fázisátalakulás tulajdonságainak a leírására a Landau-elmélet alkalmazhatósági tartományában (azaz közvetlenül az átalakulási pont közelében), megmutatjuk, hogyan fogalmazható meg a fenti tulajdonságok vizsgálatára vonatkozó statisztikus feladat.³⁶

Az Ω termodinamikai potenciált (35,3)-nak megfelelően az állapotösszeg határozza meg:

$$\Omega = -T \ln \sum_N e^{\mu N/T} \int e^{-E_N(p, q)/T} d\Gamma_N, \quad (147,1)$$

ahol az integrálást az N részecskéből álló rendszer teljes fázissterére kell elvégezni. Ha az integrálást a fázissternek az $\eta(\mathbf{r})$ rendparaméter valamilyen adott eloszlásának megfelelő részére terjesztjük ki, akkor a (147,1) képlettel meghatározott $\Omega[\eta(\mathbf{r})]$ funkcionált az illető eloszlásnak megfelelő potenciálnak tekinthetjük. Az $\eta(\mathbf{r})$ folytonos eloszlást ekkor az $\eta_k = \eta'_k + i\eta''_k$ komplex változók diszkrét sorozatával – a (146,7) Fourier-sorfejtés komponenseivel – célszerű helyettesíteni. Ekkor $\Omega[\eta]$ definíciója az

$$\begin{aligned} \Omega[\eta(\mathbf{r})] = & -T \ln \sum_N e^{\mu N/T} \int \exp\left(-\frac{E_N(p, q)}{T}\right) \times \\ & \times \prod_k \delta(\eta'_k - \eta'_k(p, q; N)) \delta(\eta''_k - \eta''_k(p, q; N)) d\Gamma_N \end{aligned} \quad (147,2)$$

alakba írható, ahol az $\eta_k(p, q; N)$ mennyiségek a fázisster p, q pontjának függvényei. Nyilvánvaló, hogy ezzel a definícióval

$$\Omega = -T \ln \int \exp\left(-\frac{\Omega[\eta]}{T}\right) \prod_k d\eta'_k d\eta''_k. \quad (147,3)$$

Az előző szakaszban megmutattuk, hogy az átalakulási pont közelében csak a kis k hullámvektorú fluktuációk növekednek anomálishan nagyra; a termodinamikai függvények szingularitásának jellegét tehát éppen ezek a fluktuációk határozzák meg. Ugyanakkor az anyag olyan mennyiségi jellemzőit, mint maga a T_c átalakulási hőmérséklet, lényegében a kis távolságoknál fellépő atomi kölcsönhatások határozzák meg, amelyeknek a kis hullámhosszú η_k komponensek felelnek meg. Ez a fizikailag nyilvánvaló tény az állapotösszegben úgy mutatkozik meg, hogy nagy k értékeknek nagy fázissterfogot felel meg.

³⁶ A másodrendű fázisátalakulások problémájának ez a megfogalmazása *L. D. Landau* nevéhez fűződik (1958).

Legyen k_0 (levágási paraméter) valamilyen k érték, amely a jellemző atomi méretek reciprokához képest kicsi. Az $\eta(\mathbf{r})$ eloszlás hosszúhullámú részét az

$$\tilde{\eta}(\mathbf{r}) = \sum_{k < k_0} \eta_k e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (147,4)$$

összeg, az $\tilde{\eta}(\mathbf{r})$ eloszlásnak megfelelő $\Omega[\tilde{\eta}]$ termodinamikai potenciált pedig a (147,2) képlet határozza meg, amelyben a \mathbf{k} -ra vett produktum csak a $k < k_0$ értékekre terjed ki. Ennek megfelelően $\Omega[\tilde{\eta}]$ és Ω kapcsolatát megadó (147,3) képletben is csak a $k < k_0$ tartományra kell η_k szerint integrálni.³⁷

Az átalakulási pont közelében az $\Omega[\tilde{\eta}]$ funkcionált sorba fejthetjük az $\tilde{\eta}(\mathbf{r})$ függvény hatványai szerint, és mivel ez a függvény lassan változik, a sorfejtésben elég a függvény legalacsonyabb rendű deriváltjait tartalmazó tagokat megtartani. Ugyanakkor ennek a sorfejtésnek már figyelembe kell venni a fázisátalakulás létezésének tényét, mivel T_c értékét az $\tilde{\eta}$ -ből elhagyott rövidhullámú komponensek határozzák meg. Ez azt jelenti, hogy $\Omega[\tilde{\eta}]$ sorfejtésének pontosan (146,5) alakúnak kell lennie:

$$\Omega[\tilde{\eta}] = \Omega_0 + \int [\alpha t \tilde{\eta}^2 + b \tilde{\eta}^4 + g(\nabla \tilde{\eta})^2 - h \tilde{\eta}] dV.$$

Végül, a \sim jelet most elhagyva, az Ω termodinamikai potenciálra a következő kifejezést kapjuk:

$$\Omega - \Omega_0 = -T \ln \int \exp\left(-\frac{H_{\text{eff}}}{T_c}\right) \prod_{k < k_0} d\eta'_k d\eta''_k, \quad (147,5)$$

ahol

$$H_{\text{eff}} = \int [\alpha t \eta^2 + b \eta^4 + g(\nabla \eta)^2 - h \eta] dV \quad (147,6)$$

egy olyan rendszer *effektív Hamilton-operátora*, amelyben fázisátalakulás megy végbe.

A Landau-elmélet alkalmazhatósági tartományában a fluktuációk kicsik. Ez azt jelenti, hogy a (147,5) integrálban a lényeges η értékek egy szűk tartományban fekszenek az $\eta = \tilde{\eta}$ érték körül, amely az effektív Hamilton-operátort minimalizálja. Az integrált a nyeregpont-módszerrel közelítve (azaz az exponenciális tényező argumentumát a minimum körüli sorával helyettesítve) vissza kell kapnunk a Landau-elmélet termodinamikai potenciálját; ezért az effektív Hamilton-operátorban és a Landau-elmélet termodinamikai potenciáljában fellépő együtthatóknak pontosan meg kell egyezniük. Ekkor azonban a fluktuációs korrekciók a T_c átalakulási hőmér-

³⁷ A levezetések egyszerűsítése érdekében az η fizikai mennyiséget klasszikusnak tekintjük. Ez nem lényeges feltevés, mivel az $\tilde{\eta}$ hosszúhullámú változó mindig klasszikus. Kvantumos rendszereknél azonban teljesülnie kell a $\hbar k_0 u \ll T$ feltételnek, ahol u a rendparaméter rezgéseinek jellemző terjedési sebessége.

sékletet kissé megváltoztatják ahhoz a $T_c^{(0)}$ értékhez képest, ami (147,6)-ban a $t = T - T_c^{(0)}$ különbségben szerepel.

A (147,5) integrálban végtelen sok $\eta_{\mathbf{k}}$ változó szerint kell integrálni [miután az effektív Hamilton-operátort, melybe az $\eta(\mathbf{r})$ rendparamétert (147,4)-ből behelyettesítettük, ezekkel a változókkal kifejeztük]. Ha ezt az integrált ki tudnánk számítani, akkor ezáltal az $\Omega(\mu, T)$ függvény szingularitásának jellegét is megértenénk az átalakulási pont közelében. Ez azonban nem lehetséges.

A szingularitás kialakulásában a $k \sim 1/r_c$ hullámvektorú fluktuációk játszanak szerepet. Ha $t \rightarrow 0$, akkor a korrelációs hossz $r_c \rightarrow \infty$, és így a tetszőlegesen kis k értékek is lényegesek. Ezért nagyon valószínű, hogy a szingularitás jellege nem függ a k_0 levágási paraméter választásától. Ha úgy tekintjük, hogy ez a szingularitás a termodinamikai potenciálban a t hőmérséklet és a h erőter törtekitevős hatványait tartalmazó tagok megjelenésében áll, akkor a fenti állítás azt jelenti, hogy ezeknek a hatványoknak a kitevői (az úgynevezett *kritikus indexek*) k_0 -tól függetlenek.

Ebből az is következik, hogy ezek a kitevők az effektív Hamilton-operátorban fellépő b és g együttthatók konkrét értékeitől sem függenek (és így μ -tól és P -tól is függetlenek, mivel az együttthatók ezek függvényei). A $k_0 \rightarrow k_0/\lambda$ változás ugyanis a koordináták mértékegységének megváltozásával ekvivalens ($\mathbf{r} \rightarrow \lambda\mathbf{r}$), és ezért ez utóbbi a kritikus indexeket nem változtathatja meg. Másrészt az $\mathbf{r} \rightarrow \lambda\mathbf{r}$ transzformáció megváltoztatja a g együttthatót az effektív Hamilton-operátorban, a b együttthatót változatlanul hagyva; ezért a kritikus indexek nem függhetnek g -tól. Hasonlóan, az $\mathbf{r} \rightarrow \lambda\mathbf{r}$ transzformációval együtt (147,5)-ben az integrálási változót is transzformálva ($\eta \rightarrow \lambda\eta$), b -t változtatjuk meg g változtatása nélkül, és ezért a kritikus indexek b -től sem függhetnek (az α együtttható változása viszont egyáltalán nem lényeges, mivel t egységének megfelelő megváltoztatásával kiküszöbölhető, t skálájának megváltozása pedig nem befolyásolja a hatványkitevőket).

Így tehát azt várjuk, hogy a kritikus indexek egyformák lesznek minden olyan rendszerre, amelyek effektív Hamilton-operátora (147,6) alakú. Ezek azonban mások lehetnek akkor, ha a rendszer szimmetriája olyan, hogy az effektív Hamilton-operátorban a deriváltakban kvadratikusan tag általánosabb, (146,4) alakú (továbbra is egy rendparaméter van).

A fenti megfontolásokat továbbfolytatva azt várhatjuk, hogy a kritikus indexek az általánosabb esetekben is (amikor az átalakulás során a szimmetriaváltozás több rendparaméterrel írható le) csak az effektív Hamilton-operátor szerkezetétől függenek, de a benne előforduló együttthatók konkrét értékétől függetlenek. Ekkor a Hamilton-operátor szerkezetének fogalmába beletartozik a negyedrendű invariánsok száma és alakja is (valamint az is, hogy bennük az együttthatók között milyen típusú és irányú egyenlőtlenések állnak fenn), továbbá a rendparaméterek deriváltjaiban kvadratikusan tagok alakja. Az ezzel kapcsolatban felmerülő kérdések azonban jelenleg még szinte egyáltalán nincsenek megvizsgálva.

Végül ejtsünk néhány szót a (147,5) és (147,6) állapotösszeg b szerinti sorfejtése további tagjainak kiszámításáról. Legyen $h = 0$, $t > 0$, és így $\bar{\eta} = 0$; $b = 0$ esetén az effektív Hamilton-operátor:

$$H_{\text{eff}}^{(0)} = V \sum_{\mathbf{k} < k_0} (\alpha t + g k^2) |\eta|^2; \quad (147,7)$$

ez olyan tagok összegére bontható, amelyek mindegyike csak egyetlen $\eta_{\mathbf{k}}$ -tól függ; az állapotösszeg ekkor könnyen kiszámítható (lásd a feladatot). A sorfejtés további tagjai (amelyek már a különböző k -jú fluktuációk közötti „kölcsonhatást” veszik figyelembe) különböző $\eta_{\mathbf{k}}$ mennyiségeknek a Gauss-eloszlással [$\propto \exp(-H_{\text{eff}}^{(0)}/T)$] átlagolt szorzatai. Az ilyen integrálokra érvényes az a tétel, amelynek értelmében több $\eta_{\mathbf{k}}$ szorzatának átlagértéke olyan szorzatok összegével egyenlő, amelyeket az összes lehetséges módon kiválasztott tényezők párosával vett átlagértékeiből képezünk. Minden ilyen átlag a fluktuációknak egy korrelációs függvénye (\mathbf{k} -reprezentációban), és így a b szerinti sorfejtés további tagjainak kiszámítását visszavezettük a korrelációs függvények szorzataiból képezett néhány integrál kiszámítására.³⁸ Az átalakulási ponthoz közeledve, ezek az integrálok divergenssé válnak, de ezek közül nem lehet kiemelni valamilyen „legerősebben” divergáló tagokat, amelyeket így összegezni lehetne.³⁹

A feladat fenti megfogalmazása magában foglalja azt, hogy a szingularitás jellege nem függ az effektív Hamilton-operátor η szerinti sorfejtésében fellépő magasabb rendű tagok jelenlététől. Alapos okunk van feltételezni, hogy ez valóban így van, mivel ezek a tagok olyan integrálokra vezetnek, amelyek gyengébben divergálnak, mint az $\sim \eta^4$ -es tagokból származó integrálok.

Feladat

Határozzuk meg a fajhó első fluktuációs korrekcióját a Landau-elmélet alkalmazhatósági tartományában (A. P. Levanyuk, 1963).

Megoldás. A számításokat a szimmetrikus fázisra végezzük el, feltéve, hogy nincs külső erőter. Az effektív Hamilton-operátort első közelítésben a (147,7) kifejezés határozza meg. Az állapotösze-

³⁸ Az említett tétel itt olyan szerepet játszik, mint a Wick-tétel a kvantumelektrodinamikában, a sor egyes tagjait pedig a Feynman-diagramokhoz hasonló gráfokkal írhatjuk le. Az állapotösszeg kiszámítását az így felépített „diagramtechnika” segítségével a következő könyvben találhatjuk meg: A. Z. Patasinszkij, V. L. Pokrovskij: A fázisátalakulások fluktuációs elmélete, „Nauka”, 1975.

³⁹ Ilyen kiemelés lehetséges a négydimenziós térben végbemenő fázisátalakulások matematikai feladatában (az integrálok ebben az esetben logaritmikusan divergensnek $t \rightarrow 0$ esetén). Ezen a tényen alapszik a kritikus indexek becslésének Wilson által javasolt módszere (K. G. Wilson, 1971), amelyben ezeket az indexeket egy „ $(4-\epsilon)$ -dimenziós” térre (kis ϵ -nal) számítják ki, majd az eredményt extrapolálják az $\epsilon = 1$ esetre.

get (147,5) alapján számolva,

$$\Omega - \Omega_0 = -T_c \sum_{k < k_0} \ln \frac{\pi T}{V(\alpha t + gk^2)} = T_c V \int_0^{k_0} \ln \frac{V(\alpha t + gk^2)}{\pi T} \frac{2\pi k^2 dk}{(2\pi)^3}$$

(az integrálást a k -tér felére végezzük el, minthogy az η_k és η_{-k} mennyiségek nem függetlenek egymástól). Mivel ez a kifejezés az Ω potenciál kis korrekciója, ezért a Φ potenciálban is kis járulékot jelent. Ennek a kifejezésnek a t szerinti második deriváltja megadja a fajhő korrekcióját:

$$C_p - C_{p0} = \frac{T_c^2 V \alpha^2}{4\pi^2} \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{(\alpha t + gk^2)^2} = \frac{T_c^2 V \alpha^{3/2}}{16\pi g^{3/2}} \frac{1}{\sqrt{t}}. \quad (1)$$

Megkövetelve, hogy ez a korrekció kicsi legyen a fajhő (143,8) ugrásához képest, ismét a Landau-elmélet alkalmazhatósági feltételét [l. (146,15)] kapjuk vissza a következő alakban:

$$\alpha |t| \gg \frac{T_c^2 b^2}{32\pi^2 g^3}. \quad (2)$$

Felhívjuk a figyelmet az egyenlőtlenség jobb oldalán álló kifejezés nevezőjében szereplő nagy numerikus együtthatóra.

148. §. A kritikus indexek

A másodrendű fázisátalakulások meglevő elmélete néhány, bár nem szigorúan bizonyítható, de nagyon kézenfekvő feltételezésen alapszik. Az elméletet természetesen az is alátámasztja, hogy az alapfeltételezéseket a kísérleti adatok és meghatározott egyszerű modellek segítségével elvégzett numerikus számítások is igazolják.

A kísérleti adatok alapján azt mondhatjuk, hogy $T \rightarrow T_c$ esetén a $\partial C_p / \partial T$ derivált mindig (és sok esetben maga a C_p fajhő is) végtelenhez tart. Már ebből a tényből egy sor következtetés vonható le néhány termodinamikai mennyiség viselkedésére vonatkozóan. Megfontolásaink során feltesszük, hogy maga a fajhő tart végtelenhez (A. B. Pippard, 1956).

Mínt hogy a $C_p = T(\partial S / \partial T)_P$ mennyiség végtelenhez tart, a test entrópiája az

$$S = S(T, P - P_c(T))$$

alakba írható [ahol $P = P_c(T)$ a fázisátalakulási görbe egyenlete a P, T síkban], és a függvény második argumentuma szerinti deriváltja végtelenhez tart, ha $(P - P_c) \rightarrow 0$. Ezen argumentum szerinti deriválást vesszővel jelölve, és csak a divergens tagokat meghagyva, azt kapjuk, hogy

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -S' \frac{dP_c}{dT}, \quad -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = S',$$

amiből

$$C_p = T_c \left[\frac{dP_c}{dT} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right], \quad \text{ha } T \rightarrow T_c, \quad (148,1)$$

azaz a hőtágulási együttható ugyanolyan törvény szerint tart végtelenhez, mint a C_p fajhő.

Könnyen észrevehetjük, hogy az elvégzett számolásnak a lényege az a feltétel, hogy az S entrópia (fázisátalakulási görbe mentén vett) deriváltjának divergens része nulla legyen. Egyszerűen beláthatjuk, hogy ha $S' = 0$, akkor $\Delta S = 0$ teljesül a fázisátalakulási görbe mentén. Így természetes, hogy a (148,1) képlet alakjában megegyezik a (143,10) egyenlőséggel (amelyet úgy kaptunk, hogy ugyanezen görbe mentén deriváltuk a $\Delta S = 0$ egyenlőséget), a különbség csak az, hogy mostani képletünkben a Δ jel nem szerepel. Ezért egy további összefüggést is azonnal felírhatunk (143,9)-nek megfelelően:

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \frac{dT_c}{dP} = \frac{C_p}{T_c} \left(\frac{dT_c}{dP}\right)^2, \quad (148,2)$$

vagyis az izotermikus kompresszibilitás is végtelenhez tart [az adiabatikus kompresszibilitás viszont (16,14) értelmében véges marad]. Ami a C_p fajhőt illeti, ez is véges marad, sőt, (143,14)-ből láthatóan még ugrása sincs az átalakulási pontban: mivel a (143,14) egyenlőség jobb oldala nullával egyenlő annak következtében, hogy $(\partial V / \partial P)_T$ végtelen, ezért $\Delta C_p = 0$.⁴⁰ Ugyanez vonatkozik a $(\partial P / \partial T)_V$ deriváltra is, és (148,2)-nek (16,10)-be való behelyettesítése azt mutatja, hogy az átalakulási görbén

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{dP_c}{dT}, \quad (148,3)$$

Hangsúlyozzuk, hogy a kapott eredmények alapvetően kapcsolódnak ahhoz, hogy a másodrendű fázisátalakulás pontjai a P, T síkban folytonos vonalat alkotnak (és ennek a vonalnak a meredeksége véges).

A fluktuációs tartományban a fajhő hőmérsékletfüggését írjuk fel a

$$C_p \propto |t|^{-\alpha} \quad (148,4)$$

alakban (ahol ismét $t = T - T_c$). E szakasz további részeiben látni fogjuk: megalapozott az a feltételezés, hogy az α kitevő értéke az átalakulási pont két oldalán egyforma

⁴⁰ Az a tény, hogy C_p nem lehet végtelen az átalakulási görbén, abból látható, hogy ez a $C_p = T(dV_c/dT)^2 (\partial P / \partial V)_T$ egyenlőségre vezetne [l. (143, 14)], ami semmiképp sem lehetséges, mivel C_p pozitív, $(\partial P / \partial V)_T$ pedig negatív. A C_p fajhő deriváltja viszont végtelen az átalakulási görbén (lásd a feladatot).

(és ugyanez vonatkozik azokra a kitevőkre, amelyeket ezután vezetünk be). A (148,4) törvényben szereplő arányossági tényezők viszont a két oldalon különböznek.⁴¹

A nemszimmetrikus fázisban a rendparaméter egyensúlyi értékének lecsengését az

$$\eta \propto (-t)^\beta, \quad \beta > 0 \quad (148,5)$$

törvénnyel írjuk le. A β kitevő definíció szerint csak a nemszimmetrikus fázisra vonatkozik.⁴²

Az η rendparaméter fluktuációs tulajdonságainak leírására pedig vezessük be a ν kitevőt, amely a korrelációs hossz hőmérsékletfüggését határozza meg:

$$r_c \propto |t|^{-\nu}, \quad \nu > 0 \quad (148,6)$$

valamint a ζ kitevőt*, amely meghatározza, hogyan csökken a korrelációs függvény a távolsággal $t = 0$ esetén:

$$G(r) \propto r^{-(d-2+\zeta)}, \quad (148,7)$$

ahol d a tér dimenziója (szokásos testeknél $d = 3$). A (148,7) összefüggést azért írtuk ilyen alakba, hogy a kétdimenziós rendszerekben ($d = 2$) lezajló fázisátalakulásokra is célszerű definíciót kapjunk. A (148,7) törvény nullától különböző $|t| \ll T_c$ értékekre is vonatkozik, de csak az $r \ll r_c$ távolságokra.

A (148,4)–(148,7) törvényekben előforduló hatványkitevőket *kritikus indexeknek* nevezzük. Hangsúlyozzuk, hogy a kritikus indexek közötti összefüggések ezután következő levezetésének pontossága nem tenné lehetővé, hogy a logaritmikus tényezőket a kitevők alapján felismerjük. Ebben az értelemben például a nulla kitevő megfelelhet annak, hogy egy mennyiség állandó határértékhez tart, de annak is, hogy logaritmikusan növekszik.

További indexek vezethetők be a test tulajdonságainak leírására a fluktuációs tartományban h külső erőter jelenlétében. Itt meg kell különböztetnünk a „gyenge” és „erős” terek tartományát a 144. § végén említett értelemben: $h \ll h_c$ vagy $h \gg h_c$, ahol h_c a térnek az az értéke, amelynél a tér által indukált $\eta_{\text{ind}} \sim \chi h$ paraméter az $\eta_{\text{sp}}(t)$ spontán rendparaméter jellegzetes értékével azonos nagyságrendűvé válik.

⁴¹ Mivel az $\int C_p dT$ hőmennyiség minden esetre véges, ezért $\alpha < 1$. Ha nem maga a fajhő, hanem csak a $\partial C_p / \partial T$ derivált tart végtelenhez, akkor $-1 < \alpha < 0$; a (148,4) kifejezés ekkor csak a fajhő szinguláris részét határozza meg: $C_p = C_{p0} + C_{p1} |t|^{-\alpha}$.

⁴² A meghatározottság kedvéért itt és ezután mindenütt úgy tekintjük, hogy a nemszimmetrikus fázisnak a $t < 0$ hőmérsékletek felelnek meg.

* Az itt bevezetett ζ kitevőt a szakirodalom túlnyomó részében η jelöli. (A szerk.)

A gyenge terek tartományához a γ index tartozik, amely a szuszeptibilitás hőmérsékletfüggésének törvényét határozza meg:

$$\chi \propto |t|^{-\gamma}, \quad \gamma > 0. \quad (148,8)$$

Ebben a tartományban szerephez juthatnak a fent bevezetett indexek is: a térmentes esethez felírt (148,4)–(148,6) törvények természetesen a gyenge terek határesetére is vonatkoznak.

Az ellenkező határesetben erős tereknél viszont olyan kritikus indexeket vezetünk be, amelyek a termodinamikai mennyiségek és a korrelációs hossz térfüggését határozzák meg:

$$C_p \propto h^{-\varepsilon}, \quad (148,9)$$

$$\eta \propto h^{1/\delta} \quad (\delta > 0), \quad (148,10)$$

$$r_c \propto h^{-\mu} \quad (\mu > 0) \quad (148,11)$$

(a meghatározottság kedvéért feltesszük, hogy $h > 0$).⁴³

A fluktuációs tartományban a másodrendű fázisátalakulási pont közelében az anyag tulajdonságait leíró törvények univerzalitása – az előző szakaszban tárgyalt értelemben – azt jelenti, hogy a kritikus indexek is univerzálisak. Így azt várjuk, hogy értékük minden olyan szimmetriaváltozással járó átalakulás során egyforma lesz, amely egyetlen rendparaméterrel írható le.

A kritikus indexek között számos egzakt összefüggés áll fenn. Egy részük a különböző indexek definíciójából szinte közvetlenül következik; mi is ezeknek az összefüggéseknek a levezetésével fogjuk kezdeni.

A 144. §-ban már említettük, hogy a külső tér bekapcsolása a fázisátalakulást valamilyen meghatározott hőmérséklettartományban elmossa. Ennek a t tartománynak a nagyságát a korábban említett $\eta_{\text{ind}}(h) \sim \eta_{\text{sp}}(t)$ feltételből becsülhetjük meg, ha ezt most t -re vonatkozó feltételnek tekintjük adott h mellett. A (148,5) és (148,8) definíciók értelmében azt kapjuk, hogy

$$\eta_{\text{sp}} \propto |t|^\beta, \quad \eta_{\text{ind}} = \chi h \propto h |t|^{-\gamma};$$

és a két mennyiséget egyenlővé téve,

$$|t|^{\beta+\gamma} \propto h. \quad (148,12)$$

⁴³ A Landau-elméletnek a kritikus indexek következő értékei felelnek meg:

$$\alpha = 0, \quad \beta = 1/2, \quad \gamma = 1, \quad \delta = 3, \quad \varepsilon = 0, \quad \mu = 1/3, \quad \nu = 1/2, \quad \zeta = 0.$$

Másrészt ugyanezt a tartományt abból a feltételből is meghatározhatjuk, hogy a termodinamikai potenciál térrel kapcsolatos része ($-V\eta h$) nagyságrendben megegyezzen a termikus taggal; ez utóbbi: $\sim t^2 C_p$, mivel $C_p = -T \partial^2 \Phi / \partial T^2$. Ebből: $|t|^{2-\alpha-\beta} \propto h$, és a h térerősséget (148,12)-ből t -vel kifejezve, a következő egyenlőséget kapjuk:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \quad (148,13)$$

(J. W. Essam, M. E. Fisher, 1963).

A továbbiakban felhasználjuk azt a nyilvánvaló tényt, hogy az átalakulás „elmosódási” tartományának határán [vagyis a (148,12) feltétel mellett] a termodinamikai mennyiségeket a t hőmérséklettel és a h térrel egyaránt kifejezhetjük. Ezért például itt

$$\eta \propto |t|^\beta \propto h^{1/\delta},$$

majd (148,12) segítségével a h térerősséget t -vel kifejezve, a

$$\beta\delta = \beta + \gamma \quad (148,14)$$

egyenlőségre jutunk (B. Widom, 1964). Ugyanígy, a C_p fajhő kétfajta előállításából kiindulva, azt kapjuk, hogy

$$\varepsilon(\beta + \gamma) = \alpha. \quad (148,15)$$

A (148,14) és (148,15) egyenlőségek azokat az indexeket kapcsolják össze egymással, amelyek gyenge terekben a termodinamikai mennyiségek hőmérsékletfüggését, erős terekben pedig ezek h -függését határozzák meg.

Ugyanígy módon hasonló egyenlőséget kaphatunk a korrelációs hossz viselkedését meghatározó indexekre:

$$\mu(\beta + \gamma) = \nu. \quad (148,16)$$

Végül még egy összefüggést kaphatunk a (146,13) képlet két oldalán álló kifejezések becslése segítségével. A (148,8) definíció és (146,2) szerint a fluktuáció négyzetének átlaga egy adott V térfogatban:

$$\langle (\Delta\eta)^2 \rangle_V = \frac{T_c \chi}{V} \propto |t|^{-\gamma}.$$

A korrelációs függvény integrálját viszont a tér egy $\sim r_c^d$ nagyságú tartománya határozza meg, amelyben ez a függvény lényegesen különbözik nullától. A függvény nagyságrendje a (148,7) definíció szerint $\propto r_c^{-(d-2+\nu)}$. Ezért az integrál nagysága (d -dimenziós térben):

$$\propto r_c^d \cdot r_c^{-(d-2+\nu)} = r_c^{2-\nu} \propto |t|^{-\nu(2-\nu)}.$$

A két kifejezést összehasonlítva, a

$$\nu(2-\nu) = \gamma \quad (148,17)$$

egyenlőségre jutunk.

Így tehát nyolc index között öt összefüggést kaptunk. Ezek az összefüggések lehetővé teszik, hogy három független segítségével az összes indexet kifejezzük.

Ebből többek között levonhatjuk a már említett következtetést, hogy az α , γ , ν „hőmérsékleti” indexek értékei az átalakulási pont két oldalán egyformák. Ha ugyanis – például γ – különböző lenne $t > 0$ -nál és $t < 0$ -nál, akkor (148,14)-ből az következne, hogy a δ index függ t előjelétől. Mivel azonban ez az index olyan erős h terekre vonatkozik, amelyek csak a t előjelétől független $h \gg h_c$ feltételnek tesznek eleget, ezért maga az index sem függhet ettől az előjeltől (ugyanaz vonatkozik a másik két „térindexre”, ε -ra és μ -re is). Így a (148,13) és (148,16) összefüggésekből az következik, hogy az α és ν indexek is függetlenek t előjelétől.

A kapott eredmények alapján meghatározott következtetések vonhatók le a rendszer termodinamikai függvényeiről, ha t és h között tetszőleges összefüggés áll fenn. Szemléltessük ezt az $\eta(t, h)$ függvény példáján.

Vegyük fel ezt a függvényt az

$$\eta = h^{1/\delta} f\left(\frac{t}{h^{1/\beta\delta}}, t\right)$$

alakban (adott P mellett). Az f függvény első argumentumának fenti választása a (148,12) feltétel következménye, amely az erős és gyenge terek tartományát választja szét [és (148,14)-nek megfelelően elvégeztük a $\beta + \gamma = \beta\delta$ helyettesítést]; ez az argumentum minden értéket felvehet. A t argumentum viszont az átalakulási pont közelében mindig kicsi, és az $\eta(t, h)$ függvényben a vezető tagot úgy kapjuk meg, hogy t helyére nullát írunk. Így tehát

$$\eta(t, h) = h^{1/\delta} f\left(\frac{t}{h^{1/\beta\delta}}\right), \quad h > 0, \quad (148,18)$$

ahol f már csak egyetlen argumentum, $x = t/h^{1/\beta\delta}$ függvénye. A (148,18) kifejezést $h > 0$ -ra írtuk fel; annak következtében azonban, hogy a rendszer h és η egyidejű előjelváltására invariáns, a $h < 0$ -ra vonatkozó képletet (148,18)-ből egyszerűen a $h \rightarrow -h$, $\eta \rightarrow -\eta$ helyettesítéssel kaphatjuk meg.

Erős terekben ($x \ll 1$) a (148,10) törvényt kell kapnunk; ez azt jelenti, hogy

$$f(x) = \text{const}, \quad \text{ha } x \rightarrow 0. \quad (148,19)$$

Továbbá, ha $h \neq 0$, akkor a rendparaméter mind a $t > 0$, mind a $t < 0$ esetben nullától különböző, és a $t = 0$ pontnak semmilyen fizikai jelentése nincs; ez azt jelenti, hogy az $f(x)$ függvény sorba fejthető x egész hatványai szerint.

Gyenge terekben $t < 0$ esetén a rendparaméter a (148,5) törvényt követi, ha pedig $t > 0$, akkor $\eta = \chi h$, χ -t (148,8)-ból véve; ezekből a feltételekből azt kapjuk, hogy

$$f(x) \propto (-x)^\beta, \text{ ha } x \rightarrow -\infty; \quad f(x) \propto x^{-\gamma}, \text{ ha } x \rightarrow \infty. \quad (148,20)$$

A gyenge terek fogalma magában foglalja azt a feltételezést, hogy $t \neq 0$. Adott, nullától különböző t értékre a tér nulla értéke a termodinamikai függvényeknek nem szinguláris pontja. Ezért az $\eta(t, h)$ függvény $t \neq 0$ esetén a h változó egész hatványai szerint sorba fejthető (és ez a sorfejtés $t > 0$ -nál és $t < 0$ -nál különböző). E tulajdonság természetes megfogalmazása azonban azt igényelné, hogy az $\eta(t, h)$ függvényt ne a (148,18) alakban, hanem a h/t^{β_0} változó függvényeként írjuk fel.

Hasonló megfontolások alkalmazhatók a rendparaméter fluktuációinak korrelációs függvényére is. Így tér nélkül ez a függvény az r távolság mellett még a t paramétertől függ. Az átalakulási pont közelében azonban a $G(r; t)$ korrelációs függvény a

$$G(r; t) = \frac{1}{r^{d-2+\zeta}} g(r/r_0) \quad (148,21)$$

alakba írható, azaz egyetlen változó, $x = r/r_0$ függvénye segítségével előállítható. Ha $x \rightarrow 0$, akkor ez a függvény állandó határértékhez tart [a (148,7) definícióval összhangban], $x \rightarrow \infty$ esetén pedig exponenciálisan csökken, és a korrelációs hossz a hőmérséklet függvényében a (148,6) törvényt követi.

Feladat

Határozzuk meg a $\partial C_p / \partial T$ derivált hőmérsékletfüggésének törvényét $t \rightarrow 0$ esetén, ha C_p (148,4) szerint tart végtelenhez $\alpha > 0$ -val.

Megoldás. (148,1)-nél és (148,2)-nél nagyobb pontossággal, ha $t \rightarrow 0$, azt írhatjuk, hogy

$$C_p = T_c \frac{dP_c}{dT} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + a, \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \frac{dP_c}{dT} + \frac{b}{T_c} \frac{dT_c}{dT},$$

ahol a és b állandó. Ezeket a kifejezéseket (16,9)-be helyettesítve,

$$C_p \approx a - b - \frac{b^2}{C_p}.$$

Ha $C_p |t|^{-\alpha}$ szerint növekszik, akkor $\partial C_p / \partial T \propto |t|^{-(1-\alpha)}$. Ha $t = 0$, akkor a $C_p(t)$ függvénynek maximuma van a töréspontban függőleges érintővel.

149. §. A skálainvariancia

A (148,13)–(148,17) összefüggések levezetésekor nem használtunk feltevéseket az átalakulási pont közelében érvényes fluktuációs kép jellegére vonatkozóan.⁴⁴ A kritikus indexekkel kapcsolatos további következtetések levonásához azonban már ebben a vonatkozásban is meghatározott feltevések szükségesek.

Megjegyezzük, hogy az elméletben általában két, távolság jellegű mennyiség lép fel, amelyek a fluktuációk térbeli eloszlását határozzák meg: az r_c korrelációs hossz, és a test azon tartományának r_0 mérete, amelyben a rendparaméter fluktuációja négyzetének átlaga és jellemző egyensúlyi értéke összemérhetővé válik.⁴⁵ A (146,14) egyenlőtlenség, amely a Landau-elmélet alkalmazhatóságát biztosítja, az $r_c \gg r_0$ alakba írható [(146,13) és (146,11) szerint ugyanis a $V \sim r_0^d$ térfogatban $\langle (\Delta \eta)^2 \rangle \sim T_c / g r_0$, és ezt az $\eta^2 \sim \alpha |t|/b$ mennyiséggel egyenlővé téve azt kapjuk, hogy $r_0 \sim T_c b / g \alpha |t|$; ezt a (146,12)-ből vett r_c -vel összehasonlítva, a (146,15) feltételt kapjuk]. Ha $t \rightarrow 0$, akkor r_0 gyorsabban nő, mint r_c , és a Landau-tartomány határán ezek a mennyiségek összemérhetővé válnak. A fluktuációs tartományról [amelyet (146,15)-tel ellenkező értelmű egyenlőtlenség határoz meg] tett alapvető feltevéseinknek az a lényege, hogy itt nincs semmilyen kis paraméter az elméletben. Az $r_0 \sim r_c$ kapcsolat például mindenütt érvényben marad, és így a fluktuációt jellemző egyetlen méret r_c . Ezt a feltételezést a skálainvariancia hipotézisének nevezzük (L. Kadanoff, 1966; A. Z. Patasinszkij, V. L. Pokrovszkij, 1966).

A fluktuációk becsléséhez a $V \sim r_c^d$ térfogatban a (146,2) képletet használhatjuk fel.⁴⁶ A

$$\frac{T_c \chi}{V} \sim \eta^2 \quad (149,1)$$

feltételbe behelyettesítve a $V \sim r_c^d$ térfogatot, majd a χ , r_c , η mennyiségeket a kritikus indexek definícióinak megfelelően t hatványaival kifejezve, a $vd - \gamma = 2\beta$ egyenlőséget kapjuk, vagy (148,13) figyelembevételével:

$$vd = 2 - \alpha. \quad (149,2)$$

A fenti és a 148. §-ban kapott összefüggések alapján megállapíthatjuk, hogy a kritikus indexek közül csak kettő független, amelyekkel az összes többi kifejezhető.⁴⁷

⁴⁴ Ezért természetes, hogy ezek az összefüggések a Landau-elméletben is teljesülnek.

⁴⁵ A fluktuációk eloszlásakor természetesen csak az atomi méretekhez képest nagy távolságokról beszélünk.

⁴⁶ Emlékeztetünk arra, hogy ilyen alakban (azaz a χ szuszceptibilitással kifejezve) ez a képlet általános jellegű, és nincs kapcsolatban a Landau-elmélet feltételezéseivel (lásd a 25. lábjegyzetet).

⁴⁷ A Landau-elméletben nincs skálainvariancia [és ezért a (149,2) egyenlőség sem áll fenn].

A skálainvariancia megkövetelése lehetővé teszi, hogy a kritikus indexek közötti összefüggéseket egységesen és teljesen általánosan határozzuk meg. Ehhez mindenképp megadjuk e követelmény egy formálisabb meghatározását.

Változtassuk meg az összes térbeli távolság léptékét ugyanazzal az u állandóval: $r \rightarrow r/u$. Ekkor a skálainvariancia azt jelenti, hogy a t, h, η mennyiségek dimenziójának léptékét megváltoztathatjuk úgy, hogy az elmélet minden összefüggése változatlan maradjon. Más szóval, a $\Delta_t, \Delta_h, \Delta_\eta$ kitevőket (az úgynevezett *lépték-dimenziókat*) a

$$t \rightarrow tu^d, \quad h \rightarrow hu^{d_h}, \quad \eta \rightarrow \eta u^{d_\eta}, \quad \text{ha} \quad r_i^1 \rightarrow r_i/u \quad (149,3)$$

transzformációkban megválaszthatjuk úgy, hogy az u szorzó minden összefüggésből kiessen.

A hosszúság léptékének megváltozása többek között a korrelációs hossz ugyanilyen megváltozására vezet ($r_c \rightarrow r_c/u$); ezáltal biztosítva van a korrelációs függvény aszimptotikus kifejezésének invarianciája [$\sim \exp(-r/r_c)$]. A (148,6) és (148,11) definíciók szerint $h = 0$ esetén a korrelációs hossz $r_c = \text{const} \cdot t^{-\nu}$, $t = 0$ esetén pedig $r_c = \text{const} \cdot h^{-\mu}$. A (149,3) transzformációt elvégezve, és megkövetelve, hogy az ezekben a kifejezésekben szereplő együttthatók változatlanok maradjanak, azt kapjuk, hogy

$$\Delta_t = \frac{1}{\nu}, \quad \Delta_h = \frac{1}{\mu}. \quad (149,4)$$

Tekintsük ezután a termodinamikai potenciál megváltozását a h tér infinitezimálisan kis változásakor. A (144,2) összefüggés szerint

$$d\Phi = -V\eta dh$$

(ha $t = \text{const}$ és, mint mindig, $P = \text{const}$). Mértéktranszformáció során a térfogat megváltozása $V \rightarrow V/u^d$; $d\Phi$ kifejezése akkor marad változatlan, ha

$$Vu^{-d} \cdot \eta u^{d_\eta} \cdot dh u^{d_h} = V\eta dh,$$

amiből azt kapjuk, hogy

$$\Delta_\eta = d - \Delta_h = d - \frac{1}{\mu}. \quad (149,5)$$

Így tehát a $\Delta_t, \Delta_h, \Delta_\eta$ dimenziókat kifejeztük két kritikus indexszel, μ -vel és ν -vel. A további összefüggések skálainvarianciájának feltételéből már a többi kritikus index fejezhető ki ennek a kettőnek a segítségével.

Követeljük most meg a rendszer „állapotegyenletének”, azaz a hőmérséklet és a tér segítségével kifejezett $\eta = \eta(t, h)$ rendparaméternek az invarianciáját. Ez azt jelenti,

hogy fenn kell állnia a következő egyenlőségnek:

$$\eta(tu^d, hu^{d_h}) = u^{d_\eta} \eta(t, h).$$

E függvényegyenlet megoldása:

$$\eta(t, h) = h^{\Delta_\eta / \Delta_h} f\left(\frac{t}{h^{\Delta_t / \Delta_h}}\right) = h^{\mu d - 1} f\left(\frac{t}{h^{\mu/\nu}}\right). \quad (149,6)$$

Hasonló megfontolások alkalmazhatók a $\Phi(t, h)$ termodinamikai potenciálra is (pontosabban ennek szinguláris részére; a továbbiakban Φ -n ezt fogjuk érteni). A test teljes termodinamikai potenciálja – mivel additív mennyiség – a test térfogatával arányos. Ezért annak a feltétele, hogy ez a potenciál mértéktranszformációra invariáns legyen, az

$$\frac{1}{u^d} \Phi(tu^d, hu^{d_h}) = \frac{1}{u^d} \Phi(tu^{1/\nu}, hu^{1/\mu}) = \Phi(t, h)$$

alakba írható. Ebből

$$\Phi(t, h) = h^{d_\mu \varphi} \left(\frac{t}{h^{\mu/\nu}}\right). \quad (149,7)$$

Az f és a φ függvények a (149,6) és (149,7) képletek szerint természetesen kapcsolatban vannak egymással, mivel $-\partial\Phi/\partial h = \eta V$. A (149,6) és (149,7) kifejezéseket itt $h > 0$ -ra írjuk fel; mivel az effektív Hamilton-operátor a $h \rightarrow -h$, $\eta \rightarrow -\eta$ helyettesítésre invariáns, ezért a $h < 0$ -ra vonatkozó képleteket a felírt kifejezésekből ugyanezzel a helyettesítéssel kaphatjuk meg.⁴⁸

A további számításokat a (149,7) képlet alapján végezzük el. Ahogy (148,18)-cal kapcsolatban már említettük, egy adott, nullától különböző h -nál a termodinamikai függvényeknek nincs szingularitásuk t -ben, és ezért ennek a változónak egész hatványai szerint sorba fejthetők. Ez azt jelenti, hogy ha $h \neq 0$, akkor $t \rightarrow 0$ esetén a (149,7)-ben előforduló $\varphi(x)$ függvény az $x = t/h^{\mu/\nu}$ kis változó egész hatványai szerint sorba fejthető. Ennek a sorfejtésnek az első tagjai:

$$\Phi(t, h) \propto h^{\mu d} \left[1 + c_1 \frac{t}{h^{\mu/\nu}} + c_2 \frac{t^2}{h^{2\mu/\nu}} + \dots \right], \quad (149,8)$$

⁴⁸ Ismét emlékeztetünk arra, hogy az effektív Hamilton-operátorban η változóként szerepel, amely szerint az állapotösszegben integrálni kell. A termodinamikai képletekben viszont η a rendparaméter egyensúlyi értékét jelenti, amit az állapotösszezből meghatározott termodinamikai potenciál $\partial\Phi/\partial h$ (vagy $\partial\Omega/\partial h$) deriváltja határoz meg. Az effektív Hamilton-operátor szimmetriája természetesen hasonló szimmetriára vezet a termodinamikai összefüggésekben.

ahol c_1, c_2 állandó együtthatók. Ha most megköveteljük, hogy a rendparaméter és a fajhő, melyek az

$$\eta = -\frac{1}{V} \frac{\partial \Phi}{\partial h}, \quad C_p \approx -T_c \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2}$$

összefüggések alapján számíthatók ki, $t \rightarrow 0$ esetén az $\eta \propto h^{1/\delta}$ és $C_p \propto h^{-\epsilon}$ törvényeknek megfelelően viselkedjenek (ami az erős tér esetének felel meg), akkor a kritikus indexek között két összefüggést kapunk:

$$(\mu d - 1)\delta = 1, \quad \mu \left(\frac{2}{\nu} - d \right) = \epsilon.$$

Könnyen ellenőrizhetjük, hogy ezek valóban következnek a már ismert összefüggésekből, amelyeket korábban, más módszerrel kaptunk.

Legyen most t értéke nullától különböző; ekkor a termodinamikai mennyiségeknek nincs szingularitásuk a h változó nulla értékénél, és ezért a $\Phi(t, h)$ függvény h egész hatványai szerint sorba fejthető. Ez azt jelenti, hogy ha $t \neq 0$ esetén $h \rightarrow 0$, akkor a $\varphi(x)$ függvény $1/x = h^{\mu/\nu}/t$ kis változó szerinti sorfejtésének a következő alakúnak kell lennie:

$$\varphi(x) \propto x^{\nu d} [1 + c_1 x^{-\nu/\mu} + c_2 x^{-2\nu/\mu} + \dots];$$

az $x^{\nu d}$ tényező semlegesíti a $h^{\mu/\nu}$ törtekitevőjű hatványt, a sorfejtés változója pedig $x^{-\nu/\mu} \propto h$. A sorfejtés azonban $t > 0$ -nál és $t < 0$ -nál különböző. Ha $t > 0$, akkor a $\Phi(t, h)$ potenciál csak h páros hatványait tartalmazza, mivel a $-\partial\Phi/\partial h = V\eta$ derivált (a szimmetrikus fázisban) h páratlan függvénye:

$$\Phi \propto t^{\nu d} \left[1 + c_2 \frac{h^2}{t^{2\nu/\mu}} + \dots \right], \quad t > 0, \quad h \rightarrow 0. \quad (149,9)$$

Ha $h \rightarrow 0$, akkor a fajhő a $t^{-\alpha}$, a rendparaméter pedig az $\eta = \chi h \propto h t^{-\gamma}$ (gyenge térnek megfelelő) törvény szerint változik; könnyen meggyőződhetünk arról, hogy az ebből kapható összefüggések is ekvivalensek a már ismert eredményeinkkel. Ha viszont $t < 0$, akkor $\Phi(t, h)$ sorfejtése $h \rightarrow 0$ esetén h minden egész kitevős hatványát tartalmazza:

$$\Phi \propto (-t)^{\nu d} \left[1 + c_1 \frac{h}{(-t)^{\nu/\mu}} + c_2 \frac{h^2}{(-t)^{2\nu/\mu}} + \dots \right], \quad t < 0, \quad h \rightarrow 0 \quad (149,10)$$

(természetesen más c_1, c_2 együtthatókkal).⁴⁹ Könnyen ellenőrizhetjük, hogy a spontán (h -től független) rendparaméterre a kívánt $(-t)^\beta$ törvényt kapjuk.

A korrelációs hossz transzformációjáról korábban beszélteünk. Meg kell még vizsgálni az η paraméter fluktuációinak korrelációs függvényeit $t \rightarrow 0$ esetén és biztosítani kell, hogy a

$$G(r) = \text{const} \cdot r^{-(d-2+\zeta)} \quad (t = 0)$$

kifejezés skálainvariáns legyen. Úgy vesszük, hogy a fluktuáló $\eta(\mathbf{r})$ mennyiség a tér különböző pontjaiban függetlenül transzformálódik, az $\bar{\eta}$ átlagértékhez hasonlóan; itt lényeges, hogy olyan r távolságokról beszélünk, amelyek bár kicsik a korrelációs hosszhoz képest, de azért nagyok az atomok közötti távolságokhoz viszonyítva. A korrelációs függvény ekkor $G \rightarrow G u^{2d}$ szerint transzformálódik, és így a

$$d + 2 - \frac{2}{\mu} = \zeta \quad (149,11)$$

feltételt kapjuk. Ez is következik a már ismert egyenlőségekből.

Befejezésül foglalkozunk a kritikus kitevők számértékeivel. A kísérleti adatok és a számítások eredményei azt mutatják, hogy (a háromdimenziós esetben) az α és ζ indexek elég kicsik: $\alpha \sim 0,1$, $\zeta \sim 0,05$. A (149,12) táblázat első sorában megadjuk a többi index értékét, feltételezve, hogy $\alpha = \zeta = 0$ ($d = 3$). A második sorban azokat az értékeket soroljuk fel, amelyeket akkor kapunk, ha α -ra és ζ -ra a 147. §-ban ismertetett Wilson-módszer alapján becsült értékeket tételezzük fel [olyan átalakulásokra, amelyek a (147,6) effektív Hamilton-operátorral és egyetlen rendparaméterrel leírhatók]:

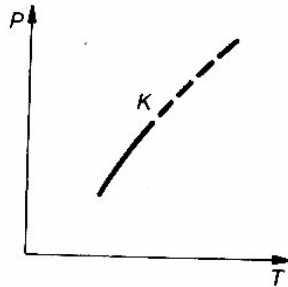
α	β	γ	δ	ϵ	μ	ν	ζ
0	1/3	4/3	5	0	2/5	2/3	0
0,08	0,33	1,26	4,8	0,05	0,40	0,64	0,04

(149,12)

⁴⁹ Ha (149,10), mondjuk, a $h > 0$ terekre vonatkozik, akkor a $h < 0$ -ra érvényes képletet ebből a $h \rightarrow -h$ helyettesítéssel kaphatjuk meg. Emlékeztetünk arra (l. 144. §), hogy $t < 0$ esetén a különböző előjelű terekben fellépő állapotok fizikailag azonos „fázisokhoz” tartoznak, amelyek a rendparaméter előjelében különböznek egymástól (mind a spontán, mind a tér által indukált rendparaméter előjelében); ha $h \rightarrow 0$, akkor ez a két fázis egymással egyensúlyban van.

150. §. A folytonos fázisátalakulások izolált és kritikus pontjai

A másodrendű fázisátalakulások görbéje, amely a különböző szimmetriájú fázisokat választja el (a P, T síkban), természetesen nem végződik egyszerűen valamilyen pontban. Ez a görbe azonban átmehet egy elsőrendű fázisátalakulási görbébe. Azt a pontot, amelyben az egyik görbe a másikba megy át, a *másodrendű fázisátalakulás kritikus pontjának* nevezhetjük; ez bizonyos értelemben a szokásos kritikus ponthoz hasonló (a K pont a 66. ábrán; ezen és e szakasz következő ábráin a folytonos és a szaggatott vonalak az első-, ill. másodrendű fázisátalakulások pontjainak görbéit jelentik).⁵⁰



66. ábra

A Landau-elmélet keretein belül az anyag tulajdonságai ilyen pont közelében a rendparaméter hatványai szerinti sorfejtés módszerével vizsgálhatók, amelyet a 143. §-ban tárgyaltunk (L. D. Landau, 1935).

A (143,3) sorfejtésben a kritikus pontot az határozza meg, hogy ott az $A(P, T)$ és $B(P, T)$ együtthatók nullává válnak (mindaddig, amíg $A = 0, B > 0$, másodrendű fázisátalakulással van dolgunk, és így ezeknek az átalakulásoknak a görbéje csak ott fejeződhet be, ahol B előjelet vált). Ahhoz, hogy a test állapota magában a kritikus pontban stabil legyen, az szükséges, hogy az ötödrendű tag azonosan eltűnjön, és a hatodrendű tag pozitív legyen. Így tehát a

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0(P, T) + A(P, T)\eta^2 + B(P, T)\eta^4 + D(P, T)\eta^6 \quad (150,1)$$

sorfejtésből indulunk ki, és a kritikus pontban $A_c = 0, B_c^1 = 0, D_c^1 > 0$.

A nemszimmetrikus fázisban a termodinamikai potenciál minimalizálásából azt kapjuk, hogy

$$\eta^2 = \frac{1}{3D} [-B + \sqrt{B^2 - 3AD}]. \quad (150,2)$$

Ennek a fázisnak az entrópiája ($S = -\partial\Phi/\partial T$) az η -ban magasabb rendű tagokat elhagyva: $S = S_0 - a\eta^2$, ahol $a = \partial A/\partial T$. Még egyszer differenciálva, megkapjuk a fajhőt:

$$C_p = \frac{Ta^2}{2\sqrt{B^2 - 3AD}}, \quad (150,3)$$

ahol csak azt a tagot írtuk fel, amelynek nevezője a kritikus pontban nullához tart.

Vezessük be azt a $T_0 = T_0(P)$ hőmérsékletet, amelyre $B^2 - 3AD = 0$; nyilvánvaló, hogy $P = P_c$ -nél T_0 megegyezik T_c -vel. A $B^2 - 3AD$ mennyiség $T - T_0$ szerinti sorfejtésének első tagja:

$$B^2 - 3AD = -3a_0D_0(T - T_0). \quad (150,4)$$

A kritikus pont közelében a $T_c(P) - T_0(P)$ különbség másodrendű kis mennyiség; $T = T_c(P)$ esetén ugyanis $A = 0$, és ezért

$$T_c(P) - T_0(P) = -\frac{B^2}{3a_0D_0}, \quad (150,5)$$

azaz ha $P \rightarrow P_c$, a különbség B^2 szerint tart nullához.

A (150,4) összefüggést (150,3)-ba helyettesítve,

$$C_p = \left(\frac{T_c^2 a^3}{12D}\right)_c \frac{1}{\sqrt{T_0 - T}} \quad (150,6)$$

(ebben a képletben szereplő együtthatót ugyanilyen pontossággal T_0 helyett T_c -nél is vehetjük). Így tehát a nemszimmetrikus fázis fajhője a kritikus ponthoz közeledve $(T_0 - T)^{-1/2}$ szerint növekszik.

Magán a másodrendű fázisátalakulási görbén levő állapotokra (150,3)-ban $A = 0$ -t feltételezve [vagy (150,5)-öt (150,6)-ba helyettesítve], azt kapjuk, hogy

$$C_p^{(1)} = \frac{T_c a_c^2}{2B}. \quad (150,7)$$

A kritikus pontban nullához tartó B mennyiség ennek környezetében $(T - T_c)$ -vel [vagy $(P - P_c)$ -vel] arányos.

⁵⁰ Az irodalomban ezt a pontot *trikritikus pontnak* is nevezik.

Határozzuk most meg a nemszimmetrikus fázis fajhőjét az elsőrendű átalakulások görbéjén, de újból a kritikus pont közelében. Ennek a görbének a pontjaiban két különböző fázis – a szimmetrikus és a nemszimmetrikus – van egyensúlyban egymással. A másodikban az η paraméter értékét a $\Phi(\eta) = \Phi_0$ egyensúlyi feltétel határozza meg, és ezzel egyidejűleg a $\partial\Phi/\partial\eta = 0$ egyenlőségnek is teljesülnie kell. Ezekből a feltételekből [Φ -t (150,1)-ből véve] az

$$A + B\eta^2 + D\eta^4 = 0, \quad A + 2B\eta^2 + 3D\eta^4 = 0$$

egyenleteket kapjuk, ahonnan

$$\eta^2 = -\frac{B}{2D}; \quad (150,8)$$

ezt az értéket újból a $\Phi(\eta) = \Phi_0$ egyenletbe helyettesítve:

$$4AD = B^2. \quad (150,9)$$

Ez az elsőrendű átalakulások görbéjének egyenlete.

A nemszimmetrikus fázis fajhőjét ezen a görbén egyszerűen úgy kaphatjuk meg, hogy (150,9)-et (150,3)-ba helyettesítjük:

$$C_p^{(1)} = \frac{T_c^2 \alpha_c^2}{|B|}. \quad (150,10)$$

Ezt az értéket (150,7)-tel összehasonlítva, látjuk, hogy az elsőrendű átalakulások görbéjén a fajhő kétszer akkora, mint a másodrendű fázisátalakulások görbéjén a kritikus ponttól ugyanolyan távolságra. Az átalakulási hő a nemszimmetrikusból a szimmetrikus fázisba való átalakulás során

$$q = T_c(S_0 - S) = \left(\frac{dT}{2D}\right)_c |B|. \quad (150,11)$$

Megmutatjuk még, hogy az elsőrendű átalakulások görbéje a kritikus pontban törés nélkül kapcsolódik a másodrendű átalakulások görbéjéhez. Az első görbén a dT/dP deriváltat a

$$2DdA + 2AdD - BdB = 0$$

feltétel határozza meg, amelyet a (150,9) egyenlet differenciálásával kaphatunk. A másodrendű átalakulások görbéjének egyenlete pedig $A = 0$, és így dT/dP -t a $dA = 0$ feltétel határozza meg. De a kritikus pontban $A = 0$, $B = 0$, és a két fel-

tétel megegyezik, úgyhogy dT/dP -nek nincs ugrása. Hasonló módon győződhetünk meg arról, hogy a d^2T/dP^2 második deriválnak ugrása van ebben a pontban.

A $P = P_c$ egyenesen a kritikus ponthoz közeledve a C_p fajhő – (150,6)-nak megfelelően – $|t|^{-1/2}$ szerint változik, vagyis az α index értéke $1/2$ (ugyanilyen törvény érvényes akkor is, ha a P, T síkon bármilyen más irányból közeledünk a kritikus ponthoz, kivéve azt az irányt, amely a másodrendű átalakulások görbéjének – azaz $A = 0$ -nak – felel meg; itt t szerepét a K ponttól mért távolság játssza). A rendparaméter a nemszimmetrikus fázisban az $\eta \approx (-A/3D)^{1/4} \propto |t|^{1/4}$ törvény szerint változik, azaz $\beta = 1/4$. A korrelációs hossz viselkedését meghatározó ν index értéke ugyanaz ($\nu = 1/2$), mint bármely más másodrendű átalakulási pontnál (a Landau-elméletben); abban a közelítésben, amelyben a (146,8) képletet levezettük, B nullához tartása nem befolyásolja az eredményt. A többi indexre (148,13)–(148,17)-ből a következő értékeket kapjuk: $\gamma = 1$, $\delta = 5$, $\varepsilon = \mu = 2/5$, $\zeta = 0$.

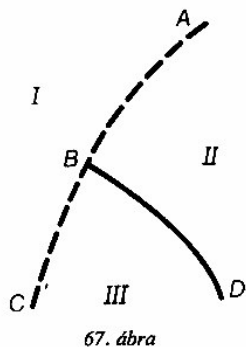
Már tudjuk, hogy a Landau-elmélet, amelyre a fenti levezetések épülnek, a másodrendű átalakulások görbéjének közelében nem alkalmazható. Érdekes azonban, hogy ennek az elméletnek az alkalmazhatósági feltételei a kritikus ponthoz közeledve kedvezőbbé válnak, ami már a (146,15) egyenlőtlenégből is látható, amelynek jobb oldalán éppen B szerepel. Természetesen B nullához tartása nem jelenti azt, hogy a fluktuációs korrekciók a kritikus pontban teljesen hiányoznak. De az indexek fenti értékei már kielégítik a skálainvariancia (149,2) összefüggését. Természetes ezért, hogy a fluktuációs elmélet eredményei csak a kritikus ponttól mért távolság logaritmusának hatványaiiban különböznek a Landau-elmélet eredményeitől (megjegyezzük, hogy a kritikus indexek nem érintik a logaritmikus tényezőket).

Ezután (ismét a Landau-elmélet keretein belül) az első- és másodrendű fázisátalakulások görbéinek metszéspontjaira jellemző néhány tulajdonsággal foglalkozunk.

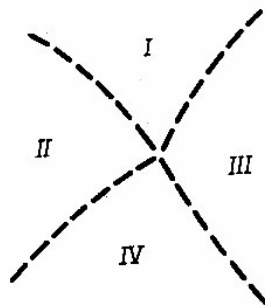
A nemszimmetrikus fázis szimmetriáját egy másodrendű fázisátalakulás során (ahogy ezt a 145. §-ban megmutattuk) Φ -nek – mint a $\gamma_i = \eta_i/\eta$ együtthatók függvényének – a sorfejtésében szereplő negyedrendű tagok minimalizálásával határozhatjuk meg. De ezek a tagok P -től és T -től is függenek, és ezért előfordulhat, hogy az átalakulási görbe különböző szakaszain a nemszimmetrikus fázis különböző szimmetriájú lesz. A legegyszerűbb ilyen típusú eset az, amikor a másodrendű átalakulások görbéje (az AC görbe a 67. ábrán) és az elsőrendű átalakulások görbéje (a BD görbe) metszi egymást. Az I tartomány a szimmetrikus fázis, és a II és III fázisok szimmetriacsoportjai az I fázis szimmetriacsoportjának részcsoportjai. Ezek azonban általában nem részcsoportjai egymásnak, és ezért az ezeket a fázisokat elválasztó BD görbe egy elsőrendű átalakulási görbe. A B pontban mindhárom fázis azonos.⁵¹

⁵¹ Valószínű, hogy a fluktuációs korrekciók szingularitásra vezethetnek a B pontban: az AB és CB görbék találkozásánál egy töréspont jelenhet meg.

A 68. ábrán több másodrendű átalakulási görbe találkozásának lehetséges típusát mutatjuk be. Ha I a legszimmetrikusabb fázis, akkor a II és III fázisok szimmetriacsoportjai az I fázis szimmetriacsoportjának részcsoporthai, a IV fázis szimmetriacsoportja pedig mind a II , mind a III fázis szimmetriacsoportjának részcsoportha.⁵²



67. ábra



68. ábra

Végül hátra van még annak az esetnek a vizsgálata, amikor a termodinamikai potenciál sorfejtésében a harmadrendű tagok nem azonosan nullák. Ebben az esetben egy folytonos fázisátalakulási pont létezésének az a feltétele, hogy az $A(P, T)$ együttműködővel együtt a (145,6) sorfejtés harmadrendű invariánsaiban előforduló $C_3(P, T)$ együttműködők is nullák legyenek. Nyilvánvaló, hogy ez csak akkor lehetséges, ha mindössze egy harmadrendű invariáns van; ellenkező esetben kettőnél több egyenletet kapnánk két ismeretlenre (P -re és T -re). Egyetlen harmadrendű invariáns jelenléte esetén az $A(P, T) = 0$ és a $C(P, T) = 0$ egyenletek a P, T értékek megfelelő párait határozzák meg, azaz a folytonos fázisátalakulás pontjai izolált pontok.

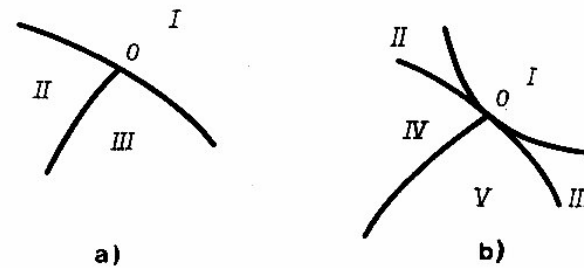
Mivel ezek a pontok izoláltak, ezért az elsőrendű fázisátalakulások görbéinek metszéspontjában helyezkedhetnek el meghatározott módon (a P, T síkban). Tekintettel arra, hogy a folytonos átalakulás ilyen izolált pontjait kísérletileg még nem figyelték meg, részletes levezetését nem közöljük, csak az eredményeket ismertetjük.⁵³

A legegyszerűbb típus a 69a ábrán látható. Az I fázis magasabb, a II és III fázisok pedig alacsonyabb szimmetriájúak; itt a II és III fázisok szimmetriája egyforma, és ezek a fázisok csak η előjelében különböznek egymástól. A folytonos átalakulási pontban (az O pont a 69. ábrán) a három fázis azonosává válik.

⁵² Az irodalomban a 67. ábrán látható típusú metszéspontot *bikritikusnak*, a 68. ábrán látható típusút pedig *tetrakritikusnak* nevezik.

⁵³ L. L. D. Landau, ZSETF 7, 19 (1937) (Összegyűjtött művek, I. kötet, 28. hivatkozás, „Nauka”, 1969).

Bonyolultabb esetben a folytonos átalakulási pontban kettő (mint a 69b ábrán) vagy több elsőrendű fázisátalakulási görbe érinti egymást. Az I fázis a legszimmetrikusabb, a többi kevésbé szimmetrikus; a II és III (valamint a IV és V) fázisok szimmetriája egyforma, és ezek a fázisok csak η előjelében különböznek egymástól.



69. ábra

151. §. Másodrendű fázisátalakulás kétdimenziós rácsban

Mivel a kritikus indexek elméleti meghatározása általános alakban nem lehetséges, ezért különös jelentőséget kapnak az olyan egyszerű modellek, amelyek lehetővé teszik a másodrendű fázisátalakulással kapcsolatos feladatok pontos, analitikus megoldását. Ilyen a kétdimenziós rács egy meghatározott modellje, amelyben a fázisátalakulás problémáját először *Onsager* oldotta meg (*L. Onsager, 1944*).⁵⁴

A vizsgált modell egy N rácspontból álló sík négyzetrács, amelynek minden pontjában egy „dipólus” van a rács síkjára merőleges tengellyel. Egy dipólus két ellentétes irányban állhat, és így a rácsban levő dipólusok lehetséges konfigurációinak száma 2^N .⁵⁵ A különböző konfigurációkat a következő módon írhatjuk le. Minden rácsponthoz (egész értékű k, l koordinátákkal) egy σ_{kl} változót rendelünk, amely két értéket, ± 1 -et vehet fel a dipólus két lehetséges irányának megfelelően. Ha csak a szomszédos dipólusok közötti kölcsönhatásra szorítkozunk, akkor a konfiguráció energiáját az

$$E(\sigma) = -J \sum_{k,l=1}^L (\sigma_{kl}\sigma_{k,l+1} + \sigma_{kl}\sigma_{k+1,l}) \quad (151,1)$$

⁵⁴ *Onsager* eredeti módszere rendkívül bonyolult volt. Ezután néhány szerző leegyszerűsítette a feladat megoldását. Itt *N. V. Vdovicsenko* (1964) módszerét ismertetjük (*Ward és Kac* módszerének néhány gondolatát részben felhasználva; *J. C. Ward, M. Kac, 1952*).

alakba írhatjuk (a rácsot egy nagy négyzetnek képzeljük, és L a rács egyik élén levő rácspontok száma: $N = L^2$).⁵⁶ A J paraméter a szomszédos dipóluspárok kölcsönhatási energiáját határozza meg, ami $-J$ vagy $+J$ annak megfelelően, hogy a dipólusok azonos, vagy ellentétes irányban állnak. Tételezzük fel, hogy $J > 0$. Ekkor a „teljesen polarizált” (rendezett) konfigurációnak van a legkisebb energiája, amelyben minden dipólus egyirányban áll. Ez a konfiguráció abszolút nulla fokon valósul meg; a hőmérséklet növekedésével a rendezettség mértéke csökken, és az átalakulási pontban nullává válik, ekkor a dipólusok mindkét iránya egyenlően valószínű.

A termodinamikai mennyiségek meghatározásához ki kell számítani a

$$Z = \sum_{(\sigma)} e^{-E(\sigma)/T} = \sum_{(\sigma)} \exp \left\{ \theta \sum_{k,l} (\sigma_{kl}\sigma_{k,l+1} + \sigma_{kl}\sigma_{k+1,l}) \right\} \quad (151,2)$$

állapotösszeget, az összes lehetséges 2^N különböző konfigurációt figyelembe véve (itt bevezettük a $\theta = J/T$ jelölést). Vegyük észre, hogy

$$\exp(\theta\sigma_{kl}\sigma_{k'l'}) = \text{ch } \theta + \sigma_{kl}\sigma_{k'l'} \text{ sh } \theta = \text{ch } \theta(1 + \sigma_{kl}\sigma_{k'l'} \text{ th } \theta),$$

amiről könnyen meggyőződhetünk, ha az egyenlőség mindkét oldalát θ hatványai szerint sorba fejtsük, és figyelembe vesszük, hogy $\sigma_{kl}^2 = 1$. Ezért a (151,2) kifejezést átírhatjuk a

$$Z = (1 - x^2)^{-N} S \quad (151,3)$$

alakba, ahol

$$S = \sum_{(\sigma)} \prod_{k,l=1}^L (1 + x\sigma_{k,l}\sigma_{k,l+1})(1 + x\sigma_{k,l}\sigma_{k+1,l}) \quad (151,4)$$

(itt bevezettük az $x = \text{th } \theta$ jelölést).

Az összegezés jele után (151,4)-ben az x és σ_{kl} változóknak egy polinomja áll. Mivel minden (k, l) rácspont négy szomszédal áll kölcsönhatásban, ezért a polinomban mindegyik σ_{kl} csak a nulladik, első, ..., negyedik hatványon fordulhat elő. A $\sigma_{kl} = \pm 1$ változóra való összegezés után σ_{kl} páratlan hatványait tartalmazó tagok kiesnek, és így csak σ_{kl} nulladik, második vagy negyedik hatványával arányos tagok adnak nullától különböző járulékot. Mivel $\sigma_{kl}^0 = \sigma_{kl}^2 = \sigma_{kl}^4 = 1$, ezért a polinom minden olyan tagja, amely az összes σ_{kl} változót páros kitevőn tartalmazza, az összeghez a konfigurációk teljes számával, 2^N -nel arányos járulékot ad.

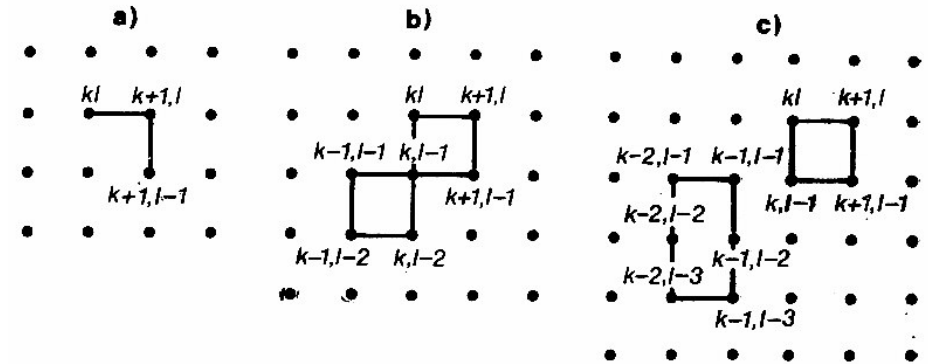
⁵⁶ Ez a modell Ising-modellként ismert az irodalomban; valójában először Lenz vezette be (W. Lenz, 1920), és az egydimenziós esetre (amelyben nincs fázisátalakulás) Ising vizsgálta (E. Ising, 1925).

⁵⁷ Természetesen feltételezzük, hogy az L szám makroszkopikusan nagy, és a továbbiakban mindent elhanyagoljuk azokat a hatásokat, amelyek a rács szélei közelében levő rácspontok sajátos tulajdonságaiival kapcsolatosak.

A polinom minden tagjának egyértelműen megfeleltethető a szomszédos rácspontok megfelelő pártjait összekapcsoló vonalak („kötések”) egy meghatározott halmaza. Így a 70. ábrán látható gráfoknak a következő tagok felelnek meg:

- a) $x^2\sigma_{kl}\sigma_{k+1,l}^2 + \sigma_{k+1,l-1}$,
- b) $x^8\sigma_{kl}^2\sigma_{k+1,l}^2 + \sigma_{k+1,l-1}\sigma_{k,l-1}^2 + \sigma_{k,l-1}^2\sigma_{k-1,l-1}^2 + \sigma_{k-1,l-2}$,
- c) $x^{10}\sigma_{kl}^2\sigma_{k+1,l}^2 + \sigma_{k+1,l-1}\sigma_{k,l-1}^2 + \sigma_{k,l-1}^2\sigma_{k-1,l-1}^2 + \sigma_{k-1,l-1}^2\sigma_{k-1,l-2}^2 + \sigma_{k-1,l-2}^2 + \sigma_{k-1,l-3}$.

A gráf minden éléhez az x szorzót, az élek végpontjaihoz pedig a σ_{kl} tényezőt rendelhetjük hozzá.



70. ábra

Az a tény, hogy az állapotösszegebe a polinomnak csak azok a tagjai adnak nullától különböző járulékot, amelyek az összes σ_{kl} -et páros hatványon tartalmazzák, geometriailag azt jelenti, hogy a gráf minden pontjában vagy kettő, vagy négy kötés végződik. Más szóval, csak a zárt gráfokra kell összegezni, megengedve az önmagukat metsző gráfokat is [mint a $(k, l-1)$ pontban a 70b ábrán].

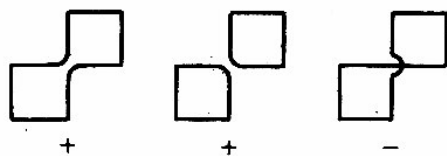
Így tehát az S összeg a következő alakba írható:

$$S = 2^N \sum_r x^r g_r, \quad (151,5)$$

ahol g_r az r (páros) számú kötésből felépített zárt gráfok száma; itt minden széteső gráfot (például a 70c ábrán látható gráfot) csak egyszer veszünk számításba.

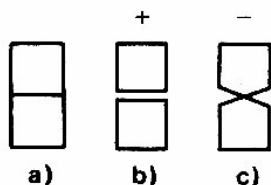
A további számítás két lépésből áll: 1. az említett alakú gráfokra vonatkozó összeget az összes lehetséges zárt hurokra vett összeggé alakítjuk át, 2. a kapott összeg kiszámítását visszavezetjük egy rácspont „bolyongásának” feladatára.

Mindegyik gráfot egy vagy több zárt hurok halmazának tekintjük. Az olyan gráfoknál, amelyek önmagukat nem metszik át, egy ilyen előállítás nyilvánvaló; így a 70c ábrán látható gráf két hurokból áll. Az önmagukat metsző gráfok esetén viszont az ilyen felbontás nem egyértelmű; ugyanaz az alak különböző számú hurokból állhat attól függően, hogy hogyan építjük fel. Ezt a 71. ábrán szemléltetjük, ahol a 70b ábrán látható gráf háromféle előállítását mutatjuk meg, egy vagy két önmagát nem metsző hurok, vagy egyetlen önmagát metsző hurok alakjában. Ehhez hasonlóan minden metszés háromféle módon állítható elő a bonyolultabb gráfokban is.



71. ábra

Könnyen belátható, hogy (151,5)-öt a hurkok összes lehetséges halmazára vett összeggé bővíthetjük ki, ha a gráfok g_r számának meghatározásakor mindegyiket $(-1)^n$ előjellel vesszük, ahol n az adott halmaz hurkaiban levő átmetszések teljes száma. Ilyen összeszámolásakor ugyanis az összeg minden felesleges tagja automatikusan kiesik. Így a 71. ábra három gráfja +, +, - előjellel szerepel, ezért közülük kettő kölcsönösen kiejti egymást, és az összegben a várakozásnak megfelelően csak egyszeres járulék marad. Az új összegben „ismétlődő kötésű” gráfok is előfordulnak, amelyek legegyszerűbb példája a 72a ábrán látható. Ezek a gráfok nem megengedettek (néhány rácspontban páratlan számú – három – kötés található), de ezek az összegből valójában kiesnek: az ilyen gráfoknak megfelelő hurkok felépítésekor minden közös kötés kétféle módon haladhat – metszés nélkül (mint a 72b ábrán) vagy önmagát átmetszve (72c ábra); a hurkok így kapott halmazai az összegben ellentétes előjellel lépnek fel, és kölcsönösen kiejtik egymást. Továbbá elkerülhetjük az átmetszések számának explicit figyelembevételét, ha felhasználjuk a következő ismert geometriai tényt: az érintő teljes elfordulási szöge egy zárt sík hurok körüljárásánál $2\pi(l+1)$, ahol l (pozitív vagy negatív) egész szám, amelynek paritása megegyezik a



72. ábra

hurok átmetszései ν számának paritásával. Ezért, ha a hurokban minden rácsponthoz ($\varphi = 0, \pm\pi/2$ elfordulási szöggel) egy $e^{i\varphi/2}$ tényezőt rendelünk, akkor a hurok teljes körüljárása után ezeknek a tényezőknek a szorzata $(-1)^{n+1}$ lesz. Több (s darab) hurok halmazánál pedig a $(-1)^{n+s}$ szorzót kapjuk eredményül, ahol $n = \sum \nu$.

Így tehát nem kell figyelembe vennünk az átmetszések számát, ha a hurokban minden rácspontot $e^{i\varphi/2}$ súllyal veszünk, és az egész gráfra (a hurkok halmazára) még egy $(-1)^s$ szorzót vezetünk be [hogy ez a tényező $(-1)^{n+s}$ -nel összevonva, s -független legyen].

Jelölje f_r az összes egyszeres r hosszúságú (azaz r kötésből álló) hurokra vett összeget, ahol minden hurok a benne levő mindegyik rácspontra egy $e^{i\varphi/2}$ szorzóval lép fel. Ekkor a közös r kötésszámú összes hurokpárra vett összeg

$$\frac{1}{2!} \sum_{r_1+r_2=r} f_{r_1} f_{r_2}$$

(az $1/2!$ szorzó azt veszi figyelembe, hogy az r_1 és r_2 indexek felcserélésekor ugyanazt a hurokpárt kapjuk), és hasonló összefüggést kaphatunk a hurokhármasokra stb. Így tehát az S összeg alakja a következő lesz:

$$S = \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s \frac{1}{s!} \sum_{r_1, r_2, \dots, r_s=1}^{\infty} x^{r_1+\dots+r_s} f_{r_1} \dots f_{r_s}.$$

Mivel az S összegben bármilyen közös $r_1+r_2+\dots$ hosszúságú hurkok halmazai előfordulnak, ezért a belső összegben az r_1, r_2, \dots számok 1-től ∞ -ig minden értéket felvesznek, egymástól függetlenül.⁵² Ezért

$$\sum_{r_1, \dots, r_s} x^{r_1+\dots+r_s} f_{r_1} \dots f_{r_s} = \left(\sum_{r=1}^{\infty} x^r f_r \right)^s,$$

és így S a következő alakra redukálódik:

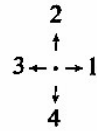
$$S = \exp \left(- \sum_{r=1}^{\infty} x^r f_r \right). \quad (151,6)$$

Ezzel a számítás első részét befejeztük.

A továbbiak szempontjából célszerű a rács minden pontjához hozzárendelni négy lehetséges kifizési irányt, amelyeket egy új, $\nu = 1, 2, 3, 4$, indexszel számozunk,

⁵² Az N -nél több rácspontot tartalmazó hurkok úgysem adnak járulékot az összeghez, mivel feltétlenül tartalmaznak ismétlődő kötéseket.

mondjuk a következő szabály szerint:



Vezessük be a $W_r(k, l, \nu)$ segédmenyiséget, az összes lehetséges olyan r hosszúságú átmenetre vett összeget, amellyel egy adott k_0, l_0, ν_0 kiindulási pontból egy k, l, ν rácspont elérhető (mint mindenütt, most is valamennyi kötés egy $e^{i\varphi/2}$ szorzóval lép fel, ahol φ az irány megváltozása a következő kötésre való átmenet során). Ekkor az k, l, ν pontba vezető utolsó lépés nem történhet abba az irányba, amelyikbe ν irányba mutat.⁵⁸ Ilyen definícióval $W_r(k_0, l_0, \nu_0)$ az összes olyan hurokra vett összeg, amely a k_0, l_0 pontból a ν_0 irányba indul ki, és ugyanebbe a pontba tér vissza. Nyilvánvaló, hogy

$$f_r = \frac{1}{2r} \sum_{k_0 l_0 \nu_0} W_r(k_0, l_0, \nu_0). \quad (151,7)$$

Mind a jobb, mind a bal oldalon ugyanis az összes egyszeres hurokra vett összeg áll, de $\sum W_r$ -ben minden hurok $2r$ -szer lép fel, mivel minden hurok két, ellentétes irányban járható körül, és az r rácspont mindegyike tekinthető kiindulási pontnak.

A $W_r(k, l, \nu)$ mennyiség definíciójából a következő rekurziós összefüggések kaphatók:

$$\begin{aligned} W_{r+1}(k, l, 1) &= W_r(k-1, l, 1) + e^{-inl/4} W_r(k, l-1, 2) + 0 + e^{inl/4} W_r(k, l+1, 4), \\ W_{r+1}(k, l, 2) &= e^{inl/4} W_r(k-1, l, 1) + W_r(k, l-1, 2) + e^{-inl/4} W_r(k+1, l, 3) + 0, \\ W_{r+1}(k, l, 3) &= 0 + e^{inl/4} W_r(k, l-1, 2) + W_r(k+1, l, 3) + e^{-inl/4} W_r(k, l+1, 4), \\ W_{r+1}(k, l, 4) &= e^{-inl/4} W_r(k-1, l, 1) + 0 + e^{inl/4} W_r(k+1, l, 3) + W_r(k, l+1, 4). \end{aligned} \quad (151,8)$$

Ezeknek az összefüggéseknek a felépítési módja nyilvánvaló; a $k, l, 1$ pontba úgy juthatunk el, hogy az utolsó ($r+1$ -edik) lépést balra, lefelé vagy felfelé tesszük meg, de jobbra nem; W_r -ek együtthatói az $e^{i\varphi/2}$ tényezőktől származnak.

Jelölje A a valamennyi k -ra és l -re felírt egyenletből álló (151,8) egyenletrendszer együtthatóinak mátrixát; az egyenletrendszert a

$$W_{r+1}(k, l, \nu) = \sum_{k'l'\nu'} A(kl\nu|k'l'\nu') W_r(k', l', \nu')$$

alakba írjuk. Ezeknek az egyenleteknek a felépítési módja lehetővé teszi a A mátrix szemléltetését: egy pont lépésről lépésre „vándorol” a rácspann úgy, hogy az egyik rácspontból a másikra lépéskor az „átmeneti valószínűség” a A mátrix megfelelő elemével egyenlő. Ezek az elemek valójában csak akkor különböznek nullától, ha k vagy l megváltozása 0 vagy ± 1 , azaz minden lépésnél a pont csak egyetlen kötés-hosszt tesz meg. Nyilvánvaló, hogy egy r hosszúságú „átmenet valószínűségét” a A^r mátrix határozza meg. E mátrixnak a diagonális komponensei például annak a „valószínűségét” adják meg, hogy r lépés után a pont visszatérjen a kiindulási rácspontba, azaz megegyezzen $W_r(k_0, l_0, \nu_0)$ -val. Ezért

$$\text{Sp } A^r = \sum_{k_0 l_0 \nu_0} W_r(k_0, l_0, \nu_0).$$

Ezt (151,7)-tel összehasonlítva,

$$f_r = \frac{1}{2r} \text{Sp } A^r = \frac{1}{2r} \sum_i \lambda_i^r,$$

ahol λ_i -k a A mátrix sajátértékei. Ezt a kifejezést (151,6)-ba helyettesítve, majd az i és r szerinti összegezés sorrendjét felcserélve, azt kapjuk, hogy

$$S = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \sum_i \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r} x^r \lambda_i^r \right\} = \exp \left\{ \frac{1}{2} \sum_i \ln(1-x\lambda_i) \right\} = \prod_i \sqrt{1-x\lambda_i}. \quad (151,9)$$

A A mátrix a k és l indexekben könnyen diagonalizálható, ha Fourier-transzformáció segítségével másik reprezentációra térünk át:

$$W_r(p, q, \nu) = \sum_{k, l=0}^L e^{-\frac{2\pi i}{L}(pk+qD)} W_r(k, l, \nu). \quad (151,10)$$

A (151,8) egyenletek mindkét oldalán Fourier-komponensekre átvérve, $W_r(p, q, \nu)$ mindegyik egyenletben csak egyforma p, q indexekkel szerepel, azaz a A mátrix a p, q indexekben diagonális. E mátrixnak az elemei p, q adott értékeire:

$$A(pq\nu|pq\nu') = \begin{pmatrix} \varepsilon^{-p} & \alpha^{-1}\varepsilon^{-q} & 0 & \alpha\varepsilon^q \\ \alpha\varepsilon^{-p} & \varepsilon^{-q} & \alpha^{-1}\varepsilon^p & 0 \\ 0 & \alpha\varepsilon^{-q} & \varepsilon^p & \alpha^{-1}\varepsilon^q \\ \alpha^{-1}\varepsilon^{-p} & 0 & \alpha\varepsilon^p & \varepsilon^q \end{pmatrix},$$

ahol $\alpha = e^{in/4}$, $\varepsilon = e^{2\pi i/L}$.

⁵⁸ Valójában $W_r(k, l, \nu)$, természetesen, csak a $k-k_0, l-l_0$ különbségektől függ.

Adott p, q mellett egyszerű számítás után:

$$\prod_{i=1}^4 (1 - x\lambda_i) = \text{Det}(\delta_{mn} - xA_{mn}) = (1 + x^2)^2 - 2x(1 - x^2) \left(\cos \frac{2\pi p}{L} + \cos \frac{2\pi q}{L} \right).$$

Ebből (151,3) és (151,9) segítségével végül megkapjuk az állapotösszeget:

$$Z = 2^N (1 - x^2)^{-N} \sum_{p,q=0}^L \left[(1 + x^2)^2 - 2x(1 - x^2) \left(\cos \frac{2\pi p}{L} + \cos \frac{2\pi q}{L} \right) \right]^{1/2}, \quad (151,11)$$

A termodinamikai potenciál:⁶⁹

$$\Phi = -T \ln Z = -NT \ln 2 + NT \ln (1 - x^2) - \frac{1}{2} T \sum_{p,q=0}^L \ln \left[(1 + x^2)^2 - 2x(1 - x^2) \left(\cos \frac{2\pi p}{L} + \cos \frac{2\pi q}{L} \right) \right],$$

vagy az összegezésről integrálásra áttérve,

$$\Phi = -NT \ln 2 + NT \ln (1 - x^2) - \frac{NT}{2(2\pi)^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln \left[(1 + x^2)^2 - 2x(1 - x^2) (\cos \omega_1 + \cos \omega_2) \right] d\omega_1 d\omega_2 \quad (151,12)$$

[emlékeztetünk arra, hogy $x = \text{th}(J/T)$].

Vizsgáljuk meg ezt a kifejezést. A $\Phi(T)$ függvénynek x olyan értékénél van szinguláris pontja, amelynél az integrandusban szereplő logaritmus argumentuma nullává válhat. Ez az argumentum ω_1, ω_2 függvényében $\cos \omega_1 = \cos \omega_2 = 1$ esetén minimumális, ahol az értéke

$$\prod_{i=1}^4 (1 + x^2)^2 - 4x(1 - x^2) = (x^2 + 2x - 1)^2.$$

Ennek a kifejezésnek csak egyetlen olyan (pozitív) x értékénél van minimuma, amelyben nullává válik: $x = x_c = \sqrt{2} - 1$; az ennek megfelelő T_c hőmérséklet [$\text{th}(J/T_c) = x_c$] egyúttal fázisátalakulási pont is.

A $\Phi(t)$ mennyiség $t = T - T_c$ hatványai szerinti sorfejtése az átalakulási pont közelében a reguláris rész mellett szinguláris részt is tartalmaz. Bennünket most csak az

⁶⁹ A vizsgált modellben a hőmérséklet csak a dipólusok irányának rendeződését befolyásolja, de a közöttük levő távolságra nincs hatással (a rács „hőtágulási együtthatója” nulla). Ilyen esetben mindegy, hogy a szabad energiáról vagy a termodinamikai potenciálról beszélünk-e.

utóbbi érdekel (a reguláris részt pedig egyszerűen a $t = 0$ -nál felvett értékével helyettesítjük). A szinguláris rész alakjának meghatározásához fejtsük sorba (151,12)-ben a logaritmus argumentumát a minimuma közelében ω_1, ω_2 és t hatványai szerint; az integrál ezután az

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln [c_1 t^2 + c_2 (\omega_1^2 + \omega_2^2)] d\omega_1 d\omega_2$$

alakot ölti, ahol c_1, c_2 állandók. Az integrálást elvégezve, végül azt kapjuk, hogy az átalakulási pont közelében a termodinamikai potenciál a következő:

$$\Phi \approx a - \frac{1}{2} b (T - T_c)^2 \ln |T - T_c|, \quad (151,13)$$

ahol a, b két új állandó (és $b > 0$). Maga a potenciál folytonos az átalakulási pontban, a fajhő viszont az átalakulási pont két oldalán szimmetrikusan

$$C \approx b \ln |T - T_c| \quad (151,14)$$

szerint a végtelenhez tart.

Az η rendparaméter szerepét a vizsgált modellben egy rácspont átlagos dipólusmomentuma (a rács spontán polarizációja) játssza, amely az átalakulási pont alatt nullától különböző, felette pedig nullával egyenlő. Ennek a mennyiségnek a hőmérsékletfüggése is meghatározható; az átalakulási pont közelében a rendparaméter

$$\eta = \text{const} (T_c - T)^{1/8} \quad (151,15)$$

szerint tart nullához (*L. Onsager*, 1947).⁶⁰

A korrelációs függvényt két különböző rácspontban levő dipólusmomentum fluktuációi szorzatának átlagértéke határozza meg. A korrelációs hossz $T \rightarrow T_c$ esetén végtelenhez tart $1/|T - T_c|$ szerint, magában a $T = T_c$ pontban pedig a korrelációs függvény a

$$\langle \Delta\sigma_{kl} \Delta\sigma_{mn} \rangle \propto [(k-m)^2 + (l-n)^2]^{-1/8}$$

szerint csökken a távolsággal. Ezek az eredmények és ugyanennek a modellnek külső térben tapasztalt tulajdonságaira vonatkozó eredmények is azt mutatják, hogy a fázisátalakulási pont közelében a modell viselkedése kielégíti a skálainvariancia hipotézisének feltételeit.

⁶⁰ A feladat megoldásának viszonylag egyszerű módszere található a következő hivatkozásban: *N. V. Vdovitsenka*, ZSETF 48, 526 (1965).

Itt a kritikus indexek értékei a következők:

$$\begin{aligned} \alpha &= 0, & \beta &= 1/8, & \gamma &= 7/4, & \delta &= 15, & \varepsilon &= 0, \\ \mu &= 8/15, & \nu &= 1, & \zeta &= 1/4 \end{aligned} \quad (151,16)$$

[a ζ indexet (148,7)-nek megfelelően határoztuk meg, ha $d = 2$].⁶¹

152. §. A kritikus pont van der Waals-elmélete

A 83. §-ban már említettük, hogy a folyadék–gáz fázisátalakulások kritikus pontja az anyag termodinamikai függvényeinek szinguláris pontja. Ennek a szingularitásnak a fizikai természete hasonló a másodrendű fázisátalakulási pontok szingularitásának természetéhez: az utóbbi esetben a szingularitás a rendparaméter fluktuációinak megnövekedésével van kapcsolatban, a kritikus ponthoz közeledve viszont az anyag sűrűségének a fluktuációi nőnek meg. A kétfajta szingularitás fizikai természetének hasonlósága meghatározott analógiára vezet a két jelenség matematikai leírásában is, amivel a következő szakaszban foglalkozunk.

Ennek a fluktuációkon alapuló leírásnak a szükséges előfeltételeként azonban előzőleg vizsgáljuk meg a kritikus jelenségeknek a fluktuációk elhanyagolásán alapuló leírását. Ilyen elméletben (ami a másodrendű fázisátalakulások elméletében alkalmazott Landau-közelítéssel analóg) az anyag termodinamikai mennyiségeiről feltételezzük, hogy nincs szingularitásuk (a V , T változók függvényében), vagyis ezen változók kis megváltozásai szerint hatványsorba fejthetők. Ebben a szakaszban minden további eredmény ezért egyedül annak a következménye, hogy a $(\partial P/\partial V)_T$ derivált nulla.⁶²

Mindenekelőtt határozzuk meg az anyag stabilitásának feltételeit, ha

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0. \quad (152,1)$$

A termodinamikai egyenlőtlenségek levezetésekor a 21. §-ban a (21,1) feltételből indultunk ki, amelyből a (21,2) egyenlőtlenséget kaptuk; ez a (21,3) és (21,4) feltéte-

⁶¹ Emlékeztetünk arra (l. 148. §), hogy a kritikus indexek nyelvén a logaritmus növekedésnek nulla kitevő felel meg.

⁶² A termodinamikai mennyiségeknek mint a P , T változók függvényeinek ekkor szingularitásuk van, mivel a változók transzformációjának $\partial(P, T)/\partial(V, T)$ Jacobi-determinánsa eltűnik.

lek teljesülése esetén áll fenn. A bennünket érdeklő (152,1) esetnek azon speciális extrémumfeltétel felel meg, amikor (21,4)-ben az egyenlőtlenség egyenlőséggé válik:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}\right)^2 = 0. \quad (152,2)$$

A (21,2) kvadratikus alak most – a δS és δV értékektől függően – egyaránt lehet pozitív vagy nulla; ezért az a kérdés, hogy az $E - T_0 S + P_0 V$ mennyiségnek van-e minimuma, további vizsgálatokat igényel.

Nyilvánvalóan éppen azt az esetet kell vizsgálnunk, amikor a (21,2) egyenlőséggé válik:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} (\delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta S \delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} (\delta V)^2 = 0. \quad (152,3)$$

Figyelembe véve (152,2)-t, ezt az egyenlőséget átirhatjuk a következő módon:

$$\frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \delta S + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \delta V\right)^2 = \frac{1}{\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}} \left[\delta \frac{\partial E}{\partial S}\right]^2 = \frac{C_v}{T} (\delta T)^2 = 0.$$

A (152,3) egyenlőség tehát azt jelenti, hogy az egyensúlytól való eltéréseket állandó hőmérsékleten ($\delta T = 0$) kell vizsgálni.

Állandó hőmérsékleten a kiindulási (21,1) egyenlőtlenség $\delta F + P \delta V > 0$ alakú. Sorba fejtvé δF -et δV hatványai szerint, és figyelembe véve, hogy feltevésünk szerint

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \text{ azt kapjuk, hogy}$$

$$\frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T \delta V^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\partial^4 P}{\partial V^4}\right)_T \delta V^4 + \dots < 0.$$

Ez az egyenlőtlenség tetszőleges δV -re akkor áll fenn, ha⁶³

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0. \quad (152,4)$$

⁶³ Előfordulhat, hogy (21,3)-ban egyáltalán nem állhat egyenlőséggel, mivel ekkor a (21,4) feltétel nem teljesülne. A (21,3) és (21,4) kifejezések egyidejű eltűnése is lehetetlen: ha $(\partial P/\partial V)_T$ és $(\partial^2 P/\partial V^2)_T$ eltűnésének feltételeihez még egy feltétel járul, akkor a két ismeretlenre három egyenletet kapunk, amelyeknek általában nincs közös megoldásuk.

Térjünk most át az anyag állapotegyenletének vizsgálatára a kritikus pont közelében. Ekkor a T és V változók helyett célszerűbb a T és n változókat használni, ahol n a részecskék számának sűrűsége (az egységnyi térfogatban levő részecskék száma). Vezessük be még a következő jelöléseket:

$$t = T - T_c, \quad p = P - P_c, \quad \eta = n - n_c. \quad (152,5)$$

Ezekkel a változókkal a (152,1) és (152,4) feltételek a következő alakba írhatók:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \eta^2}\right)_t = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial \eta^3}\right)_t > 0, \quad \text{ha } t = 0. \quad (152,6)$$

A t és η szerinti sorfejtés első tagjait megtartva, a nyomás hőmérséklet-, és sűrűségfüggését írjuk a

$$p = bt + 2at\eta + 4B\eta^3 \quad (152,7)$$

alakba, az a , b , B állandókkal. Ebben a sorfejtésben nincsenek csak η -val és η^2 -tel arányos tagok (152,6) első két feltétele értelmében, a harmadik szerint pedig $B > 0$. Ha $t > 0$, akkor a homogén test minden állapota stabil (a fázisok sehol sem válnak szét), azaz $(\partial p / \partial \eta)_t > 0$ minden η -ra; ebből következik, hogy $a > 0$. A sorfejtés η^2 és η^3 mennyiségeket tartalmazó tagjait nem kell kiírnunk, mivel ezek kicsik a η -val arányos taghoz képest; ez utóbbi tagot meg kell tartani, mivel ez a később szükséges

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t = 2at + 12B\eta^2 \quad (152,8)$$

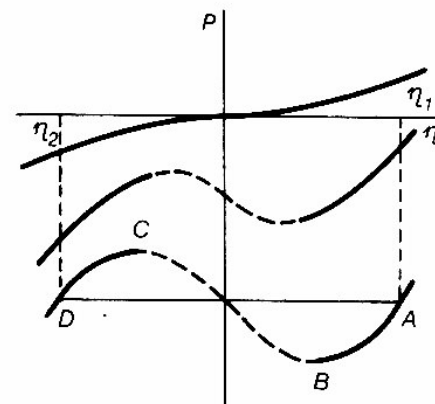
deriváltban előfordul.

A (152,7) kifejezés meghatározza a homogén anyag izotermáit a kritikus pont közelében (73. ábra). Ezek az izotermák a van der Waals-izotermákhoz hasonlóak (19. ábra). Ha $t < 0$, akkor ezek egy minimumon és egy maximumon haladnak át, a folyadék–gáz egyensúlyi átalakulásnak pedig egy vízszintes szakasz felel meg (AD a legelső izotermán), amelynek helyzetét a (84,2) feltétel határozza meg. Az ebben levő V helyére a

$$v = \frac{1}{n} \sim \frac{1}{n_c} - \frac{\eta}{n_c^2} \quad (152,9)$$

molekuláris térfogatot írva, (84,2) helyett azt kapjuk, hogy

$$\int_A^D \eta dp = \int_{\eta_1}^{\eta_2} \eta \left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t d\eta = 0. \quad (152,10)$$



73. ábra

Ha ide (152,8)-at behelyettesítjük, akkor ez a feltétel a két, egymással egyensúlyban levő fázis sűrűségére a következő értékeket adja:

$$\eta_1 = -\eta_2 = \sqrt{\frac{-at}{2B}}. \quad (152,11)$$

Az η_1' és η_2' sűrűségeket, amelyek a metastabil tartományok határainak felelnek meg (a B és C pontok a 73. ábrán), a $(\partial p / \partial \eta)_t = 0$ feltétel határozza meg,⁶⁴ amiből

$$\eta_1' = -\eta_2' = \sqrt{\frac{-at}{6B}} \quad (152,12)$$

következik.

A (152,11) értékek behelyettesítése után a (152,7) összegben a két utolsó tag nullát ad. Ezért

$$p = bt \quad (t < 0) \quad (152,13)$$

a folyadék és a gáz egyensúlyi görbéjének egyenlete a p , t síkban (és ezért $b > 0$).⁶⁵ A (82,2) Clausius–Clapeyron-egyenlet szerint a kritikus pont közelében a párolgási hő

$$q \approx bT_c \frac{\eta_1 - \eta_2}{n_c^2}. \quad (152,14)$$

⁶⁴ Olyan elméletben, amely figyelembe veszi a termodinamikai mennyiségek szingularitását a metastabil állapotok határán, egyáltalán nincs semmilyen BC görbe.

⁶⁵ A (152,13) egyenlet $t > 0$ esetén a kritikus izochort határozza meg, amely a kritikus ponton átmenő állandó sűrűségű ($\eta = 0$) görbe.

Ezért (152,11)-ből az következik, hogy $t \rightarrow 0$ esetén ez a hő a

$$q \propto \sqrt{-t} \quad (152,15)$$

törvény szerint tart nullához.

A (16,10) képletből következik, hogy a kritikus pontban – amellett, hogy $(\partial p/\partial \eta)$, nullához tart – a C_p fajhő végtelenné válik. Figyelembe véve (152,8)-at, azt kapjuk, hogy

$$C_p \propto \frac{1}{at + 6B\bar{\eta}^2}. \quad (152,16)$$

Az egyensúlyi görbén levő állapotokra például $\eta \propto \sqrt{-t}$, és ezért $C_p \propto (-t)^{-1}$.

Végül az ismertett elmélet keretein belül vizsgáljuk meg a sűrűségingadozásokat a kritikus pontban. Az ehhez szükséges általános képleteket már a 116. §-ban levezettük, és alkalmazásukhoz csak arra van szükség, hogy konkrétan meghatározzuk a ΔF_t mennyiséget is, amely a test teljes szabad energiájának a megváltozása az egyensúlytól való eltérés során.

A ΔF_t mennyiséget vegyük fel a

$$\Delta F_t = \int (F - \bar{F}) dV,$$

alakban, ahol F az egységnyi térfogatra jutó szabad energia, \bar{F} pedig ennek átlagértéke, amely az egész testben állandó. Fejtsük sorba az $F - \bar{F}$ különbséget a $\Delta n = n - \bar{n}$ sűrűségingadozások hatványai szerint (vagy, ami ugyanaz, $\Delta \eta = \eta - \bar{\eta}$ szerint) állandó hőmérsékleten. A sorfejtés első tagja Δn -nel arányos, és a térfogat szerinti integrálásakor nullát ad, mivel a testben levő részecskék teljes száma nem változik. A másodrendű tag:⁶⁶

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial n^2} \right)_T (\Delta n)^2 = \frac{1}{2n_c} \left(\frac{\partial P}{\partial \eta} \right)_t (\Delta n)^2.$$

Ezzel a taggal együtt – amely magában a kritikus pontban eltűnik – egy másik, Δn -ben másodrendű tagot is figyelembe kell venni, ami a fluktuáló sűrűségű test inhomogenitásával kapcsolatos. Nem ismételve ennek kapcsán a 146. §-ban már

⁶⁶ Mivel az F szabad energia az anyag adott (egységnyi) térfogatára vonatkozik, nem pedig adott részecskeszámra, ezért $(\partial F/\partial n)_T = \mu$. A második derivált pedig:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial n^2} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T$$

(mivel $T = \text{const}$, ezért $d\mu = v dP$, ahol $v = 1/n$ a molekuláris térfogat).

ismertett meggondolásokat, fogadjuk el, hogy ez az a tag, amely Δn koordináták szerinti első deriváltjaiban kvadratikussá; izotrop közegben ilyen tag csak a gradiens négyzete lehet. Így a következő kifejezésre jutunk:⁶⁷

$$\Delta F_t = \int \left\{ \frac{1}{2n_c} \left(\frac{\partial p}{\partial \eta} \right)_t (\Delta n)^2 + g \left(\frac{\partial \Delta n}{\partial r} \right)^2 \right\} dV. \quad (152,17)$$

A Δn mennyiséget (116,9) szerint Fourier-sorba fejtvé, ezt a kifejezést (116,10) alakra hozhatjuk, ahol most

$$\varphi(k) = \frac{1}{n_c} \left(\frac{\partial p}{\partial \eta} \right)_t + 2gk^2 = \frac{2}{n_c} (at + 6B\bar{\eta}^2) + 2gk^2,$$

majd (116,14)-nek megfelelően megkapjuk a keresett korrelációs függvény Fourier-előállítását:

$$\nu(k) = \frac{T}{2} [at + 6B\bar{\eta}^2 + gn_c k^2]^{-1} \quad (152,18)$$

(mivel ennek a kifejezésnek a nevezője kicsi, ezért $\nu(k)$ -ban a (-1) tag elhanyagolható). Ez a képlet (146,8)-cal megegyező alakú. Ezért a $\nu(r)$ korrelációs függvény koordinátareprezentációban most is (146,11) alakú, a korrelációs hossz pedig

$$r_c = \left(\frac{gn_c}{at + B\bar{\eta}^2} \right)^{1/2}. \quad (152,19)$$

Például a kritikus izochoron ($\bar{\eta} = 0$): $r_c \propto t^{-1/2}$.

153. §. A kritikus pont fluktuációs elmélete

Az előző szakaszban kapott képletek alapján meghatározott analógia állítható fel az anyag tulajdonságainak egy kritikus pont, és egy másodrendű fázisátalakulási pont közelében való termodinamikai leírásai között.

⁶⁷ Az a tény, hogy ΔF_t kifejezhető a test egyetlen pontja függvényének integráljával [nem pedig két pont függvényének integráljával, mint a (116,8) általános kifejezésben], abból a feltevésből következik, hogy Δn lassan változik, azaz hogy csak a sűrűségfluktuációk hosszúhullámú komponenseit vizsgáljuk.

Ennek érdekében – a Landau-elmélet szellemében – először η -t nem P és T meghatározott függvényének, hanem független változónak tekintjük, amelynek egyensúlyi értékét valamilyen $\Phi(P, T, \eta)$ termodinamikai potenciál minimalizálása útján határozhatjuk meg. Az utóbbit úgy választjuk meg, hogy a minimalizálás valóban a helyes (152,7) állapotegyenletre vezessen. Ezt a követelményt kielégíti a következő kifejezés:⁶⁸

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0(P, T) + \frac{N}{n_c} [-(p-bt)\eta + a\eta^2 + B\eta^4]. \quad (153,1)$$

Összehasonlítva (153,1)-et (144,3)-mal, láthatjuk, hogy valóban létezik analógia egy külső térben lezajló másodrendű fázisátalakulásnak a Landau-elméletben való leírása, és a folyadék–gáz rendszer kritikus pontjának a van der Waals-elméletben történő leírása között. A második esetben a rendparaméter szerepét az anyag sűrűségének $\eta = n - n_c$ megváltozása játssza, a külső térnek pedig a

$$h = p - bt \quad (153,2)$$

különbség felel meg. Ha $\Phi(t, h)$ a test termodinamikai potenciálja egy másodrendű fázisátalakulási pont közelében (a nyomás valamilyen rögzített értékénél!), akkor a $\Phi(t, p-bt)$ kifejezés megadja az anyag termodinamikai potenciálját a kritikus pont közelében. Mindaz, amit a 146. §-ban a Φ potenciálról az Ω potenciálra való átmenet módjáról mondtunk, tetszőleges esetre vonatkozik, és így az analógia érvényes marad a két problémában előforduló Ω potenciálokra is.

A 147. §-ban megmutattuk, hogyan térhetünk át a Landau-elméletben fellépő Ω termodinamikai potenciálról az effektív Hamilton-operátorra, amely leírja a fázisátalakulást az egzakt fluktuációs elméletben. Ezért az említett analógia alapján azt várhatjuk, hogy egy kritikus pontban a termodinamikai mennyiségek viselkedését leíró törvények (η és h megfelelő helyettesítésével) és egy külső térben lezajló (egyetlen rendparaméterrel leírható) másodrendű fázisátalakulás fluktuációs tartományában fellépő törvények formailag megegyeznek egymással.

Hangsúlyoznunk kell azonban, hogy egy ilyen azonosítás csak közelítő jellegű lehet. A fázisátalakulásoknak a (147,6) effektív Hamilton-operátoron alapuló elméletében egzakt szimmetria áll fenn a $h \rightarrow -h$, $\eta \rightarrow -\eta$ transzformációra (amely azzal kapcsolatos, hogy a harmadrendű, η^3 -nel arányos tagok azonosan eltűnnek). A kri-

⁶⁸ A továbbiak szempontjából lényegtelen együtthatót a szögletes zárójel előtt úgy választjuk meg, hogy a minimalizálás után a (153,1) kifejezés a helyes $\Phi(P, T)$ potenciálba menjen át.

Különösen tűnhet, hogy (153,1) p -ben és t -ben nem szimmetrikus, ami abban mutatkozik meg, hogy η^3 együtthatójában p -t tartalmazó tag nem szerepel. Az η^3 tényezőt tartalmazó tag valójában csak akkor lényeges, ha az η mennyiség $p-bt$ együtthatója kicsi; ebben az esetben $a\eta^2$ vagy $a\eta^2/b$ egyaránt írható.

tikus pontok elméletében viszont ez a szimmetria csak közelítő; (153,1)-ből (és így az effektív Hamilton-operátorból) csak azért hiányoznak a fenti szimmetriát sértő tagok, mert – mint a megmaradó tagokhoz képest kis mennyiségeket – elhanyagoltuk őket. Ezért csak azt állíthatjuk, hogy az aszimptotikus függések vezető tagjai megegyeznek a két feladatban.⁶⁹

A fázisátalakulások elméletében, ha $t > 0$ és $h = 0$, akkor $\eta = 0$, ha pedig $t < 0$ és $h \rightarrow 0$, akkor az η_1 és η_2 nullától különböző rendparaméter-értékekkel jellemezhető két fázis van egyensúlyban, és $\eta_1 = -\eta_2$ (az A és A' pontok a 64b ábrán). Az utóbbi egyenlőség az effektív Hamilton-operátor fent említett szimmetriájának egzakt következménye. Kritikus pont esetében ennek a tulajdonságnak a

$$p - bt = 0 \quad (153,3)$$

egyenlőség felel meg, amely meghatározza a kritikus izochort ($\eta = 0$, azaz $n = n_c$) $t > 0$, és a folyadék–gőz egyensúlyi görbét $t < 0$ esetén. Az $\eta_2 = -\eta_1$ egyenlőség itt azt jelenti, hogy a fázisegyensúlyi görbe a t, η síkban szimmetrikus, és az analógiát folytatva, azt állíthatjuk, hogy ezek az értékek $t \rightarrow 0$ esetén az

$$\eta_1 = -\eta_2 \propto (-t)^{\beta} \quad (153,4)$$

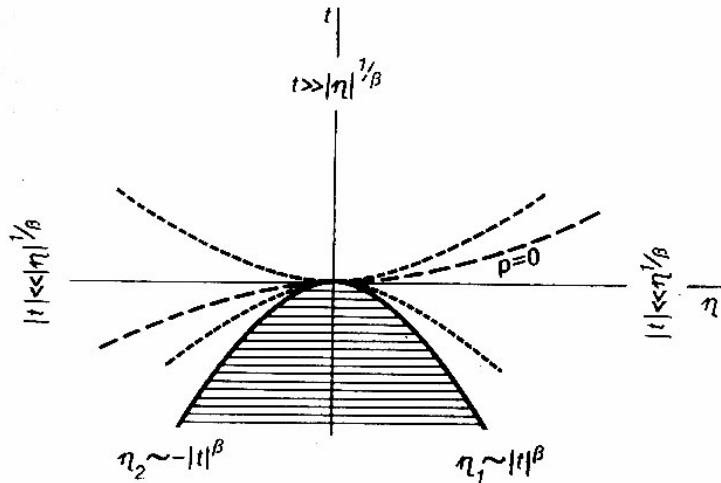
törvény szerint nullához tartanak ugyanolyan kitevővel, mint (148,5)-ben.⁷⁰ Mivel azonban η előjelváltásakor az effektív Hamilton-operátor invarianciája ($h = 0$ értékre) csak közelítő jellegű, ezért felmerül a kérdés, hogy milyen alakú az $\eta_1 + \eta_2$ összeg hőmérsékletfüggésének aszimptotikus törvénye. Az eddig mondottak alapján csak azt állíthatjuk, hogy ez a mennyiség magasabb rendben kicsi, mint η_1 vagy η_2 ; erre a kérdésre a szakasz végén még visszatérünk.

A 74. ábrán a fázisdiagram látható az η, t síkban. A két fázis szétválásának tartománya a bevonalkázott terület, amelynek határa szimmetrikus görbe, a (153,4) törvénynek megfelelően.

⁶⁹ Természetesen nem szabad, hogy a mutatott analógia elfedje a két jelenség közötti fizikai különbséget: másodrendű fázisátalakulás esetén a kritikus pontok folytonos görbéjével van dolgunk, amely a két különböző szimmetriájú fázis létezésének tartományait elválasztja a P, T síkban). A kritikus pont viszont izolált pont (az egyensúlyi görbe végpontja) két, egyforma szimmetriájú fázis fázisdiagramján.

⁷⁰ Itt és ezután mindenhol ebben a szakaszban, amikor a másodrendű átalakulások kritikus indexeiről beszélünk, konkrétan olyan átalakulások indexeinek az értékeire gondolunk, amelyek egyetlen rendparaméterrel írhatók le egy (147,6) alakú Hamilton-operátor segítségével.

A kritikus pont van der Waals-elméletének az indexek Landau-elméletére vonatkozó értékei felelnek meg, amelyek a 43. lábjegyzetben találhatók.



74. ábra

A párolgási hő és az $\eta_1 - \eta_2$ különbség között a (152,14) képlet teremt kapcsolatot. Ezért ez a két mennyiség $|t| \rightarrow 0$ esetén ugyanolyan törvény szerint tart nullához:

$$q \propto (-t)^\beta. \quad (153,5)$$

Homogén anyag általános állapotegyenlete a kritikus pont környezetében (az η , T síkban) a

$$p - bt = \pm |\eta|^\delta f\left(\frac{t}{|\eta|^{1/\beta}}\right) \quad (153,6)$$

alakba írható, ahol a felső és az alsó előjel $\eta > 0$ -ra, ill. $\eta < 0$ -ra vonatkozik (B. Widom, 1965). Ez az összefüggés a fázisátalakulások elmélete (148,18) egyenletének felel meg (h -ra megoldva).

A (153,6)-ban szereplő $f(x)$ függvény analitikus tulajdonságaira ugyanolyan megfontolások vonatkoznak, mint amelyekről a 149. §-ban a másodrendű fázisátalakulások esetében beszéltünk.

Így η adott, nullától különböző értékénél t előjelének megváltozása sehol sem vezet át a kritikus ponton, és ezért a $t = 0$ helyen a (153,6) függvénynek nincs szinguláris pontja. Ez tehát t egész hatványai szerint sorba fejthető. Más szóval, az $f(x)$ függvény sorba fejthető x egész hatványai szerint. A sorfejtés első tagjai: $f(x) \propto 1 + c_1 x$, és így az állapotegyenlet a

$$p - bt \propto \pm |\eta|^\delta \left[1 + c_1 \frac{t}{|\eta|^{1/\beta}} + \dots \right], \quad \text{ha } |t| \ll |\eta|^{1/\beta} \quad (153,7)$$

alakot veszi fel [a sorfejtés első tagja a fázisátalakulások elméletében az erős terek esetére vonatkozó (148,10) definíciónak felel meg]. A 74. ábrán pontozott vonalak mutatják vázlatosan annak a tartománynak a határait, amelyre ez az állapotegyenlet vonatkozik. Ebben a tartományban még két határesetet különböztethetünk meg. Ha $t \ll p$ (például a kritikus izotermán, azaz a $t = 0$ vonalon), akkor

$$p \propto \pm |\eta|^\delta. \quad (153,8)$$

Ha viszont $t \gg p$ (például a kritikus izobáron, azaz a $p = 0$ vonalon), akkor

$$t \propto \pm |\eta|^\delta. \quad (153,9)$$

A (153,8) és (153,9) képletek összehasonlítása világosan mutatja a p és t közötti várt szimmetriát.⁷¹

Hasonlóan, adott, nullától különböző t értéknél az η változó nulla értéke nem szinguláris pont. Ezért ha $t > 0$ és $\eta \rightarrow 0$, akkor a (153,6) függvény η egész hatványai szerint sorba fejthető, és a sorfejtés csak η páratlan kitevős hatványait tartalmazhatja, ismét az effektív Hamilton-operátor η és h egyidejű előjelváltására vonatkozó szimmetriája következtében. Ebből következik, hogy⁷²

$$f(x) \propto x^{2\delta} (c_1 x^{-\beta} + c_2 x^{-2\beta} + \dots), \quad \text{ha } x \rightarrow \infty;$$

az $x^{2\delta}$ tényezőt beírva, az η^δ törtkitevős hatvány kiesik, a sorfejtés változója pedig $x^{-\beta} \propto \eta$. Így tehát az állapotegyenlet alakja:

$$p - bt \propto p^\delta [c_1 \eta + c_2 \eta^2 t^{-2\beta} + \dots], \quad \text{ha } t \gg |\eta|^{1/\beta} \quad (153,10)$$

[figyelembe véve a (148,14) $\beta\delta = \beta + \gamma$ egyenlőséget]. Ennek az egyenletnek az alkalmazhatósági tartományát is vázoltuk a 74. ábrán. A (153,10) sorfejtés első tagja a gyenge térben lezajló fázisátalakulások elméletében érvényes $\eta = \chi h \propto h t^{-\gamma}$ összefüggésnek felel meg.

A p mennyiség η szerinti különböző rendű deriváltjainak viselkedése ($t = \text{const}$ mellett) függ attól az iránytól (az η , t síkban), amelynek mentén a kritikus ponthoz közeledünk. A kritikus izoterma ($t = 0$) mentén közeledve, a $p(\eta)$ függvényt a (153,8) képlet adja meg. A δ index tényleges értéke 4 és 5 között van. Ezért a kritikus

⁷¹ Ha $t \propto \eta^\delta$, akkor a (153,6)-ban fellépő $f(x)$ függvény argumentuma: $x \propto t/|\eta|^{1/\beta} \ll 1$, mivel a gyakorlatban $\beta\delta = \beta + \gamma > 1$. Így igazoltuk, hogy a (153,7) állapotegyenletben valóban lehetséges a $t \gg p$ eset.

⁷² Az $x \rightarrow -\infty$ eset nem reális, mivel $t < 0$ esetén az $|\eta|^{1/\beta} \ll |t|$ érték a szétválási tartományban fekszik.

izotermán haladva, nemcsak $(\partial p/\partial \eta)$, tart nullához, hanem néhány magasabb rendű derivált is.

A kritikus ponthoz bármely más irányból közeledve [amely a két fázis szétválásának tartományán, azaz a $t = \text{const} \cdot |\eta|$ (ahol $\text{const} > 0$) sugarakon kívül fekszik], teljesül a $t \gg |\eta|^{1/\beta}$ egyenlőtlenség, mivel a gyakorlatban $1/\beta > 1$. Ekkor az állapotegyenletből

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t \propto t^\nu \rightarrow 0,$$

és a második derivált:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \eta^2}\right)_t \propto \eta t^{-2\beta} = t^{-\beta} \frac{\eta}{t^\beta}.$$

Itt $\eta/t^\beta \ll 1$, és $t^{-\beta} \rightarrow 0$, mivel a gyakorlatban $\eta > \beta$. Így tehát a $(\partial^2 p/\partial \eta^2)$, derivált is nullához tart.

Az anyag fajhőjének viselkedését a kritikus tartományban a termodinamikai potenciál

$$\Phi(p, t) = |h|^{2-\alpha} \varphi\left(\frac{t}{|h|^{1/(\beta+\gamma)}}\right), \quad h = p - bt \quad (153,11)$$

alakjából kiindulva határozhatjuk meg; ezt a kifejezést az analógia értelmében a fázisátalakulások elméletének (149,7) képlete alapján írjuk fel [a kitevők azonos helyettesítésével: $dv = 2 - \alpha$, $\mu/\nu = 1/(\beta + \gamma)$]. A korábbi megfontolások ismétlése nélkül írjuk fel [az analógia alapján a (149,9) és (149,10) összefüggéseknek megfelelően] a továbbiakban szükséges kifejezéseket:⁷⁸

$$\Phi(p, t) \propto t^{2-\alpha}, \quad \text{ha } t > 0, \quad h \rightarrow 0, \quad (153,12)$$

$$\Phi(p, t) \propto (-t)^{2-\alpha} \left[1 + c_1 \frac{|h|}{(-t)^{\beta+\gamma}}\right], \quad \text{ha } t < 0, \quad h \rightarrow 0. \quad (153,13)$$

A (153,12) kifejezés kétszeri differenciálásával meghatározhatjuk a fajhőt a kritikus izochoron (a $p - bt = 0$ vonalon, $t > 0$):

$$C_v \propto t^{-\alpha}. \quad (153,14)$$

⁷⁸ Emlékeztetünk arra, hogy Φ -n itt (úgy, mint a 149.§-ban) a termodinamikai potenciál szinguláris részét értjük. Mivel ez a nonsinguláris részhez képest kis korrekciónak tekinthető, a többi termodinamikai potenciálhoz is ugyanilyen járulékot ad. Megjegyezzük, hogy a fázisegyensúlyi görbén c korrekció jellemző nagysága $\propto t^{2-\alpha}$ (ezt az észrevételt fel fogjuk használni a 154.§-ban).

Mivel a $h = 0$, $t > 0$ feltétel mellett a differenciálás az $\eta = 0$ esetben elvégzett differenciálást jelent, ezért ez az állandó térfogaton vett fajhő. Így tehát a C_v fajhő a kritikus izochoron úgy viselkedik, mint a C_p fajhő a másodrendű átalakulásoknál!

A (16,10) képlet szerint

$$C_p - C_v \propto \frac{(\partial p/\partial t)_\eta^2}{(\partial p/\partial \eta)_t}.$$

A kritikus ponthoz közeledve a $(\partial p/\partial t)_\eta$ derivált az állandó b határértékhez tart, amiről a (153,7) vagy a (153,10) állapotegyenlet segítségével könnyen meggyőződhetünk. Ezért

$$C_p \propto \left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t^{-1}. \quad (153,15)$$

A kritikus ponthoz közeledve, ez a kifejezés C_v -nél erősebben divergál; ezért a C_v fajhőt C_p mellett elhanyagolhatjuk.

Végül foglalkozunk a fázisok szétválásának tartományát határoló görbe aszimmetriájának kérdésével a kritikus pont közelében (*V. L. Pokrovskij*, 1972).

Ahogy már korábban említettük, ez az aszimmetria csak akkor jelenhet meg, ha az effektív Hamilton-operátorban olyan tagokat veszünk figyelembe, amelyek sértik ennek az operátornak a $h \rightarrow -h$, $\eta \rightarrow -\eta$ transzformációra vonatkozó szimmetriáját. Az első ilyen tag $\eta^2 h$ -val arányos:⁷⁴ ennek a megjelenését formálisan úgy érthetjük el, hogy az effektív Hamilton-operátorban t helyére a $t + \text{const} \cdot h$ összeget írjuk; ekkor

$$a\eta^2 t \rightarrow a\eta^2(t + \text{const} \cdot h).$$

Az effektív Hamilton-operátornak ez a megváltozása ugyanilyen helyettesítésre vezet a h és t függvényében kifejezett termodinamikai potenciálban:

$$\Phi(h, t) \rightarrow \Phi(h, t + \text{const} \cdot h).$$

A fázisok szétválásának tartományát határoló görbe közelében a $\Phi(h, t)$ függvényt a (153,13) kifejezés adja meg; a keresett sűrűség h szerinti differenciálással számítható ki. Eredményül azt kapjuk, hogy

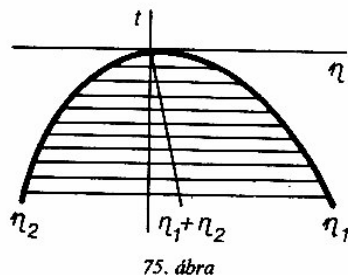
$$V\eta \Big|_{h \rightarrow \pm 0} = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial h}\right)_{h \rightarrow \pm 0} \propto \mp c_1 (-t)^\beta + (2-\alpha) \cdot \text{const} \cdot (-t)^{1-\alpha}.$$

⁷⁴ Az effektív Hamilton-operátorhoz egy $\sim \eta^2 t$ alakú tag hozzáadása nem sértene ennek szimmetriáját, mivel egy ilyen tagot az $\eta \rightarrow \eta + \text{const} \cdot t$ transzformációval egyszerűen kiküszöbölhetnénk. Ezzel kapcsolatban ismét emlékeztetünk arra (lásd a 48. lábjegyzetet), hogy az effektív Hamilton-operátorban η csak egy integrálási változó, és ezért az említett transzformáció nem változtatja meg az állapotösszeget.

Az első tag a sűrűség már ismert (153,4) értékét adja a szimmetrikus szétválási görbén; ez a tag az $\eta_1 + \eta_2$ összegből kiesik:

$$\eta_1 + \eta_2 \propto (-t)^{1-\alpha}; \quad (153,16)$$

ez a keresett törvény. A gyakorlatban $1-\alpha > \beta$,⁷⁶ és így az aszimmetria viszonylag kicsi: $(\eta_1 + \eta_2)/\eta_1 \rightarrow 0$, ha $t \rightarrow 0$. Az $\eta_1 + \eta_2$ összeg valójában pozitív; ez azt jelenti, hogy ennek figyelembevétele a szétválási görbét a 75. ábrán látható módon deformálja.



FELÜLETEK

154. §. A felületi feszültség

Eddig mindenhol elhanyagoltuk a különböző testeket elválasztó felületekkel kapcsolatos hatásokat.¹ Mivel a test méreteinek (a részecskeszámnak) a növekedésekor a felületi hatások jóval lassabban nőnek, mint a térfogatiak, ezért jogos az előbbieket elhanyagolása a testek térfogati tulajdonságainak vizsgálatakor. Számos olyan jelenség létezik azonban, amely éppen ennek a határfelületnek a tulajdonságaival kapcsolatos.

A határfelület termodinamikai tulajdonságait egyetlen (a testek állapotától függő) mennyiség teljesen meghatározza; ezt a következő módon definiáljuk. Jelöljük a határfelület területét β -sel, és tekintsünk egy olyan folyamatot, amely ezt a területet az infinitesimalisan kicsi $d\beta$ mennyiséggel reverzibilisen megváltoztatja. Egy ilyen folyamat során végzett munka nyilvánvalóan arányos $d\beta$ -sel, vagyis

$$dR = \alpha d\beta \quad (154,1)$$

alakba írható.

Az így definiált α mennyiség a határfelület alapvető jellemzője; ezt a *felületi feszültség együtthatójának*, röviden *felületi feszültségnek* nevezzük.

A (154,1) képlet pontosan megfelel a test reverzibilis térfogatváltozásakor végzett munka $dR = -P dV$ kifejezésének. Azt mondhatjuk, hogy α a felületnél ugyanannak felel meg, mint a nyomás a térfogat esetén. Például könnyen megmutatható, hogy a határfelület valamilyen tartományát határoló zárt görbe egységnyi hosszúságára α nagyságú erő hat, amelynek iránya a görbe belső normálisának irányába mutat, és érinti a felületet.

Ez magában foglalja azt a tényt, hogy $\alpha > 0$; hogy ez valóban így van, azt a következő módon bizonyíthatjuk be. Ha $\alpha < 0$ lenne, akkor a felületet határoló görbére a

⁷⁶ Már említettük, hogy a gyakorlatban $\beta + \gamma > 1$. Az $1 - \alpha > \beta$ egyenlőtlenség ekkor közvetlenül következik az egyenlőség $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$ összefüggésből.

¹ Az érintkező fázisokat valójában keskeny átmeneti réteg választja el; mi ezt geometriai felületnek tekintjük, és nem érdeklődünk annak szerkezetébe.

görbe külső normálisának irányába mutató erő hatna, ami igyekezne „széthúzni” a felületet; más szóval, a két fázist elválasztó felület végtelen nagyvá válna, azaz egyáltalán nem létezhetne fázis, mivel a fázisok összekeverednének. Ezzel szemben $\alpha > 0$ esetén a határfelület a lehető legkisebb értéket igyekszik felvenni (a két fázis adott térfogata mellett). Ezért például, ha egy izotrop fázis egy másikba merül, akkor gömbalakot vesz fel (itt természetesen a külső – gravitációs – tér hatását elhanyagoljuk).

Térjünk most át a felületi feszültség részletesebb vizsgálatára ugyanazon tiszta anyag két izotrop fázisának (egy folyadéknak és a gőzének) a határfelületén. Ha két, egymással egyensúlyban levő fázis határfelületéről beszélünk, akkor nem szabad elfelejtenünk, hogy nyomásaik és hőmérsékleteik között meghatározott funkcionális összefüggés – a fázisegyensúlyi görbe egyenlete – teremt kapcsolatot. Ekkor α lényegében nem két, hanem mindössze egy független változó függvénye.

A felületi hatások figyelembevétele nélkül egyetlen anyag két fázisából álló rendszer energiájának differenciálja a teljes rendszer adott V térfogatánál $dE = T dS + \mu dN$ alakú (egyensúlyban a két fázis T hőmérséklete és μ kémiai potenciálja egyforma, ami lehetővé teszi, hogy ezt az egyenlőséget az egész rendszerre felírjuk). Felületi hatások figyelembevétele esetén viszont ennek az egyenlőségnek a jobb oldalához még nyilvánvalóan hozzá kell adnunk a (154,1) kifejezést:

$$dE = T dS + \mu dN + \alpha d\mathfrak{s}. \quad (154,2)$$

Alapvető termodinamikai mennyiségként azonban nem az energiát, hanem a T , μ független változókhoz (és a V térfogathoz) tartozó Ω termodinamikai potenciált célszerű választani, mert az adott esetben T és μ a két fázisban egyforma értéket vesz fel (míg a felületi hatások figyelembevétele esetén a nyomások általában már nem azonosak; l. 156. §). Az Ω mennyiség differenciálja (ismét $V = \text{const}$):

$$d\Omega = -S dT - N d\mu + \alpha d\mathfrak{s}. \quad (154,3)$$

A vizsgált rendszer termodinamikai mennyiségei (E , Ω , S stb.) két tag – egy térfogati és egy felületi – összegeként állíthatók elő. Egy ilyen felbontás azonban nem egyértelmű, mivel az egyes fázisok részecskeszámait csak a fázisok közötti átmeneti rétegben levő részecskék számának megfelelő pontossággal határozhatjuk meg; ugyanez vonatkozik a fázisok térfogataira is. Ez a bizonytalanság pedig éppen olyan nagyságrendű mennyiség, mint a bennünket érdeklő felületi hatások. A felbontást úgy tesszük egyértelművé, hogy megköveteljük a következő természetes feltétel teljesülését: a két fázis V_1 és V_2 térfogatát úgy határozzuk meg, hogy a $V_1 + V_2 = V$ egyenlőség mellett (itt V a rendszer teljes térfogata) az

$$n_1 V_1 + n_2 V_2 = N$$

egyenlőség is fennálljon, ahol N a rendszerben levő részecskék teljes száma, $n_1 = n_1(\mu, T)$ és $n_2 = n_2(\mu, T)$ pedig a részecskeszám sűrűsége az egyes fázisokban (amelyeket végtelen nagyoknak tekintünk). Ez a két egyenlőség rögzíti a V_1 , V_2 térfogatok (és az $N_1 = n_1 V_1$, $N_2 = n_2 V_2$ részecskeszámok) választását, és ezáltal az összes többi termodinamikai mennyiség térfogati részeinek értékét is. A térfogati részeket 0 , a felületieket pedig s indexszel jelöljük; a részecskeszámra elfogadott definíciónk $N_s = 0$.

Állandó T és μ mellett (és ezért állandó α -ra is) (154,3)-ból $d\Omega = \alpha d\mathfrak{s}$; ezért világos, hogy $\Omega_s = \alpha\mathfrak{s}$. Így tehát

$$\Omega = \Omega_0 + \alpha\mathfrak{s}. \quad (154,4)$$

Mivel az entrópia $S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{\mu, \mathfrak{s}}$, ezért ennek felületi része:²

$$S_s = -\frac{\partial\Omega_s}{\partial T} = -\mathfrak{s} \frac{d\alpha}{dT}. \quad (154,5)$$

Ezután határozzuk meg a felületi szabad energiát; mivel $F = \Omega + N\mu$, és $N_s = 0$, ezért

$$F_s = \alpha\mathfrak{s}. \quad (154,6)$$

A felületi energia pedig

$$E_s = F_s + TS_s = \left(\alpha - T \frac{d\alpha}{dT}\right)\mathfrak{s}. \quad (154,7)$$

A felület \mathfrak{s}_1 -ről \mathfrak{s}_2 -re történő reverzibilis, izotermikus megváltozásakor elnyelt hő mennyisége:

$$Q = T(S_2 - S_1) = -T \frac{d\alpha}{dT} (\mathfrak{s}_2 - \mathfrak{s}_1). \quad (154,8)$$

A Q hő és az $R = \alpha(\mathfrak{s}_2 - \mathfrak{s}_1)$ munka összege ugyanennél a folyamatnál a várakozásnak megfelelően az $E_{s2} - E_{s1}$ energiaváltozással egyenlő.

² Az α együlthetők mindössze egy független változó függvénye; ilyen függvény esetén a μ és T szerinti parciális deriváltak fogalmának önmagában nincs értelme. Az

$$N_s = -\left(\frac{\partial\Omega_s}{\partial\mu}\right)_T = 0$$

egyenlőség feltételezésével azonban formálisan elfogadtuk, hogy $(\partial\alpha/\partial\mu)_T = 0$; ilyen feltételek mellett nyilvánvalóan fennáll a

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_\mu$$

összefüggés, amit (154,5)-ben fel is használtunk.

Egy folyadék és a gőze közötti felületi feszültségre kvalitatíve alkalmazható a megfelelő állapotok törvénye (84. §). Ennek a törvénynek a szellemében azt várjuk, hogy α -nak és a kritikus hőmérsékletből és nyomásból felépített erg/cm^2 dimenziójú mennyiségnek a dimenziótlan hányadosa a T/T_c redukált hőmérséklet univerzális függvénye lesz:

$$\frac{\alpha}{(T_c P_c^2)^{1/3}} = f\left(\frac{T}{T_c}\right) \quad (154,9)$$

(a kritikusnál lényegesen alacsonyabb hőmérsékleteken ez az arány közelítőleg 4-gyel egyenlő).

A kritikus pontban a folyadék- és a gázfázis azonossá válik, a közöttük levő határfelület megszűnik, és a felületi feszültség nulla lesz. A kritikus pont fluktuációs elméletének alapján az α nullához tartását leíró törvényt kifejezhetjük a 148. §-ban bevezetett kritikus indexek segítségével.

A kritikus ponthoz közeledve a két fázis közötti átmeneti réteg szélessége nő, makroszkopikus méretűvé válik. A kritikus pont közvetlen közelében ennek a szélességnek és a fluktuációk r_c korrelációs hosszának a nagyságrendje megegyezik. Ahhoz, hogy a felületi feszültséget megkapjuk, elegendő most megszorozni az r_c szélességet a termodinamikai potenciál sűrűségére jellemző mennyiséggel, pontosabban ennek a kritikus jelenségekkel kapcsolatos szinguláris részével. Ez a mennyiség $(-t)^{2-\alpha}$ -val arányos (lásd a XIV. fejezet 73. lábjegyzetét).³ Így a felületi feszültség $r_c(-t)^{2-\alpha}$ -val arányos; mivel $r_c \propto (-t)^{-\nu}$ (148,6)-nak megfelelően, és (149,2) értelmében $2-\alpha = \nu d = 3\nu$, végül azt kapjuk, hogy

$$\alpha \propto (T_c - T)^{2\nu} \quad (154,10)$$

(B. Widom, 1965). A gyakorlatban⁴ $2\nu \approx 1,3$.

155. §. Kristályok felületi feszültsége

Egy anizotrop test – kristály – felületi feszültsége különböző határfelületein különböző; azt mondhatjuk, hogy a felületi feszültség a határfelület irányának (azaz

³ A felületi feszültség és az egyik kritikus index egyforma jelölése (mindkettőt α -val jelöljük) aligha vezet félreértésekre.

⁴ Az átmeneti réteg vastagsága a van der Waals-elméletben is megegyezik a korrelációs hosszal, és ezért a felületi feszültség $\propto (-t)^{2-\alpha-\nu}$ törvénye [a (149,2) összefüggés felhasználása nélkül] ebben az elméletben is érvényes volna. Ekkor az $\alpha = 0$, $\nu = 1/2$ értékekkel a $(-t)^{3/2}$ hőmérsékletfüggést kapnánk.

Miller-indexeinek) a függvénye. E függvénynek sajátos tulajdonságai vannak. Egyrészt az α értékek különbsége két, tetszőlegesen közeli irányú kristálysík esetén szintén tetszőlegesen kicsi, azaz a felületi feszültséget előállíthatjuk a határfelület irányának folytonos függvényeként. Másrészt azonban megmutatható, hogy ez a függvény egyetlen pontban sem differenciálható. Így az egymást egy egyenesben metsző kristálysíkok halmazát tekintve (legyen φ ezen egyenes körüli elfordulási szög, amely egy sík irányát meghatározza), úgy találjuk, hogy az $\alpha = \alpha(\varphi)$ függvénynek minden φ értéknél két különböző deriváltja van: egy az argumentum növekedésének és egy az argumentum csökkenésének irányában.⁵

Tételezzük fel, hogy ismerjük a felületi feszültséget mint a határfelületek irányának függvényét. Felmerül a kérdés, hogy e függvény segítségével hogyan határozhatjuk meg a kristály egyensúlyi alakját; hangsúlyozzuk, hogy a szokásos feltételek mellett megfigyelt alakot a kristálynövesztés körülményei határozzák meg, és ez nem az egyensúlyi alak. Az egyensúlyi alakot az F szabad energia minimumának feltétele szabja meg (adott T , N és V kristálytérfogat mellett) vagy, ami ugyanaz, felületi része minimumának feltétele. Az utóbbi

$$F_s = \oint \alpha \, d\mathfrak{S},$$

ahol az integrált a kristály egész felületére vesszük (izotrop testnél $\alpha = \text{const}$, $F_s = \alpha \mathfrak{S}$, és az egyensúlyi alakot egyszerűen a teljes terület minimumának feltétele határozza meg, azaz az egyensúlyi alak kör lesz).

Legyen $z = z(x, y)$ a kristály felületének egyenlete, és vezessük be a

$$p = \frac{\partial z}{\partial x}, \quad q = \frac{\partial z}{\partial y}$$

jelöléseket a felület irányát minden pontban meghatározó deriváltakra; α kifejezhető ezek függvényeként: $\alpha = \alpha(p, q)$. Az egyensúlyi alakot az

$$\int \alpha(p, q) \sqrt{1+p^2+q^2} \, dx \, dy = \min \quad (155,1)$$

feltétel határozza meg az

$$\int z \, dx \, dy = \text{const} \quad (155,2)$$

mellékfeltétellel (mivel a térfogat állandó). Ez a variációs feladat a

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial p} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial q} = 2\lambda \quad (155,3)$$

⁵ Részletesebben lásd L. Landau: A kristályok egyensúlyi alakjáról. Gyűjteményes kötet A. F. Joffe születésének 70-edik évfordulója tiszteletére, 1950 (Összegyűjtött művek, II. kötet, 70. hivatkozás. „Nauka”, 1969).

differenciálegyenletre vezet, ahol bevezettük az

$$f(p, q) = \alpha(p, q) \sqrt{1+p^2+q^2} \quad (155,4)$$

jelölést (λ állandó).

Továbbá p és q definíciója szerint $dz = p dx + q dy$; a

$$\zeta = px + qy - z \quad (155,5)$$

segédmenyiséget bevezetve, ennek differenciálja $d\zeta = x dp + y dq$, vagy

$$x = \frac{\partial \zeta}{\partial p}, \quad y = \frac{\partial \zeta}{\partial q}, \quad (155,6)$$

ahol ζ -t p és q függvényének tekintjük. Ha az x és y szerinti deriváltakat (155,3)-ban Jacobi-determinánsokkal írjuk fel, majd az egyenlőség mindkét oldalát megszorozzuk a $\partial(x, y)/\partial(p, q)$ determinánssal, és felhasználjuk (155,6)-ot, akkor a

$$\frac{\partial \left(\frac{\partial f}{\partial p}, \frac{\partial \zeta}{\partial q} \right)}{\partial(p, q)} + \frac{\partial \left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}, \frac{\partial f}{\partial q} \right)}{\partial(p, q)} = 2\lambda \frac{\partial \left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}, \frac{\partial \zeta}{\partial q} \right)}{\partial(p, q)}$$

egyenletet kapjuk. Ennek az egyenletnek az integrálja

$$f = \lambda \zeta = \lambda(px + qy - z),$$

vagy

$$z = \frac{1}{\lambda} \left(p \frac{\partial f}{\partial p} + q \frac{\partial f}{\partial q} - f \right). \quad (155,7)$$

De ez éppen a

$$px + qy - z = \frac{1}{\lambda} \alpha(p, q) \sqrt{1+p^2+q^2} \quad (155,8)$$

egyenletű síkok halmazának burkolóját írja le (ahol p -t és q -t paramétereknek tekintjük).

A kapott eredménynek szemléletes geometriai jelentése van. Az origóból induló minden helyvektoron kijelölünk egy $\alpha(p, q)$ hosszúságú szakaszt, ahol p és q ennek a vektornak az irányát határozza meg.⁶ A szakaszok végpontjain a vektorokra merőleges síkokat fektetünk keresztül; ezeknek a síkoknak a burkolója adja meg a kristály egyensúlyi alakját (*G. V. Wulff*).

⁶ A helyvektor három iránycosinusa a p, q , ill. -1 mennyiséggel arányos.

Megmutatható (lásd az 5. lábjegyzetben idézett hivatkozást), hogy az α függvénynek a szakasz elején említett sajátos természete következtében a kristály fenti szabály alapján meghatározott egyensúlyi alakja számos olyan sík tartományt tartalmazhat, amelyek kis Miller-indexű kristálysíkoknak felelnek meg. A sík tartományok nagysága a Miller-indexek növekedésével gyorsan csökken. A gyakorlatban ez arra vezet, hogy az egyensúlyi alak néhány sík tartományból áll, amelyek azonban nem meghatározott szög alatt metszik egymást, hanem lekerekített felületekkel illeszkednek.

156. §. A görbületi nyomás

Két érintkező fázisban a nyomások egyenlőségének feltételét azzal indokoltuk (12. §), hogy a két fázis irányából a határfelületre ható erők egyenlők. Mint mindenütt, itt is elhanyagoltuk a felületi hatásokat. Ezzel szemben nyilvánvaló, hogy ha a határfelület nem sík, akkor ennek elmozdulásakor általában változik a területe, és így a felületi energia is. Más szóval, egy görbült határfelület esetén új erők lépnek fel, amelyek azt eredményezik, hogy a két fázis nyomása már nem egyenlő; a nyomások különbségét *görbületi nyomásnak* nevezzük.

Ezt a mennyiséget a mechanikai egyensúly feltétele határozza meg: a két fázis részéről a határfelületre ható erők összegének nullának kell lennie. Ezt az összeget valamilyen termodinamikai potenciálnak a határfelület elmozdulása irányában vett deriváltja adja meg a potenciál többi változójának állandó értékénél [1. (11,3), (15,11)]. Például az Ω potenciál differenciálásakor T -t, μ -t és a rendszer teljes térfogatát kell állandónak tekinteni.

Tekintsünk két izotrop fázist (két folyadékot vagy egy folyadékot és valamilyen gőzt). Úgy tekintjük, hogy az egyik fázis (1 fázis) egy r sugarú gömb, amely a másik fázisba merül. Ekkor a nyomás mindegyik fázisban állandó, és a rendszer teljes termodinamikai potenciálját az

$$\Omega = -P_1 V_1 - P_2 V_2 + \alpha \delta \quad (156,1)$$

képlet határozza meg, ahol az első két tag a potenciál térfogati része, az 1 és 2 indexek pedig a két fázisra vonatkoznak.

A fázisok nyomásai kielégítik a $\mu_1(P_1, T) = \mu_2(P_2, T) \equiv \mu$ egyenleteket, ahol μ a két kémiai potenciál közös értéke. Ezért állandó μ és T esetén P_1 és P_2 mellett az α felületi feszültséget is állandónak kell tekinteni. Figyelembe véve, hogy a $V = V_1 + V_2$ összeg állandó, a mechanikai egyensúly feltételére azt kapjuk, hogy

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial r} \right)_{T, \mu, V} = -(P_1 - P_2) \frac{dV_1}{dr} + \alpha \frac{d\delta}{dr} = 0.$$

Végül behelyettesítve ide a $V_1 = \frac{4\pi}{3}r^3$ és az $\beta = 4\pi r^2$ kifejezéseket, a keresett összefüggést kapjuk:

$$P_1 - P_2 = \frac{2\alpha}{r}. \quad (156,2)$$

Sík határfelület esetén ($r \rightarrow \infty$) a két nyomás – a várakozásnak megfelelően – megegyezik.

A (156,2) képlet csak a két fázis nyomásának különbségét határozza meg; számítsuk most ki ezeket külön-külön.

A P_1 és P_2 nyomások kielégítik a $\mu_1(P_1, T) = \mu_2(P_2, T)$ egyenletet. A két fázis közös nyomása pedig sík határfelület esetén (jelölje ezt P_0) ugyanazon a hőmérsékleten a $\mu_1(P_0, T) = \mu_2(P_0, T)$ összefüggésből határozható meg. A második egyenletet az elsőből tagonként kivonva:

$$\mu_1(P_1, T) - \mu_1(P_0, T) = \mu_2(P_2, T) - \mu_2(P_0, T). \quad (156,3)$$

Feltételezve, hogy a

$$\delta P_1 = P_1 - P_0, \quad \delta P_2 = P_2 - P_0$$

különbségek viszonylag kicsik, fejtsük sorba a (156,3) egyenlőség mindkét oldalát ezek hatványai szerint. Így azt kapjuk, hogy

$$v_1 \delta P_1 = v_2 \delta P_2, \quad (156,4)$$

ahol v_1 és v_2 a molekuláris térfogatok [l. (24,12)]. Ebből és a $\delta P_1 - \delta P_2 = 2\alpha/r$ alakba átvitt (156,2) képletből a keresett δP_1 és δP_2 mennyiségek a következő alakot öltik:

$$\delta P_1 = \frac{2\alpha}{r} \frac{v_2}{v_2 - v_1}, \quad \delta P_2 = \frac{2\alpha}{r} \frac{v_1}{v_2 - v_1}. \quad (156,5)$$

Egy gőzben levő folyadékcspepre $v_1 \ll v_2$; a gőzt ideális gáznak tekintve, $v_2 = T/P_2 \approx T/P_0$, és így

$$\delta P_1 = \frac{2\alpha}{r}, \quad \delta P_2 = \frac{2v_1\alpha}{rT} P_0 \quad (156,6)$$

(a jobb érthetőség végett f és g indexeket írtunk 1 és 2 helyett). Látjuk, hogy a csepp fölött a gőz nyomása túllépi a sík folyadékréteg fölötti telített gőznyomást, és a csepp sugarának csökkenésével nő.

Elegendően kis méretű cseppekre, amikor $\delta P_2/P_0$ már nem kicsi, a (156,6) képlet alkalmazhatatlanná válik, mivel a gőz térfogatának erős nyomásfüggése következté-

ben nem végezhető el az a sorfejtés, amelynek alapján (156,3)-ból (156,4)-et kaptuk. A folyadékknál (annak kis kompresszibilitása következtében) a nyomásváltozás hatása nem lényeges, és ezért a (156,3) egyenlet bal oldala helyett továbbra is $v_1 \delta P_1$ írható. A jobb oldalon viszont a kémiai potenciálra a $\mu = T \ln P_g + \chi(T)$ alakot helyettesítjük be, és így

$$\delta P_1 = P_1 - P_0 = \frac{T}{v_1} \ln \frac{P_g}{P_0}.$$

Mivel az adott esetben $\delta P_1 \gg \delta P_g$, ezért a $P_1 - P_0$ különbség helyett $P_1 - P_g$ írható és, a görbületi nyomásra a (156,2) képletet felhasználva, végül azt kapjuk, hogy

$$\ln \frac{P_g}{P_0} = \frac{2\alpha v_1}{rT}. \quad (156,7)$$

A fenti levezetéshez hasonlóan, folyadékban levő gőzbuborékra (156,6)-tal és (156,7)-tel megegyező alakú képletek adódnak, ellentétes előjellel.

157. §. Oldatok felületi feszültsége

Vizsgáljuk most meg egy folyékony oldat és egy gáz állapotú fázis határfelületét; beszélhetünk például valamilyen gázzal és az oldatáról egy folyadékban, folyékony oldatról és a gőzről stb.

A vizsgált rendszer minden termodinamikai mennyiségét bontsuk fel térfogati és felületi részekre, ahogy ezt a 154.§-ban is tettük; a felbontás módját az oldószer térfogatára és részecskeszámára vonatkozó $V = V_1 + V_2$, $N = N_1 + N_2$ feltételek rögzítik. Más szóval, a rendszer V térfogatát teljes egészében felosztjuk a két fázis között úgy, hogy V_1 -et és V_2 -t az 1, illetőleg 2 fázis egységnyi térfogatában levő oldószer részecskék számával megszorozva, ezek összege éppen a rendszerben levő oldószer részecskék teljes N számát adja. Így tehát az N_f felületi rész definíció szerint nulla.

Más mennyiségekkel együtt, az oldott anyag részecskeszámát is két rész összegeként állítjuk elő: $n = n_0 + n_s$. Azt mondhatjuk, hogy n_0 az oldott anyagnak az a mennyisége, amelyet a V_1 és V_2 térfogatok tartalmaznának akkor, ha az anyag ezek mindegyikében állandó, a megfelelő oldat térfogati koncentrációjával megegyező koncentrációjú lenne. Az így meghatározott n_0 szám az oldott anyag valódi teljes n részecskeszámánál nagyobb is, meg kisebb is lehet. Ha $n_s = n - n_0 > 0$, akkor ez azt jelenti, hogy a felületi rétegben magasabb koncentrációjú oldott anyag halmozódik fel (ez az úgynevezett *pozitív adszorpció*). Ha viszont $n_s < 0$, akkor ez azt jelenti, hogy a

felületi rétegben a koncentráció a térfogati koncentrációhoz képest lecsökken (*negatív adszorpció*).

Az oldat felületi feszültsége már nem egy, hanem két független változó függvénye. Mivel az Ω potenciálnak a kémiai potenciál szerinti deriváltja (ellenkező előjellel véve) a megfelelő részecskeszámot adja meg, n_s -et az $\Omega_s = \alpha\beta$ mennyiségnek az oldott anyag μ' kémiai potenciálja szerinti differenciálásával kaphatjuk meg:⁷

$$n_s = -\frac{\partial\Omega_s}{\partial\mu'} = -\beta\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\mu'}\right)_T \quad (157,1)$$

Tételezzük fel, hogy a gázfázis nyomása elég kicsi ahhoz, hogy elhanyagolhassuk a folyadékfázis tulajdonságaira gyakorolt hatását. Ekkor α differenciálhányadosát (157,1)-ben, amelyet a fázisegyensúlyi görbe mentén kell venni állandó hőmérséklet mellett, helyettesíthetjük egy állandó – nullával egyenlő – nyomáson (és állandó T -nél) vett deriválttal. Az α mennyiséget a hőmérséklet és az oldat c koncentrációja függvényének tekintve, a (157,1) képletet az

$$n_s = -\beta\left(\frac{\partial\alpha}{\partial c}\right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial\mu'}\right)_{T,P} \quad (157,2)$$

alakba írhatjuk át. De a (96,7) termodinamikai egyenlőtlenség szerint $(\partial\mu'/\partial c)_{T,P}$ mindig pozitív. Ezért (157,2)-ből az következik, hogy n_s és $(\partial\alpha/\partial c)_T$ ellentétes előjelű. Ez azt jelenti, hogy ha az oldott anyag növeli a felületi feszültséget (ha α az oldat koncentrációjának növekedésével nő), akkor negatív adszorpció következik be. A felületi feszültséget csökkentő anyag viszont pozitívan adszorbeálódik.

Ha az oldat híg, akkor az oldott anyag kémiai potenciálja $\mu' = T \ln c + \psi(P, T)$ alakú, és ezt a kifejezést (157,2)-be helyettesítve, azt kapjuk, hogy

$$n_s = -\beta \frac{c}{T} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial c}\right)_T \quad (157,3)$$

Hasonló képlet adódik egy (P nyomású) gáz adszorpciójára egy folyadékfelületen:

$$n_s = -\beta \frac{P}{T} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial P}\right)_T \quad (157,4)$$

⁷ Az α együttható most két független változó, például μ' és T függvénye; a $\partial\Omega_s/\partial\mu'$ deriváltat pedig állandó T és μ mellett kell venni, ahol μ az oldószer kémiai potenciálja. De a szokásos

$$N_s = -\left(\frac{\partial\Omega_s}{\partial\mu}\right)_{\mu', T} = 0$$

feltételünk azt jelenti, hogy formálisan elfogadtuk $(\partial\alpha/\partial\mu)_{\mu', T} = 0$ érvényességét, ami lehetővé teszi a (157,1) egyenlőség felírását (lásd a 2. lábjegyzetet).

Ha amellet, hogy az oldat híg, még az adszorpció is gyenge, akkor az α felületi feszültség c hatványai szerint sorba fejthető, és közelítőleg azt írhatjuk, hogy

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 c,$$

ahol α_0 a felületi feszültség a tiszta oldószer két fázisának határán. Ekkor (157,3)-ből: $\alpha_1 = -n_s T / \beta c$, és így

$$\alpha - \alpha_0 = -\frac{n_s T}{\beta} c \quad (157,5)$$

Felhívjuk a figyelmet ennek az összefüggésnek és az ozmózisnyomás van't Hoff-képletének a hasonlóságára (a térfogatnak itt a felület területe felel meg).

158. §. Erős elektrolitok oldatainak felületi feszültsége

Egy folyadékban erős elektrolitot feloldva, a folyadék felületi feszültsége megváltozik. Ez a változás általános alakban kiszámítható híg oldatok esetén (*L. Onsager, N. Samaras, 1934*).

Jelölje $w_a(x)$ egy (a típusú) ionnak azt az energiajárulékát, mely az iontól x távolságra levő szabad felület jelenlétével kapcsolatos [$w_a(x)$ nullához tart, ha $x \rightarrow \infty$]. A felület közelében az ionok koncentrációja az oldat belsejében levő c_a koncentrációtól az

$$e^{-w_a/T} \approx 1 - \frac{w_a}{T}$$

szorzóban különbözik. Ezért a felület járuléka a folyadékban levő ilyen ionok teljes számához

$$n_{as} = -\frac{\beta c_a}{vT} \int_0^{\infty} w_a dx \quad (158,1)$$

(v az oldószer molekuláris térfogata).

A felületi feszültség kiszámításához induljunk ki az

$$\beta d\alpha = -\sum_a n_{as} d\mu'_a \quad (158,2)$$

összefüggésből, ahol az oldatban levő összes ionfajtaára összegezni kell. Híg oldatokra ($\mu'_a = T \ln c_a + \psi_a$):

$$\delta d\alpha = -T \sum_a \frac{n_{ax}}{c_a} dc_a. \quad (158,3)$$

Ide (158,1)-et behelyettesítve,

$$d\alpha = \frac{1}{v} \sum_a dc_a \int_0^\infty w_a dx. \quad (158,4)$$

A későbbiekben látni fogjuk, hogy az integrálban azon x távolságok járuléka nagy, amelyek a molekulák közötti távolsághoz képest nagyok, de az $1/\kappa$ Debye-sugárhoz képest kicsik.

A w_a energia két részből tevődik össze:

$$w_a = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon(\varepsilon + 1)} \frac{e^2 z_a^2}{4x} + e z_a \varphi(x). \quad (158,5)$$

Az első tag az úgynevezett „tükörerővel” kapcsolatos, amely egy ε dielektromos állandójú közegben a felülettől x távolságra levő $e z_a$ töltésre hat. Az $x \ll 1/\kappa$ egyenlőtlenség értelmében a töltés körüli ionfelhő árnyékoló hatása nem befolyásolja ezt az energiát. A második tagban $\varphi(x)$ az oldatban levő többi ion által létrehozott tér potenciáljának a felület jelenlétével kapcsolatos megváltozását jelenti. Ez a tag azonban az adott esetben nem lényeges, mivel (158,5)-nek (158,4)-be való helyettesítésekor az oldat elektromos semlegessége következtében kiesik ($\sum_a z_a c_a = 0$, és ezért $\sum_a z_a dc_a$ is nulla).

Így tehát az integrálást (158,4)-ben elvégezve, azt kapjuk, hogy

$$d\alpha = \frac{(\varepsilon - 1)e^2}{4\varepsilon(\varepsilon + 1)v} \sum_a \ln \frac{1}{\kappa a_a} d(z_a^2 c_a).$$

Az integrál logaritmikusan divergenciája a két határon alátámasztja az integrálási tartományról tett korábbi állításunkat. Felső határként természetesen az $1/\kappa$ árnyékolási hosszúságot választottuk, alsó határként pedig valamilyen a_a mennyiséget, amely az atomi méretek nagyságrendjébe esik (de különböző fajtájú ionokra különböző). Figyelembe véve, hogy κ^2 arányos a $\sum_a z_a^2 c_a$ összeggel,⁸ látjuk, hogy a kapott

⁸ Az oldatban κ^2 kifejezése csak a nevezőben megjelenő ε szorzóban különbözik (78,8)-tól.

kifejezés teljes differenciál, és ezért közvetlenül integrálható. Az eredmény:

$$\alpha - \alpha_0 = \frac{(\varepsilon - 1)e^2}{8\varepsilon(\varepsilon + 1)v} \sum_a c_a z_a^2 \ln \frac{\lambda_a z_a^2}{\sum_b c_b z_b^2}, \quad (158,6)$$

ahol α_0 a tiszta oldószer felületi feszültsége, λ_a -k pedig dimenziótlán állandók.

Ezzel a felvetett problémát megoldottuk. Felhívjuk a figyelmet arra, hogy erős elektrolit oldódása a folyadék felületi feszültségét növeli.

159. §. Az adszorpció

Szűkebb értelemben vett *adszorpción* azt az esetet értjük, amikor az oldandó anyag egy kondenzált fázis (adszorbens) felületére koncentrálódik⁹ úgy, hogy gyakorlatilag nem hatol be annak belsejébe. Az így keletkezett adszorpciós réteget a γ *felületi koncentrációval* jellemezhetjük, amelyet a felület egységnyi területén adszorbeált részecskék mennyisége határoz meg. Ha az adszorbeált gáz nyomása kicsi, akkor a γ koncentráció a nyomással arányos,¹⁰ nagy nyomásoknál viszont γ növekedése lelassul, és egy határértékhez tart, ami az adszorbeált anyag sűrűn elhelyezkedő molekuláiból álló *monomolekuláris réteg* képződésének felel meg.

Legyen μ' az adszorbeált anyag kémiai potenciálja. Ugyanúgy, mint a 96. §-ban térfogati oldatokra, most is levezethetünk egy termodinamikai egyenlőtlenséget az adszorpcióra:

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial \gamma} \right)_T > 0, \quad (159,1)$$

ami a (96,7) egyenlőtlenség megfelelője. Másrészt (157,1) szerint

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mu'} \right)_T = - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \gamma} \right)_T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu'} \right)_T, \quad (159,2)$$

⁹ A meghatározottság kedvéért egy gázfázisból történő adszorpciót vizsgálunk.

¹⁰ Ez a szabály azonban a gyakorlatban nem teljesül szilárd felületen lezajló adszorpciónál, mivel a valóságban ez a felület általában nem elég homogén.

és a (159,1) egyenlőtlenség értelmében ebből az következik, hogy

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \gamma}\right)_T < 0, \quad (159,3)$$

azaz a felületi feszültség a felületi koncentráció növekedésével csökken.

Az adszorpciós réteg képződéséhez szükséges minimális munka az Ω termodinamikai potenciál megfelelő megváltozásával egyenlő:

$$R_{\text{min}} = \delta(\alpha - \alpha_0), \quad (159,4)$$

ahol α_0 a felületi feszültség a tiszta felületen. Ebből (91,4) segítségével megkapjuk az adszorpciós hőt:

$$Q = -\delta T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\alpha - \alpha_0}{T} \right)_P. \quad (159,5)$$

Az adszorbeált réteg kétdimenziós termodinamikai rendszernek tekinthető, amely lehet akár izotrop, akár anizotrop, a két térfogati fázis izotropiájától függetlenül.¹¹ Most megvizsgáljuk a felületi réteg lehetséges szimmetriatípusainak kérdését.

A 137. § végén már említettük, hogy bár tetszőlegesen nagyméretű kétdimenziós kristályrács nem lehetséges (mivel ezt a termikus fluktuációk elmosás), egy viszonylag kis méretű film mutathat kristályos tulajdonságokat. Továbbá egy elmosott szerkezet is maradhat anizotrop, ahogy ezt a 138. § végén említettük. A szimmetria szempontjából ilyen anizotrop film csak a síkjára merőleges szimmetriatengellyel és ezen átmenő szimmetriasíkokkal rendelkezhet. Más szóval, az ilyen rendszerek lehetséges szimmetriatípusait a C_n és C_m pontcsoportok kimerítik.

A háromdimenziós testek esetéhez hasonlóan, a kétdimenziós filmekben is létezhetnek különböző fázisok. Egy film két fázisának egyensúlyi feltételei, a fázisok hőmérsékleteinek és kémiai potenciáljainak azonossága mellett, felületi feszültségeik egyenlőségét is megkövetelik. Az utóbbi feltétel a nyomások egyenlőségének felel meg a térfogati fázisok esetében, és egyszerűen azt a következményt fejezi ki, hogy a két fázis részről egymásra ható erők semlegesítsék egymást.

¹¹ Itt folyadékfelületen lezajló adszorpciót tekintünk; ebből a szempontból szilárd felületen végbemenő adszorpció nem érdekes a felület korábban említett inhomogenitása következtében.

Megjegyezzük, hogy elvileg ugyanazon anyag két izotrop fázisa (folyadék és gőze) közötti határfelület is lehet anizotrop.

160. §. A nedvesítés

Tekintsünk egy szilárd test felületén végbemenő adszorpciót, ha az adszorbeálható anyag gőzének nyomása közel van a telített gőznyomáshoz. A γ egyensúlyi koncentrációt az adszorbeált anyag μ' és a gőz μ_g kémiai potenciáljának egyenlőségéből határozhatjuk meg. Ekkor aszerint különböztetjük meg a rendszereket, hogy milyen a μ' kémiai potenciál γ -függése.

Tegyük fel, hogy az adszorbeált anyag mennyisége fokozatosan növekszik, és az adszorpciós réteg makroszkopikus vastagságú folyékony hártává válik. A γ felületi koncentráció ekkor feltételelesen értelmezett mennyiség lesz, amely a hártya l vastagságával arányos: $\gamma = \rho l/m$; itt m egy molekula tömege, ρ pedig a folyadék sűrűsége. A hártya vastagságának növekedésekor anyagának kémiai potenciálja μ_r -hez, a folyadék térfogati kémiai potenciáljához tart. Állapodjunk meg abban, hogy μ' értéket (adott P és T mellett) ettől a határértéktől számítjuk, azaz ezután μ' helyett $(\mu' + \mu_r)$ -et írunk; így tehát definíció szerint $\mu' \rightarrow 0$, ha $\gamma \rightarrow \infty$.

A gőz kémiai potenciálját a

$$\mu_g = \mu_r(T) + T \ln \frac{P}{P_0}$$

alakban vehetjük fel, ahol $P_0(T)$ a telített gőz nyomása; itt felhasználtuk, hogy a telített gőz definíció szerint egyensúlyban van a folyadékkal, azaz $P = P_0$ esetén $\mu_g = \mu_r$.¹² A felületi koncentrációt a $\mu' + \mu_r = \mu_g$ feltétel határozza meg, azaz

$$\mu'(\gamma) = T \ln \frac{P}{P_0}. \quad (160,1)$$

Ha ezt az egyenletet több γ érték is kielégíti, akkor a stabil állapotnak ezek közül az felel meg, amelyre az Ω potenciál minimális. Ha ezt 1 cm² felületre vonatkoztatjuk, akkor olyan mennyiséget kapunk, amelyet „effektív felületi feszültségnek” (α) nevezhetünk a szilárd test és a gőz határán, amely a közöttük levő réteg létezését is figyelembe veszi. Így a (159,2) összefüggést integrálva:

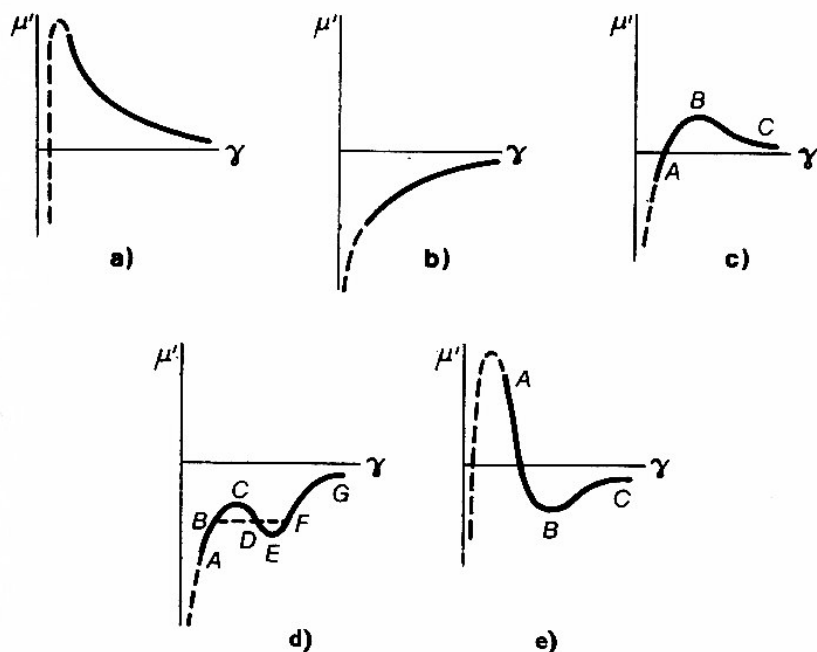
$$\alpha(\gamma) = \int_{\gamma}^{\infty} \gamma \frac{d\mu'}{d\gamma} d\gamma + \alpha_{sf} + \alpha_{fg}. \quad (160,2)$$

¹² A folyadékot összenyomhatatlannak tekintjük, azaz elhanyagoljuk kémiai potenciáljának nyomásfüggését.

Az állandót úgy választottuk meg, hogy $\gamma \rightarrow \infty$ esetén az $\alpha(\gamma)$ függvény a „térfogati fázisok” (a szilárd test–folyadék és a folyadék–gáz) határain levő felületi feszültségek összegébe menjen át.

Emlékeztetünk arra is, hogy egy állapot termodinamikai stabilitásának szükséges feltétele a (159,1) egyenlőtlenség, amely bármely γ -ra érvényes.

Tekintsünk most néhány tipikus esetet, amelyek a $\mu'(\gamma)$ függvény természetétől függően előfordulhatnak. A 76. ábrán látható grafikonokon a vastag vonal ezt a függvényt ábrázolja a makroszkopikus vastagságú folyadékhártyák, a szaggatott vonal pedig a „molekuláris vastagságú” adszorbeált rétegek tartományában. Ebben a két tartományban a függvény természetesen ugyanolyan léptékkal nem ábrázolható egyetlen grafikonon, és ebben az értelemben az ábrák csak tájékoztató jellegűek.



76. ábra

Az ábrázolt esetek közül az elsőben (76a ábra) a $\mu'(\gamma)$ függvény a makroszkopikus vastagságú hárták tartományában γ (azaz a hárták vastagsága) növekedésével monoton csökken. A molekuláris méretek tartományában pedig $\gamma \rightarrow 0$ esetén a $\mu'(\gamma)$ függvény minden esetben $(-\infty)$ -hez tart $\mu' = T \ln \gamma$ szerint, a felületen adszorbeált anyag „híg oldatának” megfelelően. Az egyensúlyi koncentrációt (160,1) alapján

a függvény görbéjének és a $\mu' = \text{const} \cong 0$ vízszintes egyenesnek a metszéspontja határozza meg. Az adott esetben ez csak a molekuláris koncentrációk tartományában valósulhat meg, azaz a szokásos molekuláris adszorpció megy végbe, amelyről az előző szakaszban beszéltünk.

Ha $\mu'(\gamma)$ monoton növekedő, mindenütt negatív függvény (76b ábra), akkor egyensúlyban az adszorbens felületén makroszkopikus vastagságú folyadékhártya képződik. Például $P = P_0$ nyomáson (telített gőz) olyan vastag hárták keletkeznek, hogy a benne levő anyag tulajdonságai már nem különböznek a folyadék térfogati tulajdonságaitól, és így a telített gőz a saját folyadékfázisával érintkezik. Ilyen esetben azt mondjuk, hogy a folyadék teljesen benedvesíti az adott szilárd felületet.

Elvileg bonyolultabb esetek is lehetségesek. Így, ha a $\mu'(\gamma)$ függvény átmegy a nullán, és maximuma van (76c ábra), akkor a nedvesítés esete áll fenn, de a keletkező hárták csak egy meghatározott határértéknél kisebb vastagságnál stabil. A telített gőzzel az A pontnak megfelelő véges vastagságú hárták van egyensúlyban. Ezt az állapotot más stabil állapottól (szilárd fal és „térfogati” folyadék egyensúlyától) az AB metastabil tartomány és a teljes instabilitás BC tartománya választja el.

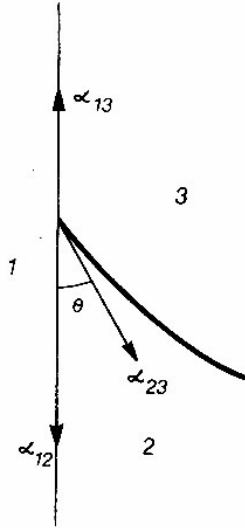
A 76d ábrán látható görbe olyan hártákra felel meg, amelyek egy meghatározott vastagságtartományban nem stabil. A BCD és DEF egyenlő területeket levágó BF egyenes a B és F pontokat köti össze, amelyekhez (egyforma μ' esetén) egyforma α értékek tartoznak [ahogy ezt (160,2)-ből könnyen láthatjuk]. Stabil hárták az AB és FG ágak felelnek meg; a CE tartomány teljesen instabil, a BC és EF tartományok pedig metastabilok.

Az instabilitási tartomány két végpontja (B és F) ebben az esetben makroszkopikus vastagságú hártákra felel meg. Egy makroszkopikus vastagságtól molekuláris vastagságokig terjedő instabilitási tartománynak a 76e ábrán látható típusú görbe felelne meg. Egy ilyen görbe azonban a legtöbb esetben egyszerűen a nemnedvesítő folyadék esetére vezet. A stabilitás határának ugyanis a BC ágon olyan pont felelne meg, amelynél az egyenlő területeket a vízszintes egyenes a görbe felső része alatt és az alsó része felett vágná le. De ez általában nem lehetséges: a van der Waals-erőkkel (lásd később) kapcsolatos utóbbi terület kicsi az elsőhöz képest, amely a molekuláris távolságoknál fellépő lényegesen nagyobb erőkkel van kapcsolatban. Ez azt jelenti, hogy a felületi feszültség a BC ágon mindenütt nagyobb, mint az, amely egy szilárd felületen végbemenő molekuláris adszorpciónak felelne meg, és ezért a hárták metastabil.

A folyadékhártya kémiai potenciálja (a μ_f értéktől mérve) a hártában levő anyag energiájának és a folyadék térfogati energiájának a különbségére jellemző. Ezért világos, hogy μ' -t az atomok között olyan $\sim l$ távolságoknál fellépő kölcsönhatási erők határozzák meg, amelyek nagyok az atomi méretekhez viszonyítva (az úgynevezett van der Waals-erők). A $\mu'(l)$ potenciál általános alakban kiszámítható, és az eredmény a szilárd fal és a folyadék dielektromos állandójával fejezhető ki (I. IX. kötet).

161. §. Az illeszkedési szög

Tekintsük három test – egy szilárd test, egy folyadék és egy gáz (vagy egy szilárd test és két folyadék) – érintkezését; ezeket az 1, 2 és 3 indexszel megkülönböztetve, jelöljük a felületi feszültségeket ezek határain az α_{12} , α_{13} , α_{23} szimbólumokkal (77. ábra).



77. ábra

A három test érintkezési vonalához három erő (felületi feszültség) tartozik, amelyek mindegyike a megfelelő két test közötti határfelület belseje felé irányul. Jelölje θ a folyadék felülete és a szilárd test sík felülete közötti szöget; ez az úgynevezett *illeszkedési szög*. Ezt a szöget a mechanikai egyensúly feltétele határozza meg: a három felületi feszültségi erő eredőjének nem lehet a szilárd test felületén fekvő összetevője:

$$\alpha_{13} = \alpha_{12} + \alpha_{23} \cos \theta,$$

amiből

$$\cos \theta = \frac{\alpha_{13} - \alpha_{12}}{\alpha_{23}}. \quad (161,1)$$

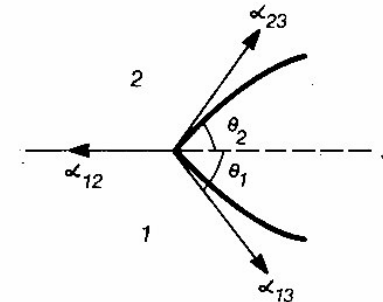
Ha $\alpha_{13} > \alpha_{12}$, azaz a felületi feszültség a gáz és a szilárd test között nagyobb, mint a szilárd test és a folyadék között, akkor $\cos \theta > 0$, és az illeszkedési szög hegyesszög (mint a 77. ábrán). Ha viszont $\alpha_{13} < \alpha_{12}$, akkor az illeszkedési szög tompaszög.

A (161,1) kifejezésből látható, hogy a stabil érintkezés minden reális esetben feltétlenül teljesülnie kell az

$$|\alpha_{13} - \alpha_{12}| \leq \alpha_{23} \quad (161,2)$$

egyenlőtlenségnek; ellenkező esetben az egyensúlyi feltétel képzetes θ szöget adna, ami értelmetlen. Másrészt, ha α_{12} , α_{13} , α_{23} mennyiségeken magukra a testpárokra vonatkozó megfelelő értékeket értjük (a harmadik test hiányában), akkor könnyen előfordulhat, hogy a (161,2) feltétel nem áll fenn. A valóságban azonban figyelembe kell vennünk, hogy három különböző anyag érintkezésekor bármelyik kettőnek a határfelületén a harmadik anyag általában adszorpciós réteget alkot, amely a felületi feszültséget csökkenti. Az eredményül kapott α együttthatók minden esetben kielégítik a (161,2) egyenlőtlenséget, és az adszorpció feltétlenül végbemegy, ha nélküle ez az egyenlőtlenség nem teljesülne.

Ha a folyadék teljesen benedvesíti a szilárd felületet, akkor az utóbbin nem adszorpciós réteg, hanem makroszkopikus vastagságú folyadékhártya képződik. Ennek eredményeként a gáz mindenhol ugyanazzal a folyékony anyaggal érintkezik, így a szilárd test és a gáz közötti felületi feszültség általában kiesik a számításokból. A mechanikai egyensúly feltételéből egyszerűen a $\cos \theta = 1$ egyenlőséget kapjuk, vagyis az illeszkedési szög nulla.



78. ábra

Hasonló megfontolások érvényesek három olyan test érintkezésére is, amelyek közül egyik sem szilárd. Egy folyadék [(1) a 78. ábrán] felületére egy másik folyadéknak egy cseppje kerül (3), amely gázzal (2) érintkezik. A θ_1 és θ_2 illeszkedési szögeket ebben az esetben az határozza meg, hogy a három felületi feszültségi erő eredője (azaz vektoriális összege) nulla:

$$\alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{23} = 0. \quad (161,3)$$

Ekkor nyilvánvaló, hogy az α_{12} , α_{13} , α_{23} mennyiségek közül mindegyikre fennáll, hogy értékének a másik kettő összegénél kisebbnek, különbségükénél pedig nagyobb-nak kell lennie.

162. §. A magok képződése fázisátalakulásoknál

Ha az anyag metastabil állapotban van, akkor előbb vagy később egy másik – stabil – állapotba megy át. Például, a túlűtött gőz idővel folyadékká, a túlűtött folyadék pedig gőzzé válik. Ez az átalakulás a következő módon megy végbe. A homogén fázisban a fluktuációk következtében a másik fázis kis halmazai keletkeznek; a gőzben például folyadékcseppek képződnek. Ha a gőz a stabil fázis, akkor ezek a folyadékcseppek mindig instabilak, és az idők folyamán eltűnnek. Ha viszont a gőz túlűtött, akkor – elegendően nagy méretekre – a benne megjelenő cseppek stabilnak bizonyulnak, és az idők során tovább nőnek: ezek a gőz lecsapódási magjai. Azért kell, hogy a csepp elég nagy legyen, mert ekkor a folyadék és a gőz közötti határfelület megjelenésének energetikailag hátrányos hatását a térfogati hatások semlegesíteni tudják.¹³

Van tehát egy olyan meghatározott minimális kritikus méret, amellyel az új fázis metastabil fázisban keletkező *magjának* rendelkeznie kell ahhoz, hogy az új fázis képződésének középpontjává váljon. Mivel a kritikusnál nagyobb, ill. kisebb méretek-nél az egyik vagy a másik fázis stabil, ezért a „kritikus mag” nincs stabil egyensúlyban a metastabil fázissal. Ezután éppen ilyen magok keletkezésének a valószínűségét tárgyaljuk.¹⁴ Mivel a fluktuációk valószínűsége méreteik növekedésével gyorsan csökken, ezért a fázisátalakulás kezdetét éppen az ilyen minimális méretű magok keletkezési valószínűségei határozzák meg.

Vizsgáljuk meg a magok keletkezését izotrop fázisokban: folyadékcseppek kialakulását túlűtött gőzben vagy gőzbuborékok képződését túlűtött folyadékban. A magot gömb alakúnak tekinthetjük, mivel a nagyon kis méretek következtében a gravitációs térnek a mag alakjára gyakorolt hatását teljesen elhanyagolhatjuk. Egy olyan mag esetében, amely az őt körülvevő közeggel egyensúlyban van, (156,2) értelmében $P' - P = 2\alpha/r$, amiből a mag sugara:

$$r_c = \frac{2\alpha}{P' - P} \quad (162,1)$$

(a vesszős és vessző nélküli betűk mindenhol a magra, ill. a metastabil alapfázisra vonatkoznak).

¹³ Tekintetbe kell venni, hogy az új fázis képződésének fenti mechanizmusa a valóságban csak elegendően tiszta anyagban valósul meg. A gyakorlatban az új fázis képződésének magjai rendszerint különböző fajtájú szennyezések: szemcsék, ionok stb.

¹⁴ A fenti összefüggéseket szemléltető számítást tetszőleges méretű magok keletkezésének a valószínűségére, lásd a 2. feladatban.

A (112,1) általános képlet értelmében egy mag fluktuációs kialakulásának w valószínűsége $\exp(-R_{\min}/T)$ -vel arányos, ahol R_{\min} a mag képződéséhez szükséges minimális munka. Mivel a mag hőmérséklete és kémiai potenciálja megegyezik ezeknek a mennyiségeknek a közegre (az alapfázisra) vonatkozó értékeivel, ezért ezt a munkát az Ω potenciálnak a folyamatban bekövetkező megváltozása határozza meg. A magképződés előtt a metastabil fázis térfogata $V + V'$ volt, potenciálja pedig $\Omega = -P(V + V')$. A V' térfogatú mag kialakulása után az egész rendszer potenciálja: $-PV - P'V' + \alpha\beta$. Ezért

$$R_{\min} = -(P' - P)V' + \alpha\beta. \quad (162,2)$$

Gömb alakú magnál $V' = \frac{4\pi}{3}r^3$, $\beta = 4\pi r^2$, így r (162,1) kifejezését felhasználva, azt kapjuk, hogy

$$R_{\min} = \frac{16\pi\alpha^3}{3(P' - P)^2}. \quad (162,3)$$

Jelölje P_0 (úgy mint a 156. §-ban) a két fázis nyomását akkor, ha a közöttük levő határfelület sík (adott T hőmérséklet mellett). Más szóval, P_0 az a nyomás, amelynél T egy fázisátalakulási pont, amitől a túlűtést vagy túlűtést számítjuk. Ha a metastabil fázis csak kissé van túlűtve vagy túlűtve, akkor a $\delta P = P - P_0$, $\delta P' = P' - P_0$ különbségek viszonylag kicsik, és ezek között a (156,4) összefüggés teremt kapcsolatot:

$$v' \delta P' = v \delta P, \quad (162,4)$$

ahol v' , ill. v a mag és a metastabil fázis molekuláris térfogata. A (162,3) képletben $P' - P$ helyett a $\delta P' - \delta P$ különbséget írva és $\delta P'$ -t (162,4)-ből δP -vel kifejezve, megkapjuk a magképződés valószínűségét egy gyengén túlűtött vagy túlűtött fázisban:

$$w \propto \exp \left\{ -\frac{16\pi\alpha^3 v'^2}{3T(v - v')^2 (\delta P)^2} \right\}. \quad (162,5)$$

Ha gőzbuborékok kialakulásáról beszélünk túlűtött folyadékban, akkor ebben a képletben v' mellett v elhanyagolható, és így azt kapjuk, hogy

$$w \propto \exp \left\{ -\frac{16\pi\alpha^3}{3T(\delta P)^2} \right\}. \quad (162,6)$$

Túlűtött gőzben kialakuló folyadékcseppek esetén pedig (162,5)-ben v' hanyagolható el v mellett, és v -re felhasználhatjuk a $v = T/P \approx T/P_0$ összefüggést. Így

$$w \propto \exp \left\{ -\frac{16\pi\alpha^3 v'^2 P_0^2}{3T^3 (\delta P)^2} \right\}. \quad (162,7)$$

A metastabilitás fokát δP helyett a $\delta T = T - T_0$ különbséggel is jellemezhetjük, ahol T a metastabil fázis hőmérséklete (amellyel a mag egyensúlyban van), T_0 pedig a két fázis egyensúlyi hőmérséklete sík határfelület esetén. A Clausius–Clapeyron-egyenlet szerint δT és δP között a

$$\delta P = \frac{q}{T_0(v-v')} \delta T$$

összefüggés áll fenn, ahol q a metastabil fázisból a mag fázisába történő átalakulás molekuláris hője. A δP mennyiséget (162,5)-be helyettesítve, a magképződés valószínűségét a következő alakban kapjuk meg:

$$w \propto \exp \left\{ -\frac{16\pi\alpha^3 v'^2 T_0}{3q^2 (\delta T)^2} \right\}. \quad (162,8)$$

Ha a telített gőz szilárd felülettel (edény falával) érintkezik, amelyet a folyadék teljesen benedvesített, akkor a gőz lecsapódása magképződés nélkül, közvetlenül ezen a felületen megy végbe. A folyadékhártya képződése a szilárd felületen ebben az esetben nincs kapcsolatban olyan munkavégzéssel, amely egy felület létrehozásához szükséges, és ezért nem létezhet metastabil fázis (túlhűtött gőz).

Hasonló okból nem lehet túlhevíteni nyílt felületű szilárd testet sem. A folyadékok ugyanis ugyanazon anyag szilárd fázisának felületét rendszerint teljesen benedvesítik, és ez azt jelenti, hogy az olvadó test felületén a folyadékréteg képződése nincs kapcsolatban egy új felület kialakításához szükséges munkával.

Megfelelő melegítési feltételek mellett azonban egy kristály belsejében is képződhetnek magok az olvadás folyamán: ha a testet belülről melegítjük, és a felületét az olvadáspontnál alacsonyabb hőmérsékleten tartjuk. A magok keletkezésének valószínűsége ekkor a szilárd test belsejében keletkező folyadékcseppek kialakulásával járó rugalmas deformációktól függ.

Feladatok

1. Határozzuk meg egy folyadék magképződésének valószínűségét szilárd felületen, a θ illeszkedési szög ismert (nullától különböző) értékénél.

Megoldás. A mag gömbsüveg alakú lesz, amelyben az alapkör sugara $r \sin \theta$ (r a megfelelő gömb sugara). A mag térfogata:

$$V = \frac{\pi r^3}{3} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta),$$

a gömb felülete $2\pi r^2(1 - \cos \theta)$, az alapkör területe pedig $\pi r^2 \sin^2 \theta$. Az illeszkedési szöget meghatározó (161,1) összefüggést felhasználva azt kapjuk, hogy Ω , megváltozása a magképződésnél:

$$\alpha \cdot 2\pi r^2(1 - \cos \theta) - \alpha \cos \theta \cdot \pi r^2 \cdot \sin^2 \theta = \alpha \pi r^2(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta),$$

ahol α a felületi feszültség a folyadék és a gőz határán. Az Ω , mennyiségnek ez a megváltozása annak felel meg, mintha a gőzben egy gömb alakú, V térfogatú mag keletkezne

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha \left(\frac{1 - \cos \theta}{2} \right)^{2/3} (2 + \cos \theta)^{1/3}$$

felületi feszültséggel. A magképződés keresett képleteit tehát megkaphatjuk a tárgyalásban szereplő kifejezésekből, ha bennük α helyett α_{eff} -et írunk.

2. Határozzuk meg egy tetszőleges méretű mag keletkezésének valószínűségét.

Megoldás. Ha a metastabil fázist, amelyben a mag található, külső közegnek tekintjük, akkor a magképződés munkáját (20,2) alapján számíthatjuk ki: $R_{\min} = \Delta(E - T_0 S + P_0 V)$, vagy mivel a folyamat az adott esetben a közeg hőmérsékletével egyenlő állandó hőmérsékleten zajlik, $R_{\min} = \Delta(F + P_0 V)$. Ennek a munkának a meghatározásához elég csak azt az anyagmennyiséget vizsgálni, amely a másik fázisba megy át (mivel a többi anyag állapota a metastabil fázisban változatlan marad). A kiindulási, ill. az új fázisban levő anyagra vonatkozó mennyiségeket ismét vesszük nélküli, ill. vesszős betűkkel jelölve;

$$R_{\min} = [F'(P') + P'V' + \alpha\delta] - [F(P) + PV] = \Phi'(P') - \Phi(P) - (P' - P)V' + \alpha\delta \quad (1)$$

[olyan magnál, amely a metastabil közeggel instabil egyensúlyban van, $\Phi'(P') = \Phi(P)$ lenne, és visszakapnánk (162,2)-t].

Tételezzük fel, hogy a metastabilitás mértéke kicsi: $\Phi'(P') \approx \Phi'(P) + (P' - P)V'$, és így (1) az $R_{\min} = n[\mu'(P) - \mu(P)] + \alpha\delta$ alakra hozható, ahol $n = V'/v'$ a magban levő részecskék száma. Gömb alakú magnál:

$$R_{\min} = -\frac{4\pi r^3}{3v'} [\mu(P) - \mu'(P)] + 4\pi r^2 \alpha. \quad (2)$$

A metastabilitás tartományában $\mu(P) > \mu'(P)$, és így az első (térfogati) tag negatív. Azt mondhatjuk, hogy a (2) kifejezés egy stabil mag képződésével szemben fellépő potenciálgátat adja meg. Ennek az

$$r = r_c = \frac{2\alpha v'}{\mu(P) - \mu'(P)}$$

értéknél maximuma van, amely a mag kritikus méretének felel meg. Ha $r < r_c$, akkor energetikailag r csökkenése kedvező, és a mag eltűnik; ha $r > r_c$, akkor r növekedése az előnyös, és a mag nő.¹⁵

163. §. A fázisok létezésének lehetetlensége egydimenziós rendszerekben

Elméleti szempontból érdekes kérdés, hogy létezhetnek-e különböző fázisok egydimenziós (lineáris) rendszerekben, azaz olyanokban, amelyekben a részecskék valamilyen vonal mentén helyezkednek el. A következő megfontolások alapján erre a

¹⁵ Az R_{\min} mennyiség kiszámítása $r = r_c$ esetén természetesen a szövegben kapott (162,5) képletre vezet, ha észrevesszük, hogy a vizsgált feltételek mellett $\mu(P) - \mu'(P) \approx (v - v')\delta P$.

kérdésre negatív válasz adható: két homogén fázis között, amelyek egymással egy pontban érintkeznek (és tetszőlegesen nagy méretűek) termodinamikai egyensúly nem lehetséges (L. D. Landau, 1950).

Ennek az állításnak a bizonyításához képzeljünk el egy lineáris rendszert, amely a két különböző fázis egymás után váltakozva elhelyezett szakasziból épül fel. Legyen Φ_0 ennek a rendszernek a termodinamikai potenciálja, a különböző fázisok közötti érintkezési pontok figyelembevétele nélkül; más szóval ez a két fázis teljes anyagmennyiségének termodinamikai potenciálja, amely nem függ attól, hogy ezt az anyagot az egyes szakaszokra hogyan osztottuk el. A fenti érintkezési pontok hatásának figyelembevételével kapcsolatban megjegyezzük, hogy rendszerünket formálisan úgy tekinthetjük, mint ezeknek a pontoknak az „oldatát” a két fázisban. Ha ez az „oldat” híg, akkor a rendszer Φ termodinamikai potenciálja

$$\Phi = \Phi_0 + nT \ln \frac{n}{eL} + m\psi$$

alakú, ahol n az L hosszúságra jutó érintkezési pontok száma. Ebből

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = T \ln \frac{n}{L} + \psi$$

következik. Elegendően kis n/L „koncentrációk” esetében (azaz, ha a különböző fázisok szakaszainak száma nem nagy) $\ln(n/L)$ nagy abszolút értékű negatív mennyiség, és így

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} < 0.$$

n növekedésével tehát Φ csökken, és mivel Φ -nek minimumhoz kell tartania, ez azt jelenti, hogy n növekedni fog (mindaddig, amíg a $\partial \Phi / \partial n$ derivált pozitív nem lesz). Más szóval, a két fázis egyre kisebb szakaszok alakjában összekeveredni igyekszik, azaz különálló fázisként egyáltalán nem létezhetnek.

TÁRGYMUTATÓ

- abszolút fekete test 217
 – – – emissiója 217
 – hőmérséklet 48
 abszorpcióképesség 216
 adiabatikus folyamatok 51, 52
 – kompresszibilitás 69
 adszorpció 597
 –, negatív 594
 –, pozitív 593
 adszorpciós réteg 598
 akusztikus hullámok 241
 – rezgések határfrekvenciája 489
 alapvető termodinamikai mennyiségek fluktuációi 387
 alkotórészek oldata 301
 állandó fajhőjű ideális gáz 145
 állapotegyenlet, gázé 193
 –, ideális gázé 142
 állapotösszeg 109, 118
 állapotsűrűség, rezgéseké 243
 alrendszer 14
 – entrópiája 38
 – makroállapotának statisztikus súlya 38
 – statisztikus eloszlása 16
 általánosított erő, perturbáló 431
 – impedancia 432
 – szuszceptibilitás 431, 439
 – – operátor alakja 450
 – – szimmetriatulajdonságai 448
 amorf szilárd testek 220
 anharmonikus tagok 242
 anizotrop szilárd kristályok 458
 antiferromágneses anyagok Curie-pontjai 510
 anyag különböző fázisai 287
 átlagos négyzetes fluktuáció 19
 atommagok gáza 361
 atomok rezgése 166
 Avogadro-szám 143
 azeotrop elegy 339
 barometrikus magasságképlet 134, 312
 Bernoulli-szám 196
 betöltési számok, kvantumállapotokéi 130
 bikritikus metszéspont 562
 Bohr-magneton 176, 197
 Boltzmann-állandó 49
 Boltzmann-eloszlás 130, 131
 – – a klasszikus statisztikában 132
 Boltzmann-eloszlásfüggvény 184
 Boltzmann-érték 188
 – –, egyatomos gáz potenciáljáé 190
 Boltzmann-féle H-elmélet 139
 Boltzmann-gáz 188
 Boltzmann-képlet 134
 Boltzmann-statisztika 141, 156, 184
 Bose-eloszlás 182, 183
 Bose-gáz, elemi részecskéé 187
 – –, elfajult 207
 – – eloszlásfüggvénye 185
 – –, nem egyensúlyi 185
 – – nyomása 394
 Bose-statisztika 156, 183, 185
 Bose–Einstein-kondenzáció 208, 407
 Bose–Einstein-statisztika 183
 Boyle-pont 262
 Bravais-rács 460, 461

- Bravais-rács, eltolt 461
 – –, köbös 532
 – –, lapcentrált 532
 de Broglie-hullámhossz 220
- Carnot-körfolyamat 73
 Clapeyron-egyenlet 135, 188, 189
 Clausius – Clapeyron-egyenlet 292, 575
 Coulomb-potenciál Fourier-komponensei 284
 – – nemdiagonális mátrixelemei 283
 Curie-pont, paramágneses fázisba való átalakulása 518
 – –, Seignette-sóé 510
 Curie-pontok 508
 – –, antiferromágneses anyagé 510
 – –, ferromágneses anyagé 510
 Curie-törvény 178
- csavartengely 459
 csillag, hullámvektoré 477
 csoportsebesség 247
 csúszó tükrösíkok 460
- Debye-féle interpolációs formula 228
 Debye-függvény 229, 230
 Debye-hőmérséklet 229, 495
 Debye-sugár 596
 Debye-törvény 224, 237
 Debye – Hückel-módszer 277, 280
 Debye – Hückel-sugár 276
 degenerációs hőmérséklet 194
 de Haas – van Alphen-effektus 204
 diamágneses gáz 177
 – szuszceptibilitás 199
 diamágnesség 177
 direktor 500
 – iránya 502
 – irányának fluktuációi 505
 diszperziós egyenlet 239
 – relációk 437
 – törvény 239
 disszipációs függvény 421, 424
 – mérték, gázé 352
 dzéta-függvény 196
- effektív Hamilton-operátor 542, 579
 – hőmérséklet 122
- egyatomos gáz 156
 – – potenciáljának Boltzmann-értéke 190
 – ideális gáz 153
 egydimenziós harmonikus oszcillátor Hamilton-függvénye 250
 – periodikus szerkezetek 491
 egyenlő koncentrációjú pont 331, 335
 egyenlőtenségek termodinamikaiak 78, 80
 egyensúly, fázisoké 287
 – feltételei, fázisoké 287
 – helyreállítása 83
 – külső térben 89
 – megzavarása 83
 –, nagy tömegű testeké 364
 –, neutrongömbé 376
 –, oldott anyagé 310
 –, párkeltése 358
 –, részleges 25
 –, statisztikus 17
 –, termodinamikai 17, 48
 egyensúlyi feltételek 125
 – felület speciális görbéknek metszéspontjai 342
 – görbék 330, 331, 579
 egyhajlású rendszer 463
 egyoldalú kifejtés komponensei 428
 egységnyi idő alatti ütközések száma 136
 ekvipartíció-tétel 150, 152
 ekvivalens pontok 459
 – vektorok 476
 elektromos polarizálhatóság 432
 elektronfajhő 171
 elektrongáz, elfajult 191
 – energiája 197
 – entrópiája 197
 – fajhője 197
 – mágnessége 201
 –, nemrelativisztikus 362
 elektronhéjak kölcsönhatása 158
 elektronok impulzusmomentumának hatása 170
 – – szerepe 156
 elemi gerjesztések 248
 – részecskékből álló Bose-gáz 187
 – – – Fermi-gáz 187
 elfajulás, gázé 190
 elfajult Bose-gáz 207
 – elektrongáz 191

- elfajult Fermi-gáz 361
 – – – fajhője 197
 – gáz, relativisztikus 204
 – határfrekvencia 242
 – plazma termodinamikai mennyiségei 280
 – – viselkedése 281
 elkentség mértéke 37
 elmozdulásvektor fluktuációinak valószínűség-eloszlása 496
 eloszlás, kanonikus 127
 –, mikrokanonikus 25, 127
 –, nagykanonikus 126
 eloszlásfüggvény, Bose-gázé 185
 –, Fermi-gázé 183, 185
 eloszlási törvény 310
 eltérések az ideális gázmodellől 258
 eltolódási törvény, Wien-féle 213
 eltolt Bravais-rács 461
 emisszió, abszolút fekete testé 217
 endoterm reakció 353, 355
 energia, elektrongázé 197
 – szerepe 23
 –, termodinamikai 53
 energiaátadás, reverzibilis 73
 energiafluktuáció négyzetének átlaga 393
 energiakülönbség, hiperfinom multiplett komponensei közti 158
 energianívók, kétatomos molekuláké 159
 – sűrűsége 42
 entalpia 60
 –, oldaté 317
 entrópia 36, 48
 –, alrendszeré 38
 –, elektrongázé 197
 –, keveredési 321
 –, nemegyensúlyi Bose-gázé 185
 – – Fermi-gázé 185
 – növekedésének törvénye 42
 –, termikus egyensúlyban levő testé 55
 ergodhipotézis 25
 erős elektrolitok oldatai 316
 – – oldatainak felületi feszültsége 595
 – terek 201
 erősen anizotrop kristályok 234
 Euler-féle B -integrál 203
 Euler – Maclaurin-összegképlet 199, 201
 eutektikus pont 340
 exoterm reakció 353, 355
- fajhő, elektrongázé 197
 –, elfajult elektrongázé 194
 –, – Fermi-gázé 197
 –, ugrása 512
 faktorcsoport, tércsoporté 476
 fázisátalakulási pontok, folytonosak 514
 – –, másodrendűek 514
 fázisdiagramok 336, 337
 fázisgörbe 14
 fázisok, anyagé 287
 – egyensúlya 287
 – egyensúlyának feltételei 287
 – érintkezése, oldószeré 307
 – létezésének lehetetlensége egydimenziós rendszerekben 607
 fázis szabály 303
 –, Gibbs-féle 303
 fázistér 14
 felületek 585
 felületi feszültség 585, 602
 – – együththatója 585
 – –, erős elektrolitok oldataié 595
 – –, kristályoké 588
 – –, oldatoké 593
 – koncentráció 597
 Fermi-eloszlás 182, 185, 284
 Fermi-eloszlásfüggvény, kvantumállapotok szerinti 192
 Fermi-energia 192
 Fermi-gáz, elemi részecskéké 187
 – –, elfajult 361
 – – eloszlásfüggvénye 183, 185
 – –, nemegyensúlyi 185
 – –, teljesen elfajult 191
 Fermi-gömb sugara 191
 Fermi-impulzus 192, 204, 408
 Fermi-statisztika 156, 182, 184, 191
 Fermi – Dirac-statisztika 182
 ferromágneses anyagok Curie-pontjai 510
 Feynman-diagramok 545
 fluktuáció, átlagos négyzetes 19, 382
 –, mennyiségké 380
 –, relatív 20
 –, részecskeszámé 391
 – valószínűsége 403
 fluktuációk, alapvető termodinamikai mennyiségké 387
 –, direktor irányáé 505

- fluktuációk, folyadék-kristályokban** 502
 –, hosszú molekulák görbületeé 453
 – ideális gázban 394
 – időkorrelációja 411
 – – több mennyiség esetén 415
 – korrelációs hossza 539
 –, kvázistacionáriusak 412
 – oldatokban 399
 –, rendparaméteré 535
 – spektrális felbontása 425
 –, termodinamikai mennyiségeké 47
fluktuációs elmélet, kritikus ponté 577
 – elmozdulás, megfeszített húr pontjaié 391
 – tartomány 540
fluktuáció – disszipáció tétel 439, 535
 – – – általánosítása 446
 – – – több mennyiség esetén 445
folyadék- és gázfázisok egyensúlya 344
folyadék – gáz átmenetre interpolációs formula 266
folyadék magképződésének valószínűsége 606
folyadékhártya kémiai potenciálja 601
folyadék-kristályok 498
 –, koleszterikusak 499, 500
 –, nematikusak 498, 500
 –, piroelektromosak 499
 –, szkematikusak 499
folytonos fázisátalakulási pontok 514
 – fázisátalakulások kritikus pontjai 558
fonon sebessége 247
fononeltüntető operátorok 250, 253
fononkeltő operátorok 250, 253
fononok 247
forgás, molekuláké 158, 163
forgási kvantum 160
 – rész 160
 –, szabad energiáé 160
forgatási elemek 475
forgó test Gibbs-eloszlása 122, 123
 – – termikus egyensúlyának feltétele 92
 – testek 91

Fourier-komponens, korrelációs függvényé 426
frekvenciák eloszlásának sűrűsége 243
független összetevők, rendszeré 301
függvények nyeregpontjai 244

gamma-függvény 102
Gauss-eloszlás 380, 382, 384, 545
 – – több mennyiség esetén 383
gáz állapotegyenlete 193
 –, diamágneses 177
 – disszipációs mértéke 352
 – elfajulása 190
 – kémiai állandója 146
 – molekuláris mágneses szuszceptibilitása 177
 –, paramágneses 178
 – sűrűségeloszlása 134
 – teljes fajhője 160
 – termodinamikai mennyiségei 145
gázállandó 143
gázok mágnessége 175
 –, reálisak 258
Gibbs-eloszlás 96, 97, 182, 302, 391
 – – alkalmazása különálló molekulákra 131
 – – forgó testekre 122, 123
 – – meghatározása változó részecskeszám esetén 129
 – –, perturbálatlan 114
 – – változó részecskeszámú 124
Gibbs-eloszlásból termodinamikai összefüggések levezetése 128
Gibbs-féle fázis szabály 303
 – – szabad energia 62
görbületi nyomás 591
gőz nyomása koncentrált oldatok felett 324
gőzbuborékok kialakulása 605
gravitációs energia, testeké 373
 – kollapszus 379
Grüneisen-szabály 233

Hamilton-függvény, egydimenziós harmonikus oszcillátoré 252
 – –, rácsé 252
Hamilton-operátor, effektív 542, 543, 579
hanghullámok 222, 241
Hankel-függvények 134
harmadrendű invariáns 534
háromspont 289, 335, 336
háromspont-görbe 330
harmonikus közelítés 242
háromdimenziós periodicitás 491
háromfázisú görbe 330
háromhajlású rendszer 463
hasznossági tényező 74

- határfrekvencia, akusztikus rezgéseké** 489
 –, elfajult 242
 –, nemelfajult 242
 –, optikai rezgése 242
hatásfok 74
hatáskeresztmetszet 136
hatszögös rendszer 465
Heisenberg-operátor 412
helikális szerkezet 502
Helmholtz-féle szabad energia 62
hemiéderes osztályok 469
Henry-törvény 311
Herring-kritérium 485
hexagonális rendszer 465
híg oldatok 304
holoéderes osztályok 469
hosszú molekulák görbületének fluktuációi 453
hőmennyiség 58
hőmérséklet 47
 –, abszolút 48
 –, degenerációs 194
 –, kritikus 294
 –, redukált 299
hőmérsékletek, negatívak 254
hőmérsékleti indexek 551
 – skála, termodinamikai 69
 – sugárzás 210
hőtágulás, szilárd testeké 232
hőtágulási együttható 232
hőtartalom 61
hőtartály 39
hőtermelés oldódáskor 313
hullámvektor csillaga 477
 – kibővített csoportja 478

ideális Boltzmann-gáz szabad energiája 140
 – gáz 130
 – –, állandó fajhőjű 145
 – – állapotegyenlete 142
 – –, egyatomos 153
 – –, nemegyensúlyi 137
 – gázmodellről való eltérések 258
 – gázok keveréke 319
 – keverékek 322
időfüggő operátor 412
időkorreláció, fluktuációké 411
időtükrozesi szimmetria 481
illeszkedési szög 602

impedancia, általánosított 432
impulzuseloszlás, normált 134
impulzustérben végbemenő kondenzáció 208
infinitezimális térfogatelem 15
ingadozás, mennyiségeké 380
ingadozási jelenségek 380
interpolációs formula, Debye-féle 228
 – –, folyadék – gáz átmenetre 266
invariáns, harmadrendű 534
 –, negyedrendű 534
ionfelhő 275
ionizáció, termikus 356
ionizációs egyensúly 356
ionok önkonzisztens elektrosztatikus tere 275
iránycsoport, rácsé 476
irreducibilis ábrázolások 523
 – –, tércsoportoké 475
irreverzibilis folyamatok 46
izolált pontok 558, 579
izoterma 296
izotermikus kompresszibilitás 69
izotópok keveréke 321
izotrop testek 458

Jacobi-determinánsok 67, 329, 572
jelölések 11
Joule – Thomson-folyamat 60, 70, 71, 269
 – – –, reális gázban 262

kanonikus eloszlás 98, 127
Kelvin-fok 48
kémiai állandó, gázé 146
 – egyensúly 348
 – – feltétele 348, 349
 – –, magreakcióé 363
 – egyensúlyi állandó 350
 – potenciál 87, 155, 302
 – – állandósága 94
 – –, folyadékhártyáé 601
 – reakciók 348
kétatomos gáz 166, 170
 – – azonos atomokból álló molekulákkal 163
 – – különböző atomokból álló molekulákkal 158
 – molekula energianívói 159
kétdimenziós periodikus szerkezetek 491
 – rendszerek korrelációs függvénye 495
 – szupravezető 498

- keveredési entrópia 321
 keverék, ideális gázoké 319
 – , izotópoké 321
 kevert állapotok 30
 kibővített csoport, hullámvektoré 478
 kinetika 18
 kinetikus együtthatók 418
 – – szimmetriája 417, 418
 Kirchhoff-törvény 216
 kis ábrázolások 477
 – változások tétele 63, 88, 196
 klasszikus Gibbs-eloszlás 112
 – – – szerinti átlag 119
 – plazma termodinamikai mennyiségei 274
 koleszterikus folyadék-kristályok 499, 500
 kompresszibilitás, adiabatikus 69
 –, izotermikus 69
 koncentrált oldatok feletti gőz nyomása 324
 kondenzáció, Bose – Einstein-féle 407
 –, impulzustérben végbemenő 208
 –, valódi 208
 Kononov törvénye 337
 korrekció, szabad energiáé 285
 korrelációs függvény 278, 401
 – – Fourier-komponense 426
 – –, kétdimenziós rendszereké 495
 – –, kvázistacionárius fluktuációé 426
 – függvények módszere 277
 – hossz, fluktuációké 539
 – tagok 274
 köbös Bravais-rács 532
 – rendszer 465
 kölcsönhatás, elektronhéjaké 158
 kötési energia, magé 362
 – –, rácsé 286
 Kramers – Kronig-képletek 437, 447, 450
 kristály rendeződése 508
 kristályok, erősen anizotropok 234
 – felületi feszültsége 588
 – rendeződése 221
 – szimmetriája 458
 –, teljesen rendezettek 221
 kristályos szerkezet, szilárd testé 220
 kristályosztályok 467
 kristályrács Lagrange-függvénye 238
 – normálrezgéseinek szimmetriatulajdonságai 486
 – szimmetrialemelei 458
 kristályrácsok rezgései 238
 kristályrendszerek 462, 463
 kritikus hőmérséklet 294
 – indexek 544, 545, 548
 – jelenségek 507
 – nyomás 294
 – pont 294, 331, 335, 579, 582
 – – fluktuációs elmélete 577
 – – van der Waals-elmélete 572
 – pontok, folytonos fázisátalakulásoké 558
 különböző fázisok 287
 – részecskékből álló rendszerek 301
 külső közegben levő test maximális munkája 74
 – tér hatása a fázisátalakulásra 518
 kvantumállapotok betöltési számai 130
 – szerinti Fermi-eloszlásfüggvény 192
 kvantummechanikai perturbációs számítás 113
 kvantum-mikrokanonikus eloszlás 35
 kváziimpulzus 247
 kvázirészecskék 247
 kvázistacionárius fluktuáció 412
 – – korrelációs függvénye 426
 kvázizárt rendszerek 18
 La Châtelier-elv 81, 82, 291, 309, 315, 355
 Lagrange-féle multiplikátorok módszere 50, 139
 Lagrange-függvény, kristályrácsé 238
 Landau-diamágnesség 197
 Landau-elmélet 513, 535, 540, 545, 549, 553, 561, 578
 Landé-faktor 178
 lapcentrált Bravais-rács 532
 látenshő 290
 lépcsős függvény 192
 lépték-dimenziók 554
 lineáris molekula tulajdonságai 454
 Liouville-tétel 21, 23, 24, 123, 218
 – – kvantummechanikai megfelelője 34
 MacDonald-függvények 134
 mag kötési energiája 362
 magas hőmérséklet, szilárd testeké 225
 mágneses szerkezet 458
 mágnesség, gázoké 175
 magok képződése fázisátalakulásoknál 604
 magreakció kémiai egyensúlya 363

- makroszkopikus állapotok 26
 – mennyiségek 17
 – mozgás 49
 másodrendű fázisátalakulás 507, 508
 – – kétdimenziós rácsban 563
 – fázisátalakulási pontok 514
 mátrixelemek, statisztikus operátoré 30
 maximális munka 72
 – –, külső közegben levő testé 74
 Maxwell-eloszlás 99, 101, 133
 Maxwell-szabály 299
 mechanikai invariánsok 23
 megfelelő állapotok 231, 300
 – – tétele 298, 300
 megfordítható folyamatok 46
 mennyiség additivitása 86
 mennyiségek fluktuációja 380
 –, termodinamikaiak 47
 metastabil állapotok 80
 – fázis 605
 – – potenciálja 605
 – – térfogata 605
 mikrokanonikus eloszlások 25, 127
 mikroszkopikus állapotok száma 38
 Miller-indexek 474
 molekula teljes energiája 151
 molekulák forgása 158, 163
 – iránya szerinti szimmetria 498
 – ütközése 135
 molekuláris mágneses szuszceptibilitás, gázé 177
 monoklin rendszer 463
 monomolekuláris réteg 597
 mozgásállandók 23
 munka 58
 munkaközeg 73
 nagy tömegű testek egyesülya 364
 nagykanonikus eloszlás 126
 nagyon nagy sűrűségű anyag tulajdonságai 361
 Nap tömege 368
 nedvesítés 599
 negatív adszorpció 594
 – hőmérsékletek 254
 – – tartománya 256
 negyedrendű invariáns 534
 négyzetes fluktuáció, átlagos 19
 – rendszer 464
 négyzetgyökös szingularitás, rezgések állapot-sűrűségéé 244, 246
 nematikus folyadék-kristály 498, 500
 – – szabad energiája 501
 nemegyensúlyi Bose-gáz 185
 – – – entrópiája 185
 – Fermi-gáz 185
 – – – entrópiája 185
 – ideális gáz 137
 nemelfajult határfrekvencia 242
 nemmegfordítható folyamatok 46
 nemrelatívistikus elektrongáz 362
 Nernst-tétel 84, 156, 233
 neutrongömb egyensúlya 376
 normálási állandó 126
 – feltétel 15, 126
 normált impulzuseloszlás 134
 nyeregpon, függvényeké 244
 nyomás 55, 56
 –, Bose-gázé 394
 –, görbülete 591
 –, kritikus 294
 –, redukált 299
 oldáshő 318
 oldat entalpiája 317
 –, híg 304
 – szabad energiája 317
 oldatok 301
 –, erős elektrolitoké 316
 – felületi feszültsége 593
 oldószer fázisainak érintkezése 307
 oldott anyag egyensúlya 310
 Onsager-tétel 418
 optikai rezgés határfrekvenciája 242
 ortogonális rendszer 463
 ortohidrogén-molekulák 164
 oszcillátor rezgéseinek mozgásegyenlete sűrűlódás esetén 430
 – tömege 429
 – valószínűségeloszlása 104
 ozmózisnyomás 306
 önkonzisztens elektrosztatikus tér, ionoké 275
 parahidrogén-molekulák 164
 – gáz 178

- paramágnesség, Pauli-féle 197
 parazita ábrázolások 480
 párhuzamos eltolások 459
 párkeltés egyensúlya 358
 partíciós függvény 109
 Pascal-törvény 56
 Pauli-mátrixok 181
 Pauli-paramágnesség 197
 periodikus perturbáció 440
 – szerkezetek, egydimenziósak 491
 – –, kétdimenziósak 491
 perturbáció, periodikus 440
 perturbációszámítás, kvantummechanikai 113
 –, termodinamikai 112
 perturbálatlan Gibbs-eloszlás 114
 – szabad energia 113
 perturbáló általánosított erő 431
 piroelektromos folyadékkristályok 499
 Planck-eloszlás 211
 Planck-féle sugárzási törvény 212
 plazma 274
 – elektromos semlegessége 281
 plazmaállapotú anyag 193
 Poisson-adiabata 146, 206
 Poisson-formula 396, 398
 polarizációs irány, rezgéseké 239
 politropikus folyamat 147
 pont, kritikus 294
 potenciál, kémiai 155, 302
 –, metastabil fázisé 605
 –, termodinamikai 61, 62, 202, 301, 570
 pozitív adszorpció 593
- rács Hamilton-függvénye 252
 – iránycsoportja 476
 – kötési energiája 286
 rácsdinamikai rész 222
 Raoult-törvény 310
 Rayleigh–Jeans-féle sugárzási törvény 212
 reakcióhő 353
 –, endoterm 353
 –, exoterm 353
 reális gázban lezajló Joule–Thomson-folyamat 262
 – gázok 258
 reciprokrács 471
 redukált hőmérséklet 299
 – nyomás 299
- redukált térfogat 299
 relatív fluktuáció 20
 relativisztikus elfajult gáz 204
 relaxációs idő 18
 rendezetlen kristály 508
 rendeződés lehetséges típusai 531
 rendparaméter 510
 – erős terek tartományában 521
 – fluktuációi 535
 rendszer független összetevői 301
 – termodinamikai szabadsági fokainak száma 304
 – válasza 431
 rendszerek, különböző részecskékből állók 301
 részecskeszám fluktuációja 391
 részleges egyensúly 25
 retrograd kondenzáció 339
 reverzibilis energiaátadás 73
 – folyamatok 46, 52
 rezgés, atomoké 166
 rezgések állapotsűrűsége 243
 – állapotsűrűségének négyzetgyökös szingularitása 244, 246
 –, kristályrészekéi 238
 – polarizációjának iránya 239
 rezgési rész 160
 romboéderes rendszer 465
 rombos rendszer 463
 Russell–Saunders-csatolás 157
- sebesség, fononé 247
 sebességfluktuáció négyzetének átlaga 103
 segédtest 73
 Seignette-só Curie-pontja 510
 skálainvariancia 553
 sorfejtés \hbar hatványai szerint 115
 –, sűrűség hatványai szerint 263
 spektrális felbontás, fluktuációké 425
 stabil állapotok 80
 statisztikus átlagolás 16
 – egyensúly 17
 – eloszlás 13
 – –, alrendszeré 16
 – –, kvantumstatisztikában 33
 – eloszlásfüggvény 15
 – fizika alapelvei 13
 – – tárgya 13
 – függetlenség 18

- statisztikus integrálás 110
 – mátrix 26, 29
 – operátor mátrixelemei 30
 – sokaság 21
 – súly, alrendszer makroállapotáé 38
 – törvények 13
 Stefan–Boltzmann-állandó 214
 Stefan–Boltzmann-törvény 214
 strikció 540
 sugárzási törvény, Planck-féle 212
 – –, Rayleigh–Jeans-féle 212
 – –, Wien-féle 212
 sűrűség, energianívoké 42
 – hatványai szerinti sorfejtés 263
 –, rezgések eloszlásáé 243
 sűrűségeloszlás, gázé 134
 sűrűségfüggvény 458
 sűrűségingadozások korrelációja elfajult gázban 405
 – térbeli korrelációja 400
 sűrűségmátrix 28
- szabad energia 61
 – – forgási része 160
 – – Gibbs-eloszlásban 108
 – –, Gibbs-féle 62
 – –, Helmholtz-féle 62
 – –, ideális Boltzmann-gázé 140
 – – korrekciója 120, 285
 – – meghatározása 112
 – –, nematikus folyadékkristályé 501
 – –, oldaté 317
 – –, perturbálatlan 113
 – –, szilárd testé 224
 – – térfogatfüggése 142
 – entalpia 62
 szabadsági fokok száma 172, 304
 szilárd test kristályos szerkezete 220
 – – szabad energiája 224
 – testek alacsony hőmérsékleten 220
 – – hőtágulása 232
 – – magas hőmérsékleten 225
 szimmetria, időtükrözési 481
 –, kinetikus együtthatóké 417
 –, kristályoké 458
 – megváltozása másodrendű fázisátalakulások során 522
 –, molekulák iránya szerinti 498
- szimmetriacsoport 458
 –, vektoré 477
 szimmetriaelemek, kristályrácsé 458
 szimmetriasíkok 459
 szimmetriatengelyek 459
 szimmetriatranszformációk 458
 szimmetriatulajdonságok, általánosított szuszceptibilitásoké 448
 –, kristályrács normálrezgéseié 486
 szimorf tércsoportok 471
 szivaralak 337
 szkematikus folyadékkristályok 499
 szórás amplitúdó 269
 szublimációs hő 291
 szuperszerkezetek 531
 szupravezető, kétdimenziós 498
 szuszceptibilitás, általánosított 431, 439
- teljes energia, molekuláé 151
 – fajhő, gázé 160
 teljesen elfajult Fermi-gáz 191
 – rendezett kristályok 221
 térbeli korreláció, sűrűségingadozásoké 400
 tércsoport 469
 – faktorcsoportja 476
 tércsoportok irreducibilis ábrázolásai 475
 térfogat, metastabil fázisé 605
 –, redukált 299
 térfogatelem, infinitézimális 15
 térfogatfüggés, szabad energiáé 142
 térfogatváltozás oldódáskor 313
 termikus egyensúly feltétele 94
 – –, forgó testé 92
 – egyensúlyban levő test entrópiája 55
 – ionizáció 356
 termikusan izolált test 51, 61
 termodinamika második főtétele 42
 termodinamikai egyenlőtlenségek 78
 – – oldatokban 326
 – egyensúly 17, 48
 – energia 53
 – függvény, Ω 88
 – hőmérsékletskála 69
 – mennyiségek 47
 – – deriváltjai 65
 – –, elfajult plazmáé 280
 – – fluktuációi 47
 – – függése részecskeszámától 86

- termodinamikai mennyiségek, gázé 145
 – –, klasszikus plazmáé 274
 – – relativisztikus tartományban 93
 – perturbációszámítás 112
 – potenciál 61, 62, 202, 301, 570
 – –, szűkebb értelemben 62
 – szabadsági fokok száma, rendszeré 304
 termosztát 39
 test állapotegyenlete 65
 – egyensúlya külső térben 89
 testek gravitációs energiája 373
 tetartoédes osztályok 469
 tetragonális rendszer 464
 tetrakritikus metszéspont 562
 tiszta állapotok 30
 – anyagnak megfelelő pont 335
 torziós rezgés 174
 többatomos gáz 172
 tömegdefektus csökkenése 362
 tömeghatás törvénye 349, 350
 translációk 459
 translációs rész 160
 trigonális rendszer 465
 triklin rendszer 463
 trikritikus pont 558
 tükrörő 596
 tükrözéses forgástengelyek 459
- Umklapp-folyamatok 248
- ütközések, molekuláké 135
 – száma egységnyi idő alatt 136
- válasz, rendszeré 431
 valódi kondenzáció 208
 valószínűség, fluktuációé 403
 –, folyadék magképződéséé 606
 valószínűségeloszlás, elmozdulásvektor fluktuációé 496
 –, oszcillátoré 104
 van der Waals-egyenlet 266
 van der Waals-elmélet 578
 – – – –, kritikus ponté 572
 van der Waals-erők 601
 van der Waals-izotermák 574
 van't Hoff-képlet 307
 vektor szimmetriacsoportja 477
 véletlen elfajulás 489
 – erő 414, 428
 viriál-együtthatók 264, 269
 viriál-tétel 111
- Ward és Kac módszere 563
 Wien-féle eltolódási törvény 213
 – – sugárzási törvény 212
- zéruspont-energia 253

NÉVMUTATÓ

- Abrikosov, A. A. 286
 Andrejev, A. F. 221
- Baade, W. 376
 Barlow, W. 462
 Barrash, M. L. 447
 Berezinszkij, V. L. 498
 Beth, E. 270
 Bir, G. L. 479, 491
 Bloch, F. 107
 Bogoljubov, N. N. 277
 Boltzmann, L. 42
 Bose, S. N. 183
 Bouckaert, L. P. 486
 Bradley, C. J. 479
 Bresler, Sz. E. 453
- Callen, H. B. 442, 447
 Clausius, R. 42
 Coxeter, H. S. M. 462
 Cracknell, A. P. 479
- Csandraszekhar, Sz. 371
- Debye, P. 224, 230, 275, 316
 Dimitrijevič, N. A. 379
 Dirac, P. A. M. 182
- Ehrenfest, P. 516
 Einstein, A. 183, 222, 380, 396
 Ermden, R. 371
 Ericksen, J. L. 501
 Essam, J. W. 550
- Fermi, E. 182
 Fisher, M. E. 550
 Fjodorov, E. Sz. 470
 Frank, F. C. 500
 Frenkel, J. I. 453
 Furszov, V. Sz. 405
- Galanyin, A. D. 405
 de Gennes, P. G. 502
 Gibbs, J. W. 98
 Ginzburg, V. L. 540
 Green, R. F. 447
 Gropper, L. 115
- Harrison, B. K. 379
 Herring, C. 482, 487
 Herzfeld, K. 323
 Holin, Sz. A. 379
 van Hove, L. 244
 Hund, F. 363, 486, 487
 Hückel, E. 275, 316
- Ising, E. 564
- Jackson, J. L. 447
 Janovici, B. 498
- Kac, M. 563
 Kapica, P. L. 7
 Keesom, W. 516
 Kononov, D. P. 337
 Koszevics, A. M. 243
 Kovaljov, O. V. 479

Kramers, H. A. 437	Rice, T. M. 498
Kronig, R. L. 437	Ritov, Sz. M. 425
Landau, L. D. 8, 204, 491, 513, 514, 538, 562, 589, 608	Sackur, O. 155
Langevin, P. 177, 178	Schottky, W. 512
Larkin, A. I. 280, 541	Seitz, F. 284, 476
Lenz, W. 564	Smoluchowski, R. 486
Levanjuk, A. P. 540, 541, 545	Sur, M. Sz. 526
Lifsic, E. M. 527	Szobjanyin, A. A. 541
Lifsic, I. M. 8, 221, 243, 517	Teller, E. 323
Ljubarszkij, G. J. 471	Tetrode, H. 155
Maxwell, J. C. 101	Thorn, K. S. 379
Mejman, N. N. 434	Uhlenbeck, G. E. 115, 270
Mengyelejev, D. I. 295	Vacano, M. 379
Nernst, W. 84	Van Vleck, J. H. 178
Onsager, L. 418, 563, 571	Vdovicsenko, N. V. 563
Oppenheimer, J. R. 378	Vegyenov, A. A. 280
Oseen, C. W. 500	Volkoff, G. M. 378
Patasinszkij, A. Z. 545, 553	Wagner, C. 512
Pauli, W. 197	Ward, J. C. 563
Peierls, R. 112, 491	Welton, T. A. 442
Pikin, Sz. A. 541	Wheler, J. A. 379
Pikusz, G. E. 479, 491	Widom, B. 550
Pippard, A. B. 546	Wigner, E. P. 33, 115, 284, 486
Pitajevszkij, L. P. 7, 8	Wilson, K. G. 545
Planck, M. 212	Wulff, G. V. 590
Pokrovszkij, V. L. 8, 545, 553, 583	Zeldovics, J. B. 379
Pound, R. 257	Zwicky, F. 376
Purcell, E. 257	

TARTALOMJEGYZÉK

ELŐSZÓ	7
AZ ELŐZŐ KIADÁSOK ELŐSZAVAIBÓL	9
NÉHÁNY JELÖLÉS	11
I. FEJEZET. A STATISZTIKUS FIZIKA ALAPELVEI	13
1. §. A statisztikus eloszlás	13
2. §. Statisztikus függetlenség	18
3. §. A Liouville-tétel	21
4. §. Az energia szerepe	23
5. §. A statisztikus mátrix	26
6. §. Statisztikus eloszlás a kvantumstatisztikában	33
7. §. Az entrópia	36
8. §. Az entrópia növekedésének törvénye	42
II. FEJEZET. TERMODINAMIKAI MENNYISÉGEK	47
9. §. A hőmérséklet	47
10. §. A makroszkopikus mozgás	49
11. §. Adiabátikus folyamatok	51
12. §. A nyomás	55
13. §. A munka és a hőmennyiség	58
14. §. Az entalpia	60
15. §. A szabad energia és a termodinamikai potenciál	61
16. §. Termodinamikai mennyiségek deriváltjai közötti összefüggések	65
17. §. A termodinamikai hőmérsékletskála	69
18. §. A Joule–Thomson-folyamat	70
19. §. A maximális munka	72
20. §. Külső közegben levő test által végzett maximális munka	74
21. §. Termodinamikai egyenlőtlenségek	78
22. §. A Le Châtelier-elv	81
23. §. A Nernst-tétel	84
24. §. Termodinamikai mennyiségek függése a részecskeszámától	86

25. §. Test egyensúlya külső térben	89
26. §. Forgó testek	91
27. §. Termodinamikai összefüggések a relativisztikus tartományban	93
III. FEJEZET. A GIBBS-ELOSZLÁS	96
28. §. A Gibbs-eloszlás	96
29. §. A Maxwell-eloszlás	99
30. §. Oszcillátor valószínűségeloszlása	104
31. §. Szabad energia a Gibbs-eloszlásban	108
32. §. Termodinamikai perturbációszámítás	112
33. §. Sorfejtés \hbar hatványai szerint	115
34. §. A Gibbs-eloszlás forgó testekre	122
35. §. Gibbs-eloszlás változó részecskeszámnál	124
36. §. Termodinamikai összefüggések levezetése a Gibbs-eloszlásból	128
IV. FEJEZET. AZ IDEÁLIS GÁZ	130
37. §. A Boltzmann-eloszlás	130
38. §. Boltzmann-eloszlás a klasszikus statisztikában	132
39. §. Molekulák ütközése	135
40. §. Nemegyensúlyi ideális gáz	137
41. §. Ideális Boltzmann-gáz szabad energiája	140
42. §. Az ideális gáz állapotegyenlete	142
43. §. Állandó fajhőjű ideális gáz	145
44. §. Az ekvipartíció-tétel	150
45. §. Egyatomos ideális gáz	152
46. §. Egyatomos gáz. Az elektronok impulzusmomentumának szerepe	156
47. §. Kétatomos gáz, különböző atomokból álló molekulákkal. A molekulák forgása	158
48. §. Kétatomos gáz, azonos atomokból álló molekulákkal. A molekulák forgása	163
49. §. Kétatomos gáz. Az atomok rezgése	166
50. §. Kétatomos gáz. Az elektronok impulzusmomentumának hatása	170
51. §. Többatomos gáz	172
52. §. Gázok mágnessége	175
V. FEJEZET. A FERMI- ÉS A BOSE-ELOSZLÁS	182
53. §. A Fermi-eloszlás	182
54. §. A Bose-eloszlás	183
55. §. Nemegyensúlyi Fermi- és Bose-gáz	185
56. §. Elemi részecskékből álló Fermi- és Bose-gáz	187
57. §. Az elfajult elektrongáz	191
58. §. Elfajult elektrongáz fajhője	194
59. §. Az elektrongáz mágnessége. Gyenge terek	197
60. §. Az elektrongáz mágnessége. Erős terek	201
61. §. A relativisztikus elfajult elektrongáz	204
62. §. Az elfajult Bose-gáz	207
63. §. A hőmérsékleti sugárzás	210
VI. FEJEZET. SZILÁRD TESTEK	220
64. §. Szilárd testek alacsony hőmérsékleten	220
65. §. Szilárd testek magas hőmérsékleten	225

66. §. A Debye-féle interpolációs formula	228
67. §. Szilárd testek hőtágulása	232
68. §. Erősen anizotrop kristályok	234
69. §. Kristályrácsok rezgései	238
70. §. A rezgések állapotsűrűsége	243
71. §. A fononok	247
72. §. Fononkeltő és -eltüntető operátorok	250
73. §. Negatív hőmérsékletek	254
VII. FEJEZET. REÁLIS GÁZOK	258
74. §. Elterések az ideális gázmodelltől	258
75. §. A sűrűség hatványai szerinti sorfejtés	263
76. §. A van der Waals-egyenlet	266
77. §. A viriál-együttható és a szórási amplitúdó kapcsolata	269
78. §. A klasszikus plazma termodinamikai mennyiségei	274
79. §. A korrelációs függvények módszere	277
80. §. Az elfajult plazma termodinamikai mennyiségei	280
VIII. FEJEZET. FÁZISOK EGYENSÚLYA	287
81. §. A fázisok egyensúlyának feltételei	287
82. §. A Clausius—Clapeyron-egyenlet	292
83. §. A kritikus pont	294
84. §. A megfelelő állapotok tétele	298
IX. FEJEZET. AZ OLDATOK	301
85. §. Különböző részecskékből álló rendszerek	301
86. §. A fázisszabály	303
87. §. Híg oldatok	304
88. §. Az ozmózisnyomás	306
89. §. Az oldószer fázisainak érintkezése	307
90. §. Az oldott anyag egyensúlya	310
91. §. Hőtermelés és térfogatváltozás oldódáskor	313
92. §. Erős elektrolitok oldatai	316
93. §. Ideális gázok keveréke	319
94. §. Izotópok keveréke	321
95. §. Koncentrált oldatok feletti gőz nyomása	324
96. §. Termodinamikai egyenlőtlenségek oldatokban	326
97. §. Egyensúlyi görbék	330
98. §. Néhány példa a fázisdiagramokra	336
99. §. Az egyensúlyi felület speciális görbéinek metszéspontjai	342
100. §. Gáz és folyadék	344
X. FEJEZET. KÉMIAI REAKCIÓK	348
101. §. A kémiai egyensúly feltétele	348
102. §. A tömeghatás törvénye	349
103. §. A reakcióhő	353
104. §. Az ionizációs egyensúly	356
105. §. A párkeltés egyensúlya	358

XI. FEJEZET. A NAGYON NAGY SŰRŰSÉGŰ ANYAG TULAJDONSÁGAI	361
106. §. A nagy sűrűségű anyag állapotegyenlete	361
107. §. Nagy tömegű testek egyensúlya	364
108. §. A testek gravitációs energiája	373
109. §. Neutrongömb egyensúlya	376
XII. FEJEZET. INGADOZÁSI JELENSÉGEK	380
110. §. A Gauss-eloszlás	380
111. §. Gauss-eloszlás több mennyiség esetén	383
112. §. Az alapvető termodinamikai mennyiségek fluktuációi	387
113. §. Fluktuációk az ideális gázban	394
114. §. A Poisson-formula	396
115. §. Fluktuációk oldatokban	399
116. §. A sűrűség-ingadozások térbeli korrelációja	400
117. §. A sűrűség-ingadozások korrelációja elfajult gázban	405
118. §. A fluktuációk időkorrelációja	411
119. §. A fluktuációk időkorrelációja több mennyiség esetén	415
120. §. A kinetikus együtthatók szimmetriája	417
121. §. A disszipációs függvény	421
122. §. A fluktuációk spektrális felbontása	425
123. §. Az általánosított szuszceptibilitás	431
124. §. A fluktuáció—disszipáció tétel	439
125. §. A fluktuáció—disszipáció tétel több mennyiség esetén	445
126. §. Az általánosított szuszceptibilitás operátoralakja	450
127. §. Hosszú molekulák görbületének fluktuációi	453
XIII. FEJEZET. KRISTÁLYOK SZIMMETRIÁJA	458
128. §. A kristályrács szimmetriaelemei	458
129. §. A Bravais-rács	460
130. §. Kristályrendszerek	462
131. §. Kristályosztályok	467
132. §. Tércsoportok	469
133. §. A reciprokrács	471
134. §. A tércsoportok irreducibilis ábrázolásai	475
135. §. Az időtükrözési szimmetria	481
136. §. A kristályrács normálrezgéseinek szimmetriatulajdonságai	486
137. §. Egy- és kétdimenziós periodikus szerkezetek	491
138. §. Kétdimenziós rendszerek korrelációs függvénye	495
139. §. A molekulák iránya szerinti szimmetria	498
140. §. Nematikus és koleszterikus folyadékkristályok	500
141. §. Fluktuációk folyadékkristályokban	502
XIV. FEJEZET. MÁSODRENDŰ FÁZISÁTALAKULÁSOK ÉS KRITIKUS JELENSÉGEK	507
142. §. A másodrendű fázisátalakulások	507
143. §. A fajhó ugrása	512
144. §. A külső tér hatása a fázisátalakulásra	518
145. §. A szimmetria megváltozása másodrendű fázisátalakulások során	522

146. §. A rendparaméter fluktuációi	535
147. §. Az effektív Hamilton-operátor	542
148. §. A kritikus indexek	546
149. §. A skálainvariancia	553
150. §. A folytonos fázisátalakulások izolált és kritikus pontjai	558
151. §. Másodrendű fázisátalakulás kétdimenziós rácsban	563
152. §. A kritikus pont van der Waals-elmélete	572
153. §. A kritikus pont fluktuációs elmélete	577
XV. FEJEZET. FELÜLETEK	585
154. §. A felületi feszültség	585
155. §. Kristályok felületi feszültsége	588
156. §. A görbületi nyomás	591
157. §. Oldatok felületi feszültsége	593
158. §. Erős elektrolitok oldatainak felületi feszültsége	595
159. §. Az adszorpció	597
160. §. A nedvesítés	599
161. §. Az illeszkedési szög	602
162. §. A magok képződése fázisátalakulásoknál	604
163. §. A fázisok létezésének lehetősége egydimenziós rendszerekben	607