

STATISZTIKUS FIZIKA I

A statisztikus fizika alapjai

Statisztikus fizika tárgya. A statisztikus leírás szükségessége

A termodinamika alapvető, általános érvényű összefüggéseket szolgáltat a makroszkopikus testek tulajdonságairól.

Azonban a fenomenologikus leírás nem lehet a végső szó. Hiányzik:

- a mikroszkopikus magyarázat
- a szereplő anyagi állandók értelmezése

A statisztikus fizika erre irányul, további célja

- fluktuációk, korrelációk számítása
- új, makroszkopikus jelenségek magyarázata – pl. szupravezetés, szuperfolyékonyság
- kollektív viselkedés törvényeinek felderítése
- kaotikus rendszerek viselkedésének statisztikus leírása

Jellemző: interdiszciplináris felhasználás (matematika, biológia, szociológia, közgazdaságtan) Támaszkodni fogunk (egyebek mellett) a termodinamikára és a valószínűség-számításra.

A makroszkopikus testek sok ($\sim 10^{23}$) részecskéből állnak. A Laplace-démonnak „végtelen” nagy számológép kellene „végtelen” hosszú számítási műveletekhez, ráadásul „végtelen” pontosan kell számolni a dinamikai instabilitás, vagyis a kezdőfeltételekre való érzékenység miatt. (De azért próbálkozunk: a molekuladinamikai szimulációkban 10^3 - 10^6 részecske szerepel.) Ehhez jön még a QM bizonytalanság. Mindez zárt rendszerben van. A környezettel való teljesen nem kiküszöbölhető kölcsönhatás általában ellenőrizhetetlen.

Részleges az információ mert:

- a szabadsági fokok száma nagyon nagy
- a környezettel való kölcsönhatás nem kiküszöbölhető teljesen ki
- a mérési pontatlanság információvesztést okoz
- a rsz dinamikailag instabil

A rengeteg részecske pontos adatai nem is érdekelnek. Szükségünk van a mérhető makroszkopikus (termodinamikai) jellemzőkre (P , T , V , $U \dots C_p$, C_v , κ_T stb.), illetve ezek térbeli és időbeli változására pl. $P(\mathbf{r},t)$, $T(\mathbf{r},t)$. Itt nem matematikai pontba mutat az \mathbf{r} , hanem kis térfogatelemre, amiben azért már nagyon sok részecske van.

Lehet a statisztikus fizikát QM alapon felépíteni, de itt először csak a klasszikus fizikára fogunk támaszkodni. A kvantum-effektusokra a kvantummechanika tárgyalása után térünk ki. Jelezni fogjuk, hogy mely összefüggések általános érvényűek, és melyek igazak csak klasszikusan.

A klasszikus mechanika néhány eredményének összefoglalása

A klasszikus felépítéshez a klasszikus mechanika elveiből kell kiindulni. Először egy zárt rendszert vegyünk, vagyis egy olyat, amely semmilyen külső hatásnak nincsen kitéve, a külvilágtól tökéletesen szigetelő falakkal van elzárva. Ez az N részecskéből álló rendszer egy H Hamilton-függvénnyel jellemezhető:

$$H(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) = \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 / 2m + V(q_1, \dots, q_{3N})$$

ahol feltettük, hogy a részecskék a q_i tömegközépponti (Descartes-)koordinátákon és a p_i impulzusokon kívül további szabadsági fokokkal nem rendelkeznek. A *kanonikus egyenletek*:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

(elvben) meghatározzák a rendszert tökéletesen jellemző *trajektóriát* a $6N$ dimenziós *fázistérben*, feltéve, hogy egy tetszőleges (kezdeti) pillanatban ismertek a koordináták és az impulzusok (Laplace démon).

Liouville tétele kimondja, hogy ha a fázistér egy tetszőleges V_0 tartományát, mint kezdeti feltételek halmazát tekintjük, akkor a trajektóriák bármely t pillanatban egy ugyanilyen térfogatú halmazt alkotnak, vagyis

$$V_t = V_0. \quad (\text{Liouville-tétel})$$

Ezt a kanonikus egyenletek segítségével lehet belátni. Legyen $\mathbf{v}(t)$ a fázistérbeli sebességtér, vagyis a $6N$ dimenziós tér minden pontjához rendeljünk egy $6N$ dimenziós vektort:

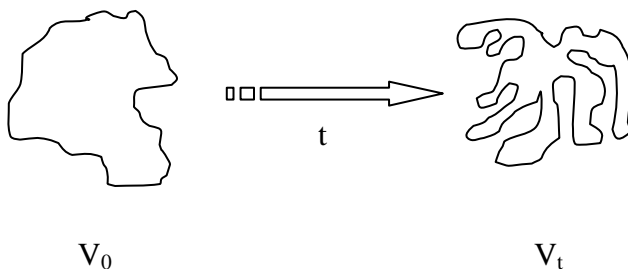
$$\mathbf{v}(t) = (\dot{q}, \dot{p}),$$

ahol q , ill. p szimbolikusan jelöli a $3N$ komponenst.

$$\text{„div” } \mathbf{v} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} \right) = 0,$$

ami a folyadékok dinamikájából ismert feltétele az összenyomhatatlanságnak. Vagyis a fázistér pontjai időfejlődésük során úgy viselkednek, mintha egy $6N$ dimenziós összenyomhatatlan folyadékot alkotnának, és éppen ezt fejezi ki a Liouville-tétel.

Tekintsük a fázistér pontjainak $\rho(q(t), p(t))$ sűrűségét, ami pontoknak $t=0$ pillanatbeli V_0 térfogatban való tartózkodásából adódik. Hogyan változik ez a sűrűség időben?



1. ábra: a fázistérfogat alakulása

Mivel a Liouville-tétel értelmében a fázistérfogat állandó, a V_1 és a V_0 térfogatok pedig ugyanannyi pontot tartalmaznak, hiszen ez az időfejlődésből következik, a két térfogatban a sűrűségnek is meg kell egyeznie:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0$$

A folyadékok dinamikájában tanultakat most a $6N$ dimenziós térre alkalmazva a teljes derivált átírható

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \text{„div”}(\rho\mathbf{v}) = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \text{„grad”} \rho + \rho \cdot \text{„div”} \mathbf{v} = 0,$$

ahol az utolsó tag a Liouville-tétel miatt eltűnik, vagyis

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial\rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial\rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial\rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial\rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0$$

Felhasználva a *Poisson-zárójelek* definícióját:

$$\{f, g\} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \frac{\partial g}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial g}{\partial q_i} \right) = -\{g, f\}$$

adódik a *Liouville-egyenlet*, a fázistér-beli sűrűség mozgásegyenlete:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \{H, \rho\}. \quad (\text{Liouville-egyenlet})$$

Fontos lesz arra emlékeznünk, hogy azon mennyiségek, amelyeknek a Hamilton-függvénnyel képezett Poisson-zárójele eltűnik, csak az additív mozgásállandóktól (a teljes rendszer energiájától, impulzusától és impulzus-momentumától) függhetnek.

Makro- és mikroállapotok. Állapotszám, normál rendszer

A makroszkopikus testeket termodinamikai és hidrodinamikai jellemzőkkel írjuk le. Ezen jellemzők adott értékei ($P, V, N, v(\mathbf{r}, t), T(\mathbf{r}, t)$, stb.) a rendszer egy makroszkopikus, vagy *makroállapotát* határozzák meg. Természetesen a testet alkotó részecskék helyzete, sebessége állandóan változik, még akkor is, ha a makroállapot nem. A részecskék teljes mechanikai leírását a fázistér egy pontja adja meg, kézenfekvő lenne a *mikroállapotokat* az ilyen pontokkal azonosítani. Ezen egy kicsit lazítunk, becsempészve egy kis kvantummechanikai ismeretet. A fázistér kis *cellákra* osztjuk fel, és azt mondjuk, hogy két mikroállapot csak akkor különböztethető meg, ha különböző cellákba esnek. A $6N$ -dimenziós cellák méretét úgy választjuk meg, hogy a formulák később összhangban legyenek a kvantummechanikai képletekkel. Ehhez a cellatérfogatot h^{3N} -nek célszerű választani. Ki fog derülni, hogy h a Planck-állandó, de itt egyszerűen egy paraméternek vehető.

A fáziscellák bevezetésével egy zárt rendszer lehetséges állapotainak száma meghatározhatóvá vált. Definiáljuk az $\Omega_0(E)$ állapotszámot a zárt rendszer E-nél kisebb energiájú állapotainak számával:

$$\Omega_0(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{H(q,p) \leq E} dqdp, \quad (\text{állapotszám})$$

ahol $dqdp$ a $6N$ dimenziós fázistér elemi térfogatát jelenti. Itt a korábban bevezetett fáziscella-térfogat mellett (aminek alkalmazása dimenzótlanná teszi Ω_0 -t) még megjelent egy $N!$ kombinatorikai faktor is. Ennek is kvantummechanikai eredete van: Az azonos részecskéket *nem lehet megkülönböztetni* (nem festhető az egyik argon atom pirosra, a másik kékre stb.), ezért az indexcserék nem vezetnek új állapotokhoz, vagyis osztani kell az összes lehetséges indexpermutációval.

Érdeemes az állapotok számát egy E körüli energiasávban is meghatározni:

$$\Omega(E, \delta E) = \Omega_0(E + \delta E) - \Omega_0(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{E \leq H(q,p) \leq E + \delta E} dqdp.$$

Be lehet vezetni az állapotűrűséget:

$$\Omega(E, \delta E) \approx \omega(E) \delta E, \quad \text{ahol } \omega(E) = d\Omega_0(E)/dE. \quad (\text{állapotsűrűség})$$

Nem jelöltük külön, de az állapotszám természetesen függ a rendszer térfogatától, ill. a részecskék számától is. Általában igaz, hogy a makroszkopikus rendszerek állapotszáma változóinak gyorsan növekvő függvénye.

Ha a rendszer makroszkopikus, akkor célszerű az ú.n. *termodinamikai határesetet* (vagy termodinamikai limest, TDL), amikor a rendszerben lévő részecskék N számát végtelenhez tartatjuk úgy, hogy a sűrűségek (E/N , V/N), vagyis az extenzív mennyiségek és e részecskeszám hányadosai állandók maradnak.

Normál rendszernek hívjuk azokat a makroszkopikus rendszereket, amelyekre

$$\ln \Omega_0(E, V, N) \approx N \varphi(E/N, V/N) + \mathcal{O}(\ln N) \quad (\text{normál rendszer})$$

vagyis TDL-ben vezető rendig az állapotszám logaritmus a változóinak elsőrendű homogén függvénye. A tapasztalat szerint minden makroszkopikus rendszer ilyen. Lehet találni olyan részrendszereket (pl. lézer), amelyek nem normál rendszerek, de a valóságban ezek (gyengén) csatolva vannak környezetükhöz, és az egész rendszer együtt már normál rendszerként viselkedik.

PI Számítsuk ki az N részecskéből álló ideális gáz állapotszámát! Ehhez ismertnek tekintjük

- a d dimenziós, r sugarú gömb térfogatát

$$V_d(r) = \frac{\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2 + 1)} r^d, \quad \text{ahol } \Gamma(z) = \int_0^\infty e^{-t} t^{z-1} dt \text{ a gamma függvény } (\Gamma(N+1) = N!),$$

amelyre érvényes a

- Stirling közelítés: $\ln \Gamma(z) \approx z \ln z - z + \mathcal{O}(\ln z)$ (Stirling formula)

A rendszer Hamilton-függvénye:

$$H(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) = \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 / 2m,$$

mivel a kölcsönhatás a részecskék között elhanyagolható.

$$\Omega_0(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{H(q,p) \leq E} dq dp = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \int_{\sum_{i=1}^{3N} p^2 \leq 2mE} d^{3N} p = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)} (2mE)^{3N/2},$$

ahol a $d = 3N$ dimenziós, $r = \sqrt{2mE}$ sugarú gömb térfogatára vonatkozó képlettel számoltunk. Mivel N nagy, alkalmazható a Stirling formula:

$$\ln \Omega_0(E) \approx -N \ln N + N - \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \ln(2\pi m E V^{2/3} / h^2) = \frac{5N}{2} + \frac{3N}{2} \ln \left[\frac{2E}{3N} 2\pi m / h^2 \left(\frac{V}{N} \right)^{2/3} \right]$$

Tehát az ideális gáz normál rendszer.

A termodinamikai egyensúly. Sokaságok, átlagok

Ha egy rendszert magára hagyunk, a megfigyelések szerint elegendően hosszú idő után a makroszkopikus állapotjelzők már nem változnak: beáll a *termodinamikai egyensúly* (TDE). Itt számos kérdés merül fel: Mit jelent, hogy „elegendően sokáig”? Mi a „magára hagyás” pontos leírása? Ezek ráadásul egymásnak ellentmondó feltételeknek tűnnek: Ha túl sokáig várunk, a magára hagyás nem fog teljesülni... Valójában arról van szó, hogy a rendszerre jellemző folyamatok *időskálái szétválnak*, és ezáltal lehet olyan időtartományokat definiálni, hogy a termodinamikai jellemzők jó közelítésben ne változzanak. Pl. egy csepp tej a csésze forró kávéban: Először elkeveredik a tej a kávéval, azután a kávé felveszi a szoba hőmérsékletét, majd elpárolog a csészéből. Az ezeket a folyamatokat jellemző idők között nagyságrendi különbségek vannak: $1'' \ll 20' \ll 1$ nap. Az időskálák (és a hozzájuk rendelhető hosszúságskálák) ilyen szétválása teszi lehetővé, hogy definiáljuk a már említett hely- és időfüggő hőmérséklet, nyomás stb. tereket, mivel ezek bevezetéséhez legalábbis rövid időskálán és kis térfogatelemekre be kell állni az ún. *lokális termodinamikai egyensúlynak*. A továbbiakban szinte kizárólag egyensúlyi statisztikus fizikával foglalkozunk, ami a TDE-ra vonatkozik.

A célunk, hogy a makroszkopikus jellemzőket visszavezessük a mikroszkopikusakra, de úgy, hogy ne kelljen a trajektóriák számításának (lehetetlen) feladatát elvégezni. Ha ismernénk a zárt rendszer fázistérbeli trajektóriáját, akkor legalábbis a dinamikai mennyiségek egyensúlyi értékének kiszámítása a méréseket jól megközelítő módon lehetségessé válna:

$$\bar{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(q(t), p(t)) dt \quad (\text{időátlag})$$

Ezt a kifejezést az A mennyiség *időátlagának* nevezzük. A méréskor lényegében ezt vizsgáljuk, természetesen nem $T \rightarrow \infty$ határesetben, de elegendően hosszú ideig. A fenti integrál kiszámításához a $(q(t), p(t))$ trajektória ismerete szükséges. Nem minden mennyiség írható fel ilyen időátlagként. Pl. fontos makroszkopikus jellemző a rendszer entrópiája, ami nem egy dinamikai mennyiség átlaga.

Szeretnénk az időátlagok helyett egy olyan átlagképzést használni, amihez nincs szükség a trajektória ismeretére. Ehhez kell találnunk a fázistérben egy $\rho(q,p)$ valószínűség-sűrűségfüggvényt, amire nézve az átlagképzés ugyanazt eredményezi, mint az időátlag:

$$\bar{A} = \int A(q, p) \rho(q, p) dq dp \quad (\text{sokaságátlag})$$

Az utóbbi képlet értelmezését az ú.n. *Gibbs-sokaságok* adják. Képzeljünk el egy makroszkopikus testet TDE-ban, megfelelő makro jellemzőkkel. Ehhez nagyon sok különböző mikroállapot tartozik, amelyek a megfelelő (q,p) fáziscellákhoz tartoznak. A különböző fáziscelláknak, mikroállapotoknak különböző súlya lehet. Előállítjuk az azonos makroállapothoz tartozó, különböző mikroállapotú rendszerek egy sokaságát, úgy hogy az egy adott mikroállapot az átlagképzésnél megkívánt valószínűségről megfelelő súllyal legyen képviselve. Ez a súly persze valójában attól függ, hogy a trajektória az idő hányadrészét tölti az adott cellában, és itt feltételezzük, hogy a trajektória minden, elvben megengedett cellát meglátogat, vagyis a rendszer *ergodikus*. A zárt rendszerre vonatkozó Gibbs-sokaságot *mikrokanonikus sokaságnak* nevezik.

Mikrokanonikus sokaság

Amikor áttérünk a sokaságátlagra, megfelelkezhetünk a trajektóriáról; feladatunk csupán, hogy megtaláljuk a megfelelő ρ -t. Erre, mint fázistér-beli sűrűségre, érvényes a Liouville-tétel:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\}.$$

Mivel egyensúlyi eloszlást keresünk $\partial \rho / \partial t = 0$, vagyis ρ csak az additív mozgásállandóktól függ. Alkalmos koordinátarendszer választásával a rendszer teljes impulzusát és impulzuszóráját ki lehet transzformálni, így azt a fontos eredményt kapjuk, hogy a zárt rendszer valószínűség-sűrűségfüggvénye (amit pongyolán eloszlásnak is szoktak nevezni) csak a rendszer energiájától függ:

$$\rho(q, p) = \rho(E(q, p)).$$

Valójában a zárt rendszer energiáját sem lehet teljesen élesen meghatározni. Valamennyi bizonytalanság a mérési pontatlanságból, és mint látni fogjuk, a kvantummechanikai elvekből is következik. Ezért a feladatot úgy fogalmazzuk át, hogy keressük azt a ρ eloszlást, ami az E és $E + \delta E$ energiasávval jellemezhető zárt rendszert leírja.

Ezt az eloszlást teljesen általánosan alapvető elvekből nem tudjuk levezetni, ezért a statisztikus fizika egyik sarokkövéként posztuláljuk az egyenlő valószínűségek elvét:

$$\rho(q, p) = \frac{1}{\Omega(E, \delta E)} \quad \text{ha } E \leq H(q, p) \leq E + \delta E,$$

$$\rho(q, p) = 0 \quad \text{különben.} \quad (\text{egyenlő vsz. elve})$$

Ez a *mikrokanonikus eloszlás*. Egyes rendszerek esetében ki lehet számítani, de általában elmondható, hogy a fenti posztulátumra felépített statisztikus fizika a tapasztalatokkal egyezésben van.

A továbbiakban úgy járunk el, hogy definiálunk a statisztikus fizikában „termodinamikai mennyiségeket”, majd belátjuk róluk, hogy azok ténylegesen azonosíthatók a termodinamikai mennyiségekkel.

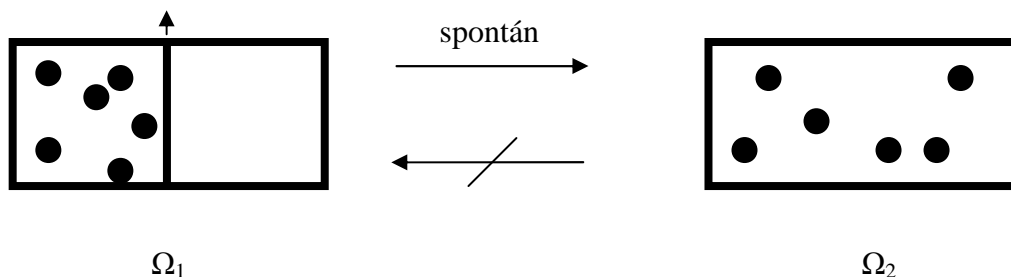
Az első ilyen mennyiség az entrópia:

$$S = k_B \ln \Omega(E, \delta E) \quad (\text{Boltzmann-összefüggés})$$

Ez a kifejezés az entrópiára vonatkozó Boltzmann-összefüggés, ami azt fejezi ki, hogy egy zárt rendszer entrópiáját a rendszer mikroállapotai számának a logaritmus adja meg. A $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ Boltzmann állandó a statisztikus fizikai entrópia mértékegységét és skáláját igazítja a termodinamikaihoz. Természetesen be kell majd látnunk, hogy ez jó definíció.

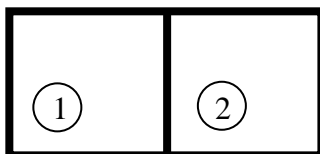
A statisztikus fizikai entrópia tulajdonságai

i) S spontán folyamatokban növekszik:



A nagyobb térfogat miatt nyilván $\Omega_1 < \Omega_2$

ii) Izolált rendszerekre S additív:



$\Omega_{1,2}(E_1 + E_2, \delta E_1 + \delta E_2) = \Omega_1(E_1, \delta E_1) \Omega_2(E_2, \delta E_2)$, amiből $S = k_B \ln \Omega(E, \delta E)$ miatt

$$S_{1,2} = S_1 + S_2$$

iii) $\Omega(E, \delta E)$ függ E -től és paraméterként N -től és V -től. Így S természetes változói E, V és N , csakúgy mint az S termodinamikai entrópiának. Zavaró a δE -függés!

TDL-ben: $\Omega(E, \delta E) \approx \omega(E) \delta E$, amiből $\ln \Omega(E, \delta E) \approx \ln \omega(E) + \ln \delta E$

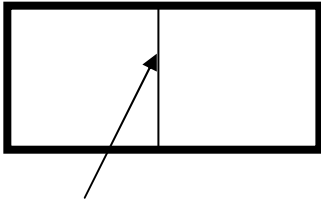
Normál rendszer esetén az első tag $\sim N$, míg a második még δE makroszkopikus választása esetén is csak $\sim \ln N$ rendű. Geometriailag világos, hogy

$\Omega(E, \delta E) < \Omega_0(E) < \omega(E)E$, amiből $\ln \Omega < \ln \Omega_0 < \ln \omega + \ln E$ következik. Mivel az utolsó tag megint legfeljebb $\ln N$ rendű, a TDL-ben elhanyagolható. Így nyerjük a következő hasznos összefüggést:

$$S/k_B = \ln \Omega = \ln \Omega_0 = \ln \omega,$$

aminek oka, hogy a $d \gg 1$ dimenziós gömb térfogata és felülete közel egyenlő.

iv) Termikus kölcsönhatás:

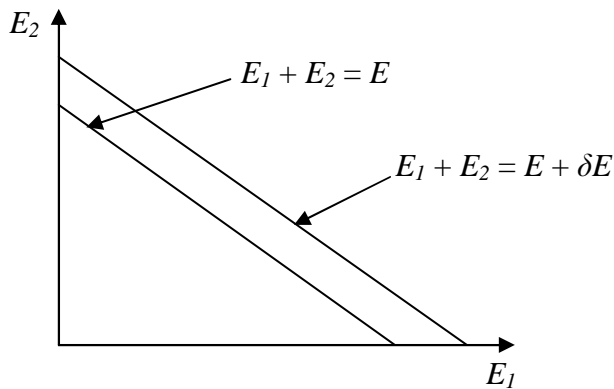


Hővezető fal

A teljes zárt rendszer energiája E . Egyensúlyban \overline{E}_1 és \overline{E}_2 átlagos energiák alakulnak ki az egyes alrendszerekben. Ha az erők hatótávolsága rövid és a rendszer nagy, akkor felülettel arányos kölcsönhatási energiák elhanyagolhatók, és

$$E = E_1 + E_2$$

mindig feltételezhető (nem csak egyensúlyban).



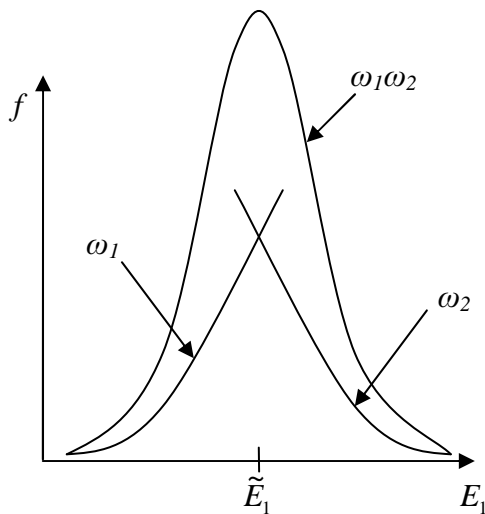
$$\Omega(E, \delta E) = \omega(E) \delta E = \iint_{E < E_1 + E_2 < E + \delta E} \omega_1(E_1) \omega_2(E_2) dE_1 dE_2 = \delta E \int \omega_1(E_1) \omega_2(E - E_1) dE_1,$$

amiből leolvasható az $f(E_1)$ valószínűségi sűrűség

$$f(E_1) = \frac{\omega_1(E_1) \omega_2(E - E_1)}{\omega(E)}, \text{ mivel a fentiek alapján } \int \frac{\omega_1(E_1) \omega_2(E - E_1)}{\omega(E)} dE_1 = 1.$$

Az $f(E_1)$ sűrűségfüggvény nagyon éles csúccsal rendelkezik, mert az ω az E -nek normál rendszerben nagyon gyorsan növekvő függvénye. (Az ilyen éles eloszlásoknak nagy jelentőségük van a statisztikus fizikában.) Mit jelent az, hogy egy eloszlás éles? Azt, hogy járuléknak döntő hányadát a maximuma környékéről veszi és ennek megfelelően a maximum

helye és a várható érték közel lesznek egymáshoz. Esetünkben: $\overline{E}_1 \approx \tilde{E}_1$, ahol \overline{E}_1 a várható értéket, \tilde{E}_2 pedig a maximum helyét jelöli. Más szóval, az egyensúlyi állapotokat helyettesíteni lehet a legvalószínűbb állapottal!



Tehát a mérhető értéket, ami megfelel a várható értéket helyettesíthetjük a \tilde{E}_1 maximumhellyel, vagyis olyan \tilde{E}_1 (ill. \tilde{E}_2) valósul meg, hogy

$$\ln \omega_1(E_1) + \ln \omega_2(E_2) = \max$$

$$S_1(E_1) + S_2(E_2) = \max$$

$$\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial_1 E_1} + \frac{\partial S_2(E_2 = E - E_1)}{\partial_1 E_1} = 0 \quad (\text{egyensúly feltétele})$$

$$\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial_1 E_1} = \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial_1 E_2}$$

Bevezetve a

$$\beta = \partial \ln \omega / \partial E \quad (\text{statisztikus fizikai hőmérséklet})$$

jelölést, és ezen keresztül definiálva a "T" statisztikus fizikai hőmérsékletet: "T" = 1/k_Bβ azt kapjuk, hogy a zárt rendszer hőátteresztő fallal elválasztott részei (alrendszerei) között a termodinamikai egyensúly beálltának a feltétele,

$$"T_1" = "T_2",$$

vagyis a két alrendszer (statisztikus fizikai) hőmérséklete megegyezik, ami megfelel a termodinamikából ismert egyensúlyi feltételnek.

Az f függvénynek nyilván maximuma van (ez a stabilitás kritériuma):

$$\frac{\partial^2 \ln \omega_1(E_1)}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 \ln \omega_2(E_2)}{\partial E_2^2} < 0,$$

ami a $k_B \frac{\partial^2 \ln \omega}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E}$ miatt

$$\frac{\partial T_1}{\partial E_1} + \frac{\partial T_2}{\partial E_2} > 0$$

Alakra hozható. Normál rendszerben $\ln \omega \sim N$, $E \sim N$, vagyis $\partial \ln \omega / \partial E \sim \mathcal{O}(1)$ és $\partial^2 \ln \omega / \partial E^2 \sim \mathcal{O}(1/N)$. Tehát

$$\frac{a}{N_1} + \frac{b}{N_2} > 0$$

kifejezéshez jutunk. Legyen $N_2 \rightarrow \infty$, amiből

$$\frac{\partial T}{\partial E} > 0$$

vagyis normál rendszerben a statisztikus fizikai hőmérséklet az energia monoton növekvő függvénye, más szóval az állandó térfogaton mért (statisztikus fizikai) hőkapacitás pozitív:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} > 0, \quad (\text{stabilitás feltétele})$$

Tegyük fel, hogy az f sűrűségfüggvény a maximum közelében Gauss-eloszlással közelíthető:

$$f(E_1) \sim e^{-(E_1 - \tilde{E}_1)/2\Delta^2},$$

ahol

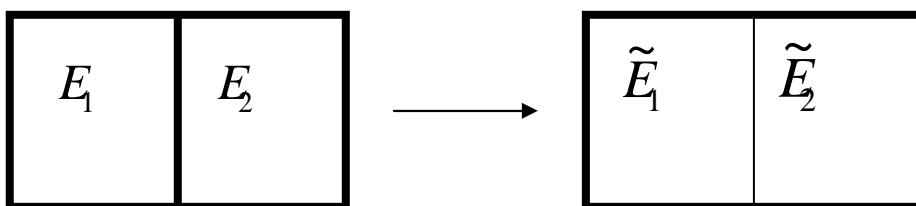
$$\frac{1}{\Delta^2} = - \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \right) \sim \frac{a}{N_1} + \frac{b}{N_2}.$$

N_2 -t ismét végtelenhez tartva azt kapjuk, hogy $\Delta \sim \sqrt{N_1}$, tehát a relatív szórás:

$$\frac{\Delta}{N_1} \sim \frac{1}{\sqrt{N_1}},$$

vagyis feltételezésünk a csúcs élességéről ellentmondásmentes.

Vizsgáljuk meg, hogy termikus kölcsönhatás esetén hogyan növekszik spontán folyamatban az entrópia!

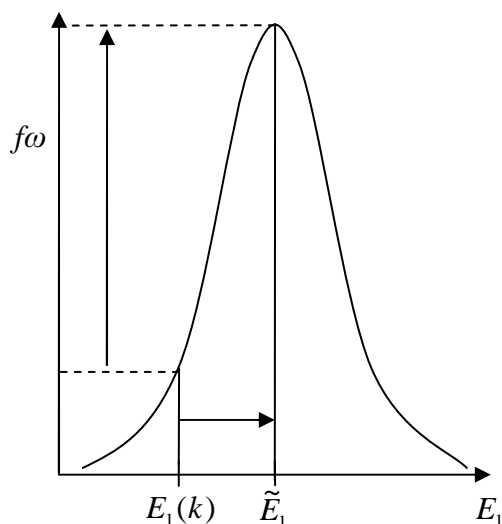


A baloldali ábrán a két alrendszer teljesen el van szigetelve egymástól. A rendszer teljes energiája $E = E_1 + E_2$ és teljes entrópiája " S_k " (" S_1 "(E_1)+" S_2 "(E_2)), ahol a k index a kezdeti állapotra utal. Ezek után hővezetővé alakítjuk a falat. Spontán folyamatok játszódnak le, majd beáll az egyensúly. A végállapotban, rövid hatótávolságú erők esetén $E = \tilde{E}_1 + \tilde{E}_2$. Ugyanakkor azt várjuk, hogy végállapotban, az egyensúlyban már semmilyen hatása nincsen annak, hogy hővezető-e a fal, vagyis ismét azt várjuk, hogy az entrópia additív lesz: " S_v "(E)=" S_1 "(\tilde{E}_1)+" S_2 "(\tilde{E}_2). Származtassuk az entrópiát az állapotsűrűségekből!

$$\omega_k(E)\delta E = \omega_1(E_1)\omega_2(E_2)\delta E_1\delta E_2$$

$$\omega_v(E)\delta E = \delta E \int \omega_1(E_1)\omega_2(E-E_1)dE_1 \approx \delta E \omega_1(\tilde{E}_1)\omega_2(\tilde{E}_2)\Delta$$

ahol az utolsó lépést azért lehetett megtenni, mert az eloszlás éles. A kifejezések logaritmusát véve, TDL-ben látszik, hogy az entrópia valóban additív a végállapotban.



A nyilak jelzik a spontán folyamatban bekövetkező változásokat. Természetesen az energiaváltozás a két alrendszerben ellentétes előjelű. Az entrópia-változás azonban pozitív. Ugyanakkor az is látszik, hogy a statisztikai fizikai entrópiának zárt rendszerben, spontán folyamatokban bekövetkező növekedése *valószínűségi kijelentés*. Azonban a csúcs élessége miatt makroszkopikus rendszerekben elhanyagolható annak a valószínűsége, hogy megfigyelhetünk entrópia-csökkenéssel járó folyamatokat.

A statisztikus fizikai hőmérséklet tulajdonságai

1. $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k_B \frac{\partial \ln \omega(E)}{\partial E} = k_B \frac{\omega'(E)}{\omega(E)}$ Mivel *normál rendszerben* $\omega > 0$, $\omega' > 0$, ilyenkor $T > 0$.

2. $S = Nk_B \phi(E/N)$, vagyis az entrópia változónak első rendű homogén függvénye
 $1/T = \partial S / \partial E = k_B \phi'(E/N)$ (nulladrendű homogén függvény)

3. Egyensúlyban $T_1 = T_2$ majdnem biztosan.

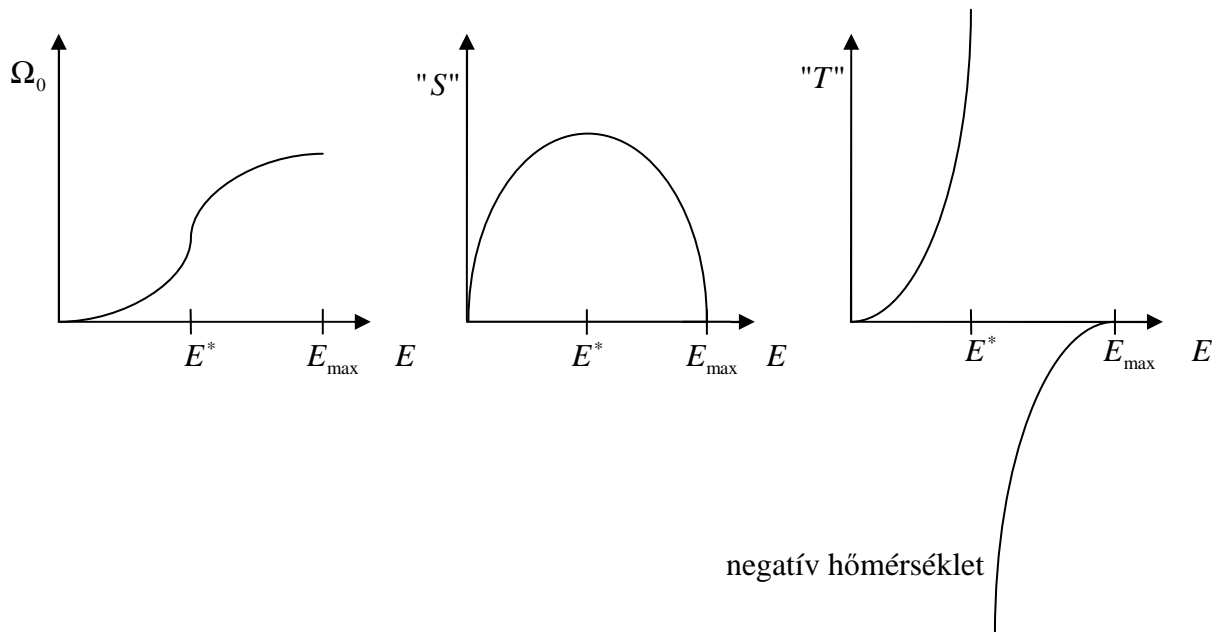
4. Az egyensúly stabilitása $\partial^2 S / \partial E^2 < 0$, vagyis $\partial T / \partial E > 0$. A hőmérséklet az energia monoton növekvő függvénye, $C_V > 0$.

5. Ha kezdetben $E_1 < \tilde{E}_1$ (és $E_2 > \tilde{E}_2$), akkor kiegyenlítődés játszódik le:

$$T_1(E_1) < T_1(\tilde{E}_1) = T_2(\tilde{E}_2) < T_2(E_2)$$
 a monotonitás miatt.

6. Normál rendszerben $\Omega_0 \sim E^{\alpha N}$, tehát $S \sim k_B \alpha N \ln E$, amiből $\frac{1}{T} \sim \frac{N}{E}$, vagyis a hőmérséklet hozzávetőlegesen az egy részecskére jutó energia.

7. A fentiek normál rendszerekre vonatkoztak. Vannak nem normál rendszerek is, pl. amikor a rendszert alkotó elemek csak véges számú állapotban lehetnek (spinek, lézer). Ilyenkor nem lehet a rendszerbe egyre több energiát adagolni, és Ω_0 telítésbe megy. "S" és "T" formálisan számolható, de furcsa eredmények jönnek ki.



Pl. Kétállapotú rendszer. Álljon a rendszernek N rögzített elemi mágnesből („spin”-ből) μ momentummal, amelyek között a kölcsönhatást elhanyagoljuk, és feltesszük, hogy csak kétféle beállítás lehetséges: „fel”, vagy „le”. Legyen a külső tér nagysága B , és mutasson

felfelé. Egy spin energiája $+\varepsilon_0 = \mu B$ ha a spin ellentétes a tér irányával és, $-\varepsilon_0 = -\mu B$. A teljes energia $E = M\varepsilon_0$, ahol M arányos a mágnesezettséggel: $M = N_+ - N_-$, és N_+ a térrel ellentétes, N_- pedig a párhuzamos spinek száma, $N_+ + N_- = N$. Innen

$$N_+ = \frac{N+M}{2} \quad \text{és} \quad N_- = \frac{N-M}{2}$$

Az összes E energiájú mikroállapot száma:

$$\Omega(E) = \frac{N!}{N_+!N_-!} = \frac{N!}{\left(\frac{N+M}{2}\right)! \left(\frac{N-M}{2}\right)!}$$

$$"S"(E) = k_B \ln \Omega(E) \approx k_B \left\{ N \ln N - N - \frac{N+M}{2} \ln \frac{N+M}{2} + \frac{N+M}{2} - \frac{N-M}{2} \ln \frac{N-M}{2} + \frac{N-M}{2} \right\} =$$

$$-k_B \left\{ \frac{N+M}{2} \ln \frac{N+M}{2N} + \frac{N-M}{2} \ln \frac{N-M}{2N} \right\}$$

$$\frac{1}{"T"} = \frac{\partial "S"}{\partial E} = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial "S"}{\partial M} = -k_B \left\{ \frac{1}{2} \ln \frac{N+M}{2N} - \frac{1}{2} \ln \frac{N-M}{2N} \right\} = \frac{k_B}{2\varepsilon_0} \ln \frac{N-M}{N+M} = \frac{k_B}{2\varepsilon_0} \ln \frac{N_-}{N_+}$$

Látszik, hogy a hogy csak $N_- > N_+$ esetén pozitív a statisztikus fizikai hőmérséklet. A „populáció inverzió”, vagyis amikor $N_- < N_+$, negatív hőmérsékletre vezet. További furcsaság, hogy a negatív hőmérsékletű rendszernek nagyobb az energiája bármely pozitív hőmérsékletű állapotnál. Inverz populációt állítanak elő a lézereknél az ú.n. pumpálással. Természetesen a negatív hőmérsékletet nem lehet hőmérővel mérni! Valójában arról van szó, hogy a makroszkopikus rendszer egy jól szigetelt részrendszere viszonylag sokáig nem-egyensúlyi állapotban van. Ha kapcsolatba kerül normál rendszerrel, akkor beáll a termodinamikai egyensúly.

Kapcsolat a termodinamikával

Látszik, hogy normál rendszerben a statisztikus fizikai entrópia és hőmérséklet olyan tulajdonságokkal rendelkezik, amilyeneket a termodinamikai megfelelők alapján elvárunk – eltekintve attól, hogy a termodinamikában determinisztikusnak tekintett összefüggések itt valószínűségiékké váltak. Ez a valószínűségi jelleg jól illeszkedik az anyag diszkrét szerkezetéhez kapcsolódó, elkerülhetetlen fluktuációkhoz. is kellene azonban látni, hogy valóban azonosíthatók a statisztikus fizikai mennyiségek a termodinamikaiakkal.

Térjünk vissza ahhoz az esethez, amikor a zárt rendszerünket két alrendszerre bontottuk, de most általánosan tegyük fel, hogy valamilyen X intenzív paraméter(ek) változását engedi meg az alrendszereket elválasztó fal. A korábbihoz teljesen hasonló megfontolással mondhatjuk, hogy annak a $P(X_1)$ valószínűsége, hogy az 1. alrendszer az X_1 értéket veszi fel, egy igen éles csúccsal rendelkezik, így az X_1 várható értéke és maximumhelye azonosnak vehető. Egyensúlyban tehát

$$P(X_1) = \max$$

feltételnek kell teljesülni. Legyen az állapotsűrűség az 1. alrendszerben azon állapotokra, amelyeknél éppen X_1 érték valósul meg $\omega_1(E_1, X_1)$. Ha megengedjük az energia és X cseréjét, akkor

$$\frac{\partial \ln \omega_1(\tilde{E}_1, X_1)}{\partial X_1} = \frac{\partial \ln \omega_2(\tilde{E}_2, X_2)}{\partial X_2} \quad (\text{intenzív mennyiségek egyenlősége})$$

$$X_1 = \tilde{X}_1 \quad \text{és} \quad X_2 = \tilde{X}_2 = X - \tilde{X}_1$$

Itt a $\partial \ln \omega(\tilde{E}, X) / \partial X$ az X extenzív mennyiséghez konjugált intenzív mennyiség.

1. Láttuk, hogy ha csak az energia cseréje megengedett, akkor a megfelelő intenzív mennyiség a hőmérséklet reciproka:

$$\beta = \frac{\partial \ln \omega(E)}{\partial E} = \frac{1}{k_B "T"}$$

2. $X=V$ választás esetén:

$$\gamma = \frac{\partial \ln \omega(E, V)}{\partial V} = \frac{"P"}{k_B "T"},$$

ahol "P" a nyomás, amint azt mindjárt belátjuk. Innen:

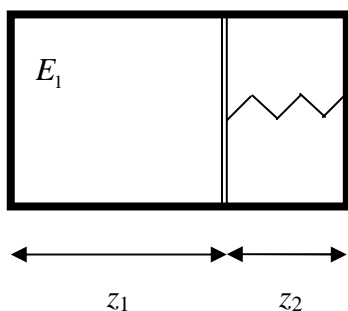
$$\frac{"P"}{"T"} = \left(\frac{\partial "S"}{\partial V} \right)_{E, N}$$

Az egyensúly feltételére pedig az

$$P_1 = P_2 \quad \text{és} \quad \beta_1 = \beta_2 \quad (\text{egyensúly feltétele mechanikai kölcsönhatásnál})$$

összefüggések adódnak. A várakozásoknak megfelelően, ismét a termodinamikának megfelelő összefüggésre jutottunk.

Tekintsük a következő elrendezést:



A baloldali alrendszer térfogata $V_1 = Az_1$, ahol A az edény z irányra merőleges alapterülete. A két alrendszert elválasztó falat (dugattyút) a 2. rendszerben lévő rugó mozgatja. A rendszer teljes energiája $E = E_1 + U(z_2)$, ahol U a rugóenergia. A jobboldali, 2. a rendszernek egyetlen szabadsági foka van, ezért $\Omega_2(E_2, z_2) = 1$ mindig (nincs entrópiája).

$$f(z_1) = \frac{\Omega_1(E_1, z_1)}{\sum_z \Omega_1(E, z)},$$

és $E_1 = E - U(z_2)$. A legvalószínűbb állapotban

$$\frac{d \ln \Omega_1(E_1, z_1)}{dz_1} = 0$$

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega_1(E_1, z_1)}{\partial E_1} \frac{dE_1}{z_1} + \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1, z_1)}{\partial z_1} \right)_{E_1=\tilde{E}_1} = 0$$

$$\frac{1}{k_B T} - F \quad \text{rugóerő}$$

Itt F a rugóerő nagyságát jelenti. Vagyis

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1, z_1)}{\partial z_1} \right|_{E_1=\tilde{E}_1} = \frac{F}{k_B T} \quad \text{vagyis} \quad \left. \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1, V_1)}{\partial V_1} \right|_{E_1=\tilde{E}_1} = \frac{P}{k_B T}$$

Ezzel sikerült az első " " jeltől megszabadulnunk!

$$P = P. \quad \text{és} \quad P = - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_{S, N}, \quad (\text{nyomás})$$

ahol feltüntettük, hogy az "S" statisztikus fizikai entrópia nem változik, ha a dugattyút elegendően lassan (egyensúlyi állapotokon keresztül) mozgatjuk. Ez valóban feltehető, hiszen a dugattyú sebességétől az entrópia legalacsonyabb rendben négyzetesen függ:

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

mivel "S" egyensúlyban stacionárius és maximuma van, tehát a nulladrendű és az elsőrendű tag eltűnik. Innen

$$\frac{d^2 S}{dt^2} = \frac{d^2 S}{dz^2} \frac{dz}{dt} = A \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 \quad \text{vagyis} \quad \frac{d^2 S}{dz^2} = A \frac{dz}{dt}.$$

Tehát $d^2 S/dz^2$ tetszőlegesen kicsivé tehető dz/dt csökkentésével.

3. Válasszuk most $X = N - t$. Most β mellett

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

fog kiegyenlítődni. Ennek segítségével bevezethetjük a "μ" kémiai potenciált:

$$\frac{\mu}{T} = -k_B \alpha = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}$$

Az egyensúly feltétele tehát:

$$\mu_1 = \mu_2 \quad \text{és} \quad \beta_1 = \beta_2. \quad (\text{egyensúly feltétele anyagi kölcsönhatásnál})$$

Kapcsolat a termodinamikával

A termodinamika főtételei a következők:

1. Energiamegmaradás

$$dU = \delta Q + \delta W. \quad (\text{első főtétele})$$

U a rendszer belső energiája. Megváltozása vagy δQ hőmennyiség betáplálásával, vagy a rendszeren végzett δW mechanikai munkával érhető el (állandó részecskeszám mellett). A változásokat *egyensúlyi állapotokon keresztül vezetve*, $\delta W = -PdV$. Ilyenkor a hőmennyiség megváltozásához is lehet találni egy integrálót osztót, ez a T abszolút hőmérséklet. Így jelenik meg a termodinamikában az S entrópia:

$$dE = TdS - PdV, \quad (\text{entrópia bevezetése})$$

vagyis egyensúlyi folyamatokra: $dS = \delta Q/T$.

Kézenfekvő az U belső energiát a zárt rendszer teljes E energiájával, ill. részrendszer esetén az energia \bar{E} várható értékével azonosítani. Láttuk tehát, hogy

$$P = - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_{S,N}$$

Korábban viszont megmutattuk, hogy:

$$P = - \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V} \right)_{S',N}$$

Amikor a statisztikus fizikai mennyiségekkel írjuk fel a belső energia megváltozását, akkor ugyanúgy megjelenik a fenti két tag. Az egyikről, a mechanikai munkáról éppen beláttuk, hogy azonos a korábban bevezetettel, hiszen ezt fejezi ki a " P " = P . A másik tag integráló

osztója nem lehet más, mint a T hőmérséklet. Ugyanakkor láttuk, hogy állandó térfogaton és részecskeszám mellett

$$d\bar{E} = T dS,$$

vagyis a "T" is integráló osztó, amiből következik

$$T = T \quad \text{és} \quad S = S.$$

Látjuk tehát, hogy nemcsak a képletek formális megfeleltetéséről van szó, hanem a bevezetett statisztikus fizikai mennyiségek valóban megfelelnek a termodinamikaiaknak. Ezt a gondolatmenetet értelemszerűen ki lehet terjeszteni az anyagi kölcsönhatás esetére, amiből következik, hogy $\mu = \mu$, vagyis az idézőjelet a kémiai potenciálnál is el lehet hagyni.

A termodinamika második főtétele. Valószínűségi értelmezés

A termodinamika második főtétele szerint az entrópia zárt rendszerben, spontán folyamatok révén nem csökkenhet, és egyensúlyban maximális értéket vesz fel. Nem egyensúlyi folyamatban, hőközlés esetén

$$dS > \frac{\delta Q}{T}. \quad (\text{második főtétel})$$

Fontos azonban hangsúlyozni, hogy az entrópia mélyebb, statisztikus értelmezésével az is együtt jár, hogy a második főtétellel kapcsolatos, a termodinamikában determinisztikusnak tekintett kijelentések valószínűségekké válnak. A makroszkopikus testeknél az entrópia csökkenésének olyan roppant csekély a valószínűsége, hogy az soha nem figyelhető meg az állapotjelzőkön. Azonban a makroszkopikus rendszerekben lejátszódó fluktuációs jelenségek, valamint a kisebb rendszerek megfigyelése igazolja, hogy a statisztikus fizikai definíció a helyes.

A statisztikus fizikának köszönhetően kézzelfogható értelmezést nyer az entrópia. Zárt rendszerben a megengedett állapotok valószínűsége egyenlő. Az entrópia növekedése annak felel meg, hogy a spontán folyamat az állapotszám növekedésével jár. A megnövekedett, megengedett állapotterén is egyenletesen a valószínűség, vagyis egy adott mikorállapotban való megtalálás valószínűsége lecsökken – a rendszer rendezetlenebbé válik. Ezért mondható, hogy az entrópia a rendezetlenség mértéke.

Az entrópia növekedésének törvénye jelöli ki az *idő irányát*. A mikroszkopikus folyamatokat leíró egyenletek invariánsak az időtükrözésre, vagyis a trajektória fordítottja is ugyanolyan jó megoldása a kanonikus egyenleteknek mint az eredeti. Ezzel szemben a megfigyelt makroszkopikus világban a folyamatok nem fordíthatók meg. Spontán módon nem szűkül le az elérhető állapotok tere, a rendezetlenségből spontán, zárt rendszerben nem tud rend kialakulni. Ezt azzal lehet magyarázni, hogy az egyensúlyi állapotok száma elsősorban nagyobb, mint a nem-egyensúlyiaké. Amikor kiindulunk egy preparált, nem-egyensúlyi kezdeti feltételből, akkor egy ilyen, csekély valószínűségű állapotot valósítunk meg, de a rendszer az egyensúlyban már a nagy valószínűségnek megfelelő állapotokban tartózkodik. Ennek egyszerű példája az íróasztalon, rakosgatással kialakuló rendezetlenség. Elvben, ha elég sokat rakosgatunk, véletlenül még rend is kialakulhatna, de ezt (legalábbis nálam) soha nem lehet megfigyelni.

A termodinamika 3. főtétele

A termodinamika harmadik főtételeként szokás emlegetni, a következő összefüggést (Nernst-tétele): Egy egyensúlyban lévő test entrópiája $T \rightarrow 0$ -ra konstanshoz tart. Pontosabban a testek (állandó nyomáson, vagy térfogaton mért) hőkapacitása ebben a limesben eltűnik, amiből az

$$S(T) = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T'} dT'$$

összefüggés miatt, már látszik a fenti állítás: elegendően kis T -re a második tag eltűnik. A kvantummechanikából nemcsak az következik, hogy a fajhő konkrét esetekben valóban 0-hoz tart $T \rightarrow 0$ esetén, hanem az is, hogy homogén rendszerben $S_0 = 0$.

Fundamentális egyenlet

Az S entrópia (most már nem kell hozzátennünk, hogy termodinamikai, vagy statisztikus fizikai) az E energia, V térfogat és N részecskeszám függvénye. Mivel

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N} = \frac{P}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}$$

megkapjuk az entrópia teljes megváltozására vonatkozó fundamentális egyenlet differenciális alakját:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN,$$

vagy átrendezve az energiára:

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

Normál rendszerben az entrópia változóinak homogén függvénye, vagyis

$$S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E, V, N)$$

Amiből következik Euler tétele:

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

amiből $\lambda \rightarrow 1$ -et véve következik a fundamentális egyenlet:

$$S(E, V, N) = \frac{1}{T} E + \frac{P}{T} V - \frac{\mu}{T} N, \quad \text{illetve} \quad E(S, V, N) = TS - PV + \mu N \quad (\text{fundamentális e.})$$

Összehasonlítva az ebből az egyenletből egyszerű deriválással nyerhető

$$dE = TdS + SdT - PdV - VdP + \mu dN + Nd\mu$$

differentiális alakot a differentiális fundamentális egyenlettel, nyerjük a Gibbs-Duhem relációt:

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0, \quad (\text{Gibbs-Duhem})$$

amiből fontos termodinamikai összefüggéseket lehet kapni.

A valamilyen anyagra érvényes, ú.n. *állapotegyenlet* az első deriváltakra vonatkozik, pl. $P(T, V, N) = 0$, vagy $\mu(T, V, N) = 0$.

PI Az ideális gáz állapotegyenlete:

Természetesen normál rendszerben, TDL-ben

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial k_B \ln \Omega_0}{\partial V} \right)_{E, N}$$

ugyanúgy érvényes, mint az $\Omega(E, \delta E)$ -re vonatkozó, hasonló képlet. Láttuk, hogy az ideális gáz állapotszáma

$$\ln \Omega_0(E) \approx \frac{5N}{2} + \frac{3N}{2} \ln \left[\frac{2E}{3N} 2\pi m / h^2 \left(\frac{V}{N} \right)^{2/3} \right],$$

amiből deriválással kapjuk a $PV = Nk_B T$ állapotegyenletet.

Kanonikus sokaság

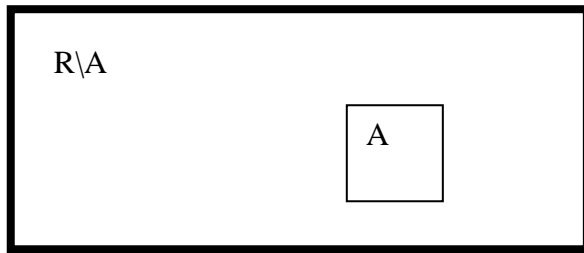
A termodinamikában az energián (ill. az entrópián) kívül még számos termodinamikai potenciált szokás bevezetni. Ezek célszerű használata attól függ, hogy a vizsgált rendszer milyen kapcsolatban van a környezetével. Zárt rendszerben az $E(S, V, N)$ energiát, illetve az $S(E, V, N)$ entrópiát célszerű termodinamikai potenciálnak választani, és itt feltüntettük a potenciálok természetes változóit.

Ha egy hővezető fallal ellátott edényt kapcsolatba hozunk egy hőtartállyal, vagyis egy a rendszerhez képest nagyon nagy, állandó hőmérsékletű tartállyal, akkor az edénybe zárt vizsgált rendszer energiája nem lesz állandó, viszont a tapasztalat szerint hosszú idő múlva egyensúlyba kerül a környezetével, vagyis a hőtartállyal és felveszi annak hőmérsékletét. Az ilyen rendszer viszonyainak elemzéséhez egy új termodinamikai potenciál, az F szabadenergia vizsgálata bizonyul célszerűnek, amit az energia Legendre-transzformációja segítségével nyerünk, úgy, hogy az entrópia változót kicseréljük a hőmérsékletre:

$$F(T, V, N) = E - TS = -PV + \mu N.$$

Az egyensúly feltétele az ilyen rendszerben a szabadenergia minimuma.

A statisztikus fizikában elő kell állítani a megfelelő Gibbs-sokaságot. Tekintsünk egy R nagyon nagy zárt rendszert, amelyben van egy sokkal kisebb, de még mindig makroszkopikus A alrendszer. Az alrendszer a makroszkopikus rendszertől hőátteresztő fallal van elszigetelve:



Feltesszük, hogy A sokkal kisebb, mint R , továbbá – szokás szerint – azt, hogy a rendszert alkotó részecskék közötti erő rövid hatótávolságú, vagyis a kölcsönhatási energia elhanyagolható a térfogatához képest.

$$\begin{array}{ccc}
 R & A & R\setminus A \\
 E_R = E + E' & E \ll E_R & E' \approx E_R \\
 N_R = N + N' & N \ll N_R & N' \approx N_R
 \end{array}$$

Az $R\setminus A$ alrendszer tehát olyan nagy, hogy érzéketlen arra, mi történik az A alrendszerben, vagyis hőtartálynak tekinthető. Az általunk vizsgált (al)rendszer az A , és sokaságunk ennek azonos makroállapotait megvalósító mikroállapotokat fogja tartalmazni, a megfelelő súlyokkal. Az ilyen helyzetet megvalósító sokaságot kanonikus *sokaságnak nevezzük*.

Az R rendszer zárt, tehát alkalmazhatjuk rá a korábban tanultakat, vagyis az egyenlő valószínűségek elvét. Keressük annak a valószínűségét, hogy az általunk vizsgált A alrendszer valamilyen (q,p) mikroállapotban van:

$$\rho(q, p) = \frac{\Omega'(E_R - E(q, p))}{\Omega_R(E_R)}.$$

Mivel $E(q, p) \ll E_R$,

$$\ln \rho(q, p) = \text{konst} + \ln \Omega'(E_R) + \left. \frac{\partial \ln \Omega'(E)}{\partial E} \right|_{E_R} (-E(q, p)) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{N_R^2}\right) \mathcal{O}(N^2)$$

A konstansokkal nem érdemes foglalkozni, majd a normálásból adódnak.

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega'(E)}{\partial E} \right|_{E_R} \approx \left. \frac{\partial \ln \Omega'(E)}{\partial E} \right|_{E'} = \beta' = \frac{1}{k_B T'},$$

vagyis megjelenik a környezet hőmérséklete. A környezet sokkal nagyobb a vizsgált rendszernél, ezért annak energiája és hőmérséklete a rendszertől függetlennek tekinthető, vagyis a környezet hőtartályként viselkedik.

$$\rho(q, p) = C e^{-\beta' E(q, p)}. \quad (\text{kanonikus eloszlás})$$

Ahol C normálási állandó. Szokásos jelöléssel $C=1/Z$,

$$Z(T, V, N) = \sum_{\text{minden állapota}} e^{-\beta E(q,p)} = \int \frac{dqdp}{h^{3N} N!} e^{-\beta E(q,p)}. \quad (\text{állapotösszeg})$$

Z a német „Zustandssumme” kezdőbetűje. A magyar elnevezés az ennek megfelelő állapotösszeg, angolul partition function. Z a statisztikus fizika központi mennyisége, az egyensúlyi statisztikus fizikai számítások jelentős része a meghatározására irányul.

Vegyük észre, hogy a levezetésnél egyetlen pontban használtuk ki, hogy a vizsgált A rendszer makroszkopikus: amikor elhanyagoltuk a kölcsönhatási energiát. Ha a kölcsönhatás más okból elhanyagolható (pl. ideális rendszerénél), akkor a vizsgált rendszer kicsi, akár egy részecskéből álló is lehet. Ha a vizsgált rendszer makroszkopikus, akkor az egyensúly beállta után hőmérséklete meg fog egyezni a hőtartályéval: $\beta = \beta'$, ill. $T = T'$. A továbbiakban ennek megfelelően elhagyjuk a hőtartályt jelző vesszőt.

Az energia fluktuációja

Mivel az általunk vizsgált rendszer nem zárt, az energia nem állandó, időben fluktuál. A sokaságok nyelvén ez azt jelenti, hogy a sokaság elemeinek más és más lehet az energiája. A megfigyelt, mérhető értéket a várható értékkel azonosítjuk, de ugyanakkor lesz az energiának szórása is.

$$\bar{E} = \frac{\int dqdp E(q,p) e^{-\beta E(q,p)}}{\int dqdp e^{-\beta E(q,p)}} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}.$$

A fluktuációk jellemzésére a négyzetes szórást használjuk:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2,$$

(ahol $\langle A \rangle = \bar{A}$ az átlagképzés másik jelölése). Ugyanezt kiszámíthatjuk másképpen:

$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = \langle (\Delta E)^2 \rangle.$$

Másrészt

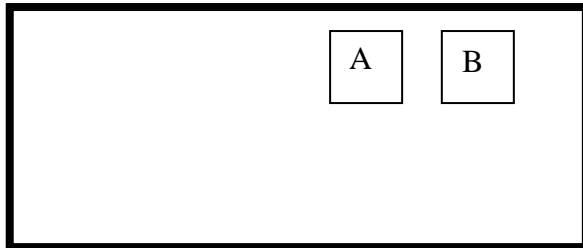
$$\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = C_V k_B T^2,$$

amiből

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = C_V k_B T^2. \quad (\text{hőkapacitás és fluktuációk})$$

Az utóbbi képletből leolvasható, hogy a C_V állandó térfogaton mért hőkapacitás nem lehet negatív. A termodinamikából ismert stabilitási kritérium a statisztikus fizikában természetesen adódik.

Független rendszerek esetében az állapotok függetlensége miatt az állapotösszegek szorzódnak:



$$E_{A,B} = E_A + E_B$$

$$Z_{A,B} = Z_A Z_B = \sum_{A,B} e^{-\beta E(A)} e^{-\beta E(B)}$$

ahol a megfelelő alrendszer állapotaira való összegzést szimbolikusan jeleztük

Ha ideális („kölsönhatásmentes”) rendszerünk van, akkor a vizsgált rendszer állhat akár egyetlen részecskéből is. Ilyenkor könnyű felírni az N részecske-rendszer állapotösszegét:

$$Z_N = Z_1^N,$$

ha a részecskék megkülönböztethetők, ill.

$$Z_N = Z_1^N / N!,$$

ha megkülönböztethetetlenek.

PI Független rögzített lineáris oszcillátorok

A rögzítettség miatt az oszcillátorok megkülönböztethetők: $Z_N = Z_1^N$.

$$Z_1 = \iint e^{-\beta E(q,p)} \frac{dqdp}{h} = \iint e^{-\beta \frac{p^2}{2m} - \beta \frac{m\omega^2 q^2}{2}} \frac{dqdp}{h}.$$

Ismert, hogy $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$. Innen

$$Z_1 = \frac{2\pi}{\beta h} \sqrt{m} \frac{1}{\sqrt{m\omega^2}} = \frac{k_B T}{\hbar \omega}$$

Ahol $\hbar = h / 2\pi$.

$$Z_N = Z_1^N = \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^N$$

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

ahonnan deriválással $C_V = Nk_B$, vagyis a hőkapacitás független a hőmérséklettől. Az energia szórásnégyzete:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = k_B T^2 C_V = k_B T \langle E \rangle.$$

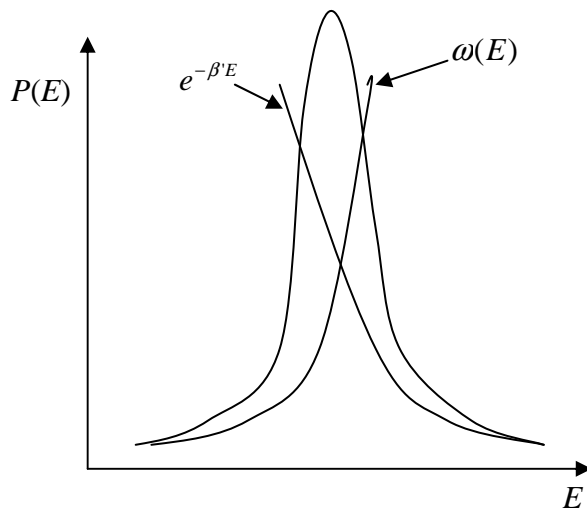
Ha N db részecskén van, akkor a relatív szórás $1/\sqrt{E}$. Egy részecske esetén viszont éppen 1. Tehát a relatív szórás a részecskék nagy száma miatt válik kicsivé.

Energia szerinti eloszlás, a sokaságok egyenértékűsége

Eddig azt vizsgáltuk, hogy mi annak a valószínűsége, hogy a kis rendszer egy adott állapotban van. Legyen $P(E)dE$ annak a valószínűsége, hogy a kis rendszer energiája éppen az $(E, E + dE)$ intervallumba esik:

$$P(E)dE = \rho(E)\omega(E)dE = \frac{e^{-\beta E}\omega(E)dE}{Z},$$

ahol $\omega(E)$ az állapotsűrűség, ami E -nek gyorsan növekvő függvénye.



Ismét egy éles eloszlást figyelhetünk meg. Kivételesen ismét jelöltük, hogy a kanonikus eloszlásban a hőtartály hőmérséklete szerepel. A legvalószínűbb helyen:

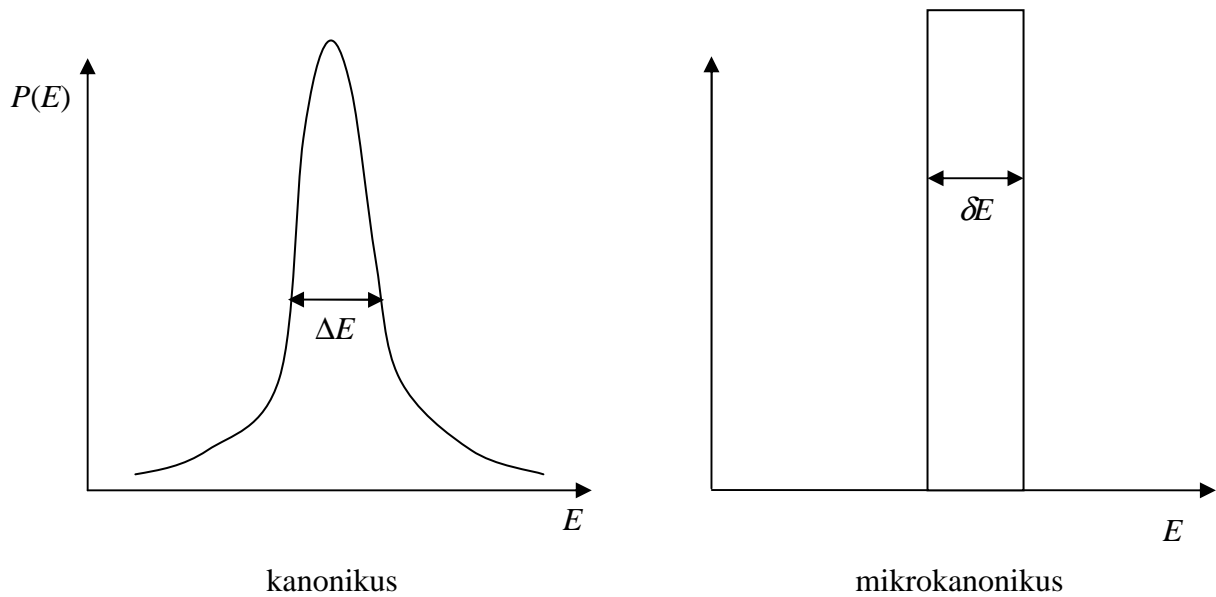
$$-\beta' \tilde{E} + \ln \omega(\tilde{E}) = \max$$

$$-\beta' + \left. \frac{\partial \ln \omega(E)}{\partial E} \right|_{E=\tilde{E}} = 0, \text{ vagyis } \beta' = \beta(\tilde{E}).$$

Tehát makroszkopikus alrendszer esetén a hőmérséklet valóban beáll a hőtartály hőmérsékletére. Az eloszlásra Gauss-közelítésben

$$P(E) = \text{konst } e^{-(E-\tilde{E})^2 / 2k_B T^2 C_V}$$

adódik, vagyis az eloszlás valóban éles.



Nagy alrendszerek esetén ΔE azonosítható δE -vel. A kis alrendszert le lehet zárni egy δE sávnyi fluktuációt megengedő fallal és úgy lehet belőle zárt rendszert készíteni, hogy nem lesz észlelhető különbség. A sokaságok ekvivalensek.

A szabadenergia

Láttuk, hogy

$$F = E - TS$$

Kihasználva, hogy $dE = TdS - PdV + \mu dN$,

$$dF = TdS - PdV + \mu dN - TdS - SdT = -SdT - PdV + \mu dN$$

A szabadenergia statisztikus fizikai definíciója:

$$"F" = -k_B T \ln Z$$

Tekintsük az állapotösszeg következő kifejezését:

$$Z = \int_0^{\infty} e^{-\beta E} \omega(E) dE,$$

vagyis az állapotösszeg az állapotsűrűség Laplace-transzformáltja. Mivel $\omega(E) \sim E^N$, a Laplace-transzformált létezik. Az éles csúcs miatt

$$Z = \int_0^{\infty} e^{-\beta E} \omega(E) dE \approx e^{-\beta \bar{E}} \omega(\bar{E}) \Delta E, \text{ amiből } "F" = -k_B T \ln Z = \bar{E} - S(\bar{E})T,$$

vagyis $"F" = F$. A hőtartállyal kapcsolatban lévő rendszer egyensúlyi feltétele a szabadenergia minimuma, ami $dT = 0$ esetén a $dF = dE - d(TS) \leq TdS - TdS - SdT = 0$ egyenletből adódik.

Az ekvipartíció tétele

Legyen egy rendszer Hamilton függvénye

$$H = \alpha x_1^2 + f(x_2, \dots, x_{6N}).$$

Az αx_1^2 rész várható értéke:

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

mivel a többi változóra való integrálok kiesnek. Felhasználva a Gauss-integrálokat:

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx = \frac{\Gamma(\frac{n+1}{2})}{2a^{\frac{n+1}{2}}} \quad (\text{Gauss integral})$$

Ha n páros, akkor az integrálást ki lehet terjeszteni $-\infty$ -től $+\infty$ -ig és a baloldal kétszeresét kell venni.

$$\langle \alpha x_1^2 \rangle = \frac{\Gamma(\frac{3}{2})}{\Gamma(\frac{1}{2})} \alpha \frac{1}{\beta \alpha} = \frac{1}{2} k_B T.$$

Minden, az energiában négyzetesen szereplő „termodinamikai szabadsági fokra” átlagosan $k_B T / 2$ energia jut, vagyis az energia a szabadsági fokok között egyenletesen van eloszlva: ez az ekvipartíció tétele. A lineáris oszcillátorok, vagy az ideális gáz korábbi példái összhangban vannak az ekvipartíció tételével.

Ha a kristályrácsot úgy képzeljük el, mint egyensúlyi helyzetük körül rezgő atomok együttesét, akkor a mechanikában a kis rezgések elméletében tanultak alapján be lehet vezetni normálkoordinátákat. Minden rezgő módushoz 2 termodinamikai szabadsági fok tartozik, és egy atomi kristály esetén $3N$ ilyen módus van. Tehát a szilárd test energiájának várható értéke $3Nk_B T$, ill. hőkapacitása $C_V = 3Nk_B$. Ilyen hőkapacitást sikerült is megfigyelni, ez az ú.n.

Dulong-Petit szabály. Fontos, hogy az ekvipartíció miatt bonyolultabb esetekre is azt kapnánk, hogy a hőkapacitás független a hőmérséklettől. Ez ellentmond a termodinamika 3. főtételeinek, ill. a tapasztalatoknak. Az ekvipartíció tétele nem általános érvényű, csak a klasszikus statisztikában alkalmazható.

PI A Maxwell-féle sebességeloszlás

a) 1 részecske állapotösszege:

$$Z_1 = \int e^{-\beta p^2/2m} \frac{d^3 q d^3 p}{h^3} = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3/2} = \frac{V}{h^3} (\sqrt{2m\pi k_B T})^{3/2}$$

Annak a valószínűség-sűrűsége, hogy egy részecske impulzusa éppen \mathbf{p} :

$$P(\mathbf{p}) d^3 p = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta p^2/2m} d^3 p \int \frac{d^3 q}{h^3} = \frac{e^{-\beta p^2/2m} d^3 p}{(\sqrt{2m\pi k_B T})^{3/2}}. \quad (\text{egyrészecske p-eo.})$$

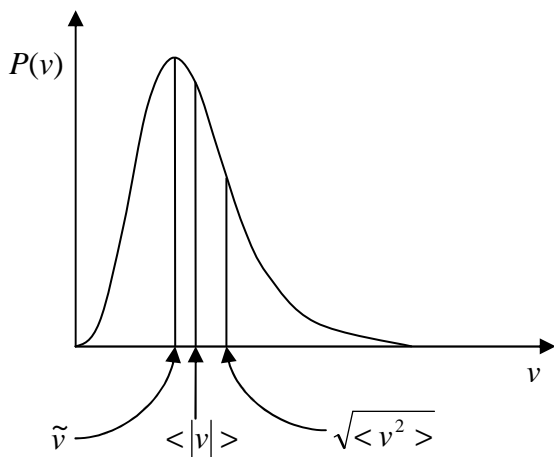
Mivel a koordinátákra való integrálás akkor is kiesik, ha van (csak a koordinátáktól függő) kölcsönhatás, ez a képlet érvényes minden klasszikus rendszerre! A $dp_i = m dv_i$ összefüggés miatt

$$P(\mathbf{v}) d^3 v = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right) e^{-mv^2/2k_B T} d^3 v$$

A sebesség abszolút értékére vonatkozik a Maxwell eloszlás:

$$P(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi e^{-mv^2/2k_B T} v^2 dv$$

Ismét hangsúlyozzuk, hogy ez az összefüggés minden klasszikus rendszerre igaz (ahol a kölcsönhatás nem függ az impulzustól).



Számítsuk ki az eloszlás jellemzőit! A \tilde{v} maximumhelyre: $e^{-mv^2/2k_B T} v^2 = \max$ feltétel adódik. A feltétel logaritmusának deriváltját nullával egyenlővé téve kapjuk:

$$-\frac{m\tilde{v}}{k_B T} + \frac{2}{\tilde{v}} = 0 \text{-t, ahonnan } \tilde{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}.$$

A sebesség abszolút értékének várható értékére a következő számítás vezet:

$$\langle |v| \rangle = \int_0^\infty P(v) v dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^3 dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi \frac{1}{2} \frac{1}{\left(\frac{m}{2k_B T} \right)^2} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

Végül az ekvipartíció tételből:

$$\frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} k_B T, \text{ ahonnan } \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}.$$

Látszik tehát, hogy az egy részecskére vonatkozó eloszlás nem éles, a jellemzők közötti eltérések a karakterisztikus sebesség nagyságrendjébe esnek. Az eddigi megfontolások általában érvényesek klasszikus rendszerekre. Ideális gázra igaz, hogy a teljes energia a rendszer kinetikus energiájával egyenlőnek vehető. Egy részecske energiája $E = mv^2/2$,

$$dE = mv dv, \quad v = \sqrt{\frac{2E}{m}}, \quad dv = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2}{mE}} dE = \frac{1}{mv} dE,$$

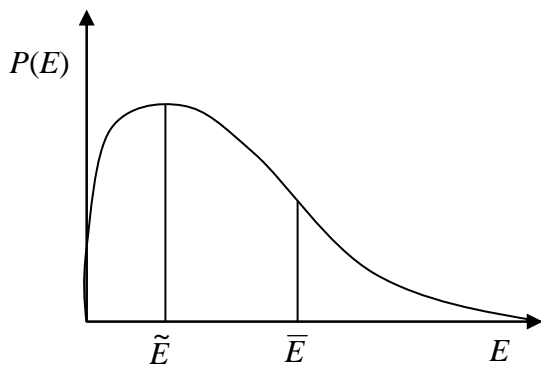
$$P(E) dE = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi e^{-E/k_B T} \frac{1}{m} \sqrt{\frac{2E}{m}} dE = \left(\frac{1}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 2\pi e^{-E/k_B T} \sqrt{E} dE$$

A maximumhelyre:

$$-\frac{E}{k_B T} + \frac{1}{2} \ln E = \max \text{ feltételből } \tilde{E} = \frac{k_B T}{2}.$$

A várható értéket ismét az ekvipartíció elvből kapjuk:

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



A szórásra:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \frac{\partial^2 \ln Z_1}{\partial \beta^2} = \frac{\partial^2 \ln \beta^{-3/2}}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \right) = \frac{3}{2} (k_B T)^2 = \frac{2}{3} \bar{E}^2,$$

vagyis a relatív szórás itt is nagy, ahogyan az egy részecske esetén várható is.

N nagyszámú részecske esetén:

$$P(E)dE = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \omega(E)dE \sim e^{-\beta E} E^{\frac{3N}{2}-1} dE / Z ,$$

$N \gg 1$ esetén éles az eloszlás. $Z = Z_1^N / N!$, amiből

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

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2} N k_B T ,$$

ahogy azt az ekvipartíció alapján vártuk. A szórásra

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

adódik, vagyis $\frac{\sqrt{\langle (\Delta E)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} \sim \mathcal{O} \left(\frac{1}{\sqrt{N}} \right)$.

Az $F(T, V, N)$ fundamentális egyenlet:

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

Amiből az állapotegyenlet:

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

Nagykanonikus és TPV sokaságok

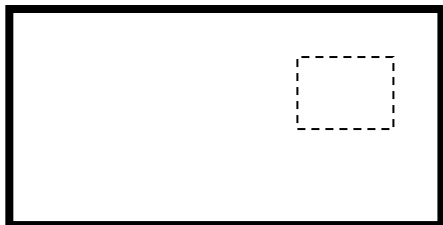
Láttuk, hogy a környezetével, mint hőtartállyal kapcsolatban lévő rendszer leírásához célszerű a szabadenergiát termodinamikai potenciálnak választani. Ha a hőátadáson kívül még a részecskék is kicserélődhetnek a rendszer és környezete között, vagyis a környezet részecsketartályként is működik, akkor egy további Legendre-transzformációval

$$\Phi(T, V, \mu) = E - TS - \mu N = -PV$$

adódik az ú.n. nagykanonikus potenciál. Teljes megváltozása

$$d\Phi = -SdT - PdV - \mu dN .$$

Az ilyen elrendezésnek megfelelő Gibbs-sokaság az ábrán bemutatott nagy zárt rendszerből, és a sokkal kisebb, de általában még mindig makroszkopikusnak feltételezett alrendszerből áll, pontosabban ilyenek sokaságát tartalmazza. Az utóbbi az általunk tanulmányozott rendszer, ami termikus és anyagi kölcsönhatásban van a környezetével.



A nagykanonikus eloszlás kiszámítása analóg a kanonikuséhoz. Legyen $\rho_N(q, p)$ annak a valószínűsége, hogy a rendszerben N részecske van, és a (q, p) -vel jelzett fáziscellának megfelelő mikroállapotban van:

$$\rho_N(q, p) = \frac{\Omega'_{N_R - N}(E_R - E(q, p))}{\Omega_R(E_R)},$$

$$\ln \rho_N(q, p) = \text{konst} + \left. \frac{\partial \ln \Omega'_N(E)}{\partial E} \right|_{E_R, N_R} (-E_N(q, p)) + \left. \frac{\partial \ln \Omega'_N(E)}{\partial N} \right|_{E_R, N_R} (-N), \text{ ahonnan}$$

$$\rho_N(q, p) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta' E_N(q, p) - \alpha' N}.$$

Itt \mathcal{Z} a nagykanonikus állapotösszeg:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \int \frac{dpdq}{h^{3N} N!} e^{-\beta' E_N(q, p) - \alpha' N} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha' N} Z_N,$$

ahol Z_N az N részecskét tartalmazó rendszer kanonikus állapotösszege, és megjelent a környezet hőmérsékletére és kémiai potenciáljára jellemző $\beta' = 1/k_B T'$, illetve $\alpha' = -\beta' \mu' = -\mu'/k_B T'$. Mivel egyensúly esetén a makroszkopikus rendszer felveszi a hőtartályra jellemző hőmérsékletet és kémiai potenciálja beáll a részecsketartályra jellemző értékre, a továbbiakban elhagyjuk a vesszős jelölést.

Nagykanonikus potenciál

A statisztikus fizikai definíció:

$$" \Phi " = -k_B T \ln \mathcal{Z}.$$

Áttérve az energia szerinti eloszlásra és felhasználva az eloszlások élességét, TDL-ben:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \int_0^{\infty} dE \omega_N(E) e^{-\beta E_N - \alpha N} \approx e^{-\beta \bar{E}_N - \alpha \bar{N}} e^{S/k_B} \Delta E \Delta N .$$

ahonnan:

$$" \Phi " = -k_B T \ln \mathcal{Z} = \bar{E} - \mu \bar{N} - TS(\bar{E}, \bar{N}) = \Phi .$$

Az egyensúly feltétele ilyenkor a Φ nagykanonikus potenciál minimuma.

PI Az ideális gáz nagykanonikus állapotösszege:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \left(\frac{V}{h^3} \sqrt{2\pi m k_B T} \right)^N \frac{1}{N!} = \exp \left(e^{\beta \mu} \frac{V}{h^3} \sqrt{2\pi m k_B T} \right)$$

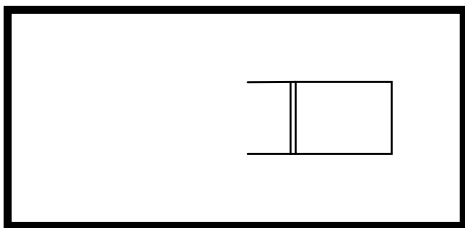
$$\Phi = -k_B T e^{\beta \mu} \frac{V}{h^3} \sqrt{2\pi m k_B T} = -PV ,$$

amiből ismerős formulához jutunk:

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

(T,P,N)-sokaság

A következő megvizsgálandó elrendezést mindjárt a sokaság segítségével vezetjük be:



Tehát a vizsgált rendszerünk, ami egy nagyon nagy zárt rendszer része, hő és mechanikai kapcsolatban áll a környezetével, tehát sem energiája, sem térfogata nem állandó; az utóbbit egy dugattyúval érzékeltettük. A megfelelő termodinamikai potenciál a szabadentalpia, vagy Gibbs-féle szabadenergia:

$$G(T, P, N) = E - TS + PV = \mu N ,$$

illetve differenciálisan:

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN .$$

Annak a $\rho_V(q, p)$ valószínűsége, hogy a rendszerünk térfogata V és a (q, p) fáziscellával azonosított mikroállapotban van:

$$\rho_V(q, p) = \frac{1}{Y} e^{-\beta E_V(q, p) - \gamma}$$

$$Y(T, P, N) = \int dV \int \frac{dq dp}{h^{3N} N!} e^{-\beta E_V(q, p) - \gamma} = \int dV \int dE \omega_V(E) e^{-\beta E - \gamma},$$

ahol $\gamma = \beta P$ és Y a (T, P, N) -állapotösszeg. A G szabadentalpia:

$$G(T, P, N) = -k_B T \ln Y,$$

aminek belátását az olvasóra bízunk. Az egyensúly feltétele ilyenkor a G szabadentalpia minimuma.

A térfogat várható értékére

$$\bar{V} = - \left(\frac{\partial \ln Y}{\partial \gamma} \right)_{T, N} = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Y}{\partial P} \right)_{T, N},$$

szórására pedig

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = \frac{\partial^2 \ln Y}{\partial \gamma^2} = -k_B T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, N} = \bar{V} k_B T \kappa_T$$

adódik, ahol felhasználtuk, hogy

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, N}$$

az izoterm kompresszibilitás. Látszik, hogy $\kappa_T \geq 0$ adódik, ami megint a termodinamikából ismert stabilitási kritérium. Legyen $n = N/V$ a részecskeszám-sűrűség. Ha N rögzített, akkor n szórásnégyzetére

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = N^2 \left\langle \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{\bar{V}} \right)^2 \right\rangle = N^2 \frac{\langle (\Delta V)^2 \rangle}{\bar{V}^4} = n^2 \frac{1}{\bar{V}} k_B T \kappa_T.$$

Ugyanezt az eredményt kell kapnunk akkor is, ha a térfogat állandó és a részecskeszám fluktuál:

$$\langle (\Delta n)^2 \rangle = \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{V^2} = n^2 \frac{1}{\bar{V}} k_B T \kappa_T,$$

amiből a részecskeszám-fluktuációkra adódik:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = n^2 V k_B T \kappa_T.$$

Másfelől a nagykanonikus sokaság alapján:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = k_B T \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T,V}.$$

A fenti két kifejezés összevetéséből kapjuk a következő termodinamikai összefüggést:

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

amit – kissé körülményesen – termodinamikai átalakításokkal is le lehet vezetni.

Korrelációk, szórás kísérletek és válaszfüggvények

Eddig nem foglalkoztunk azzal, hogy a vizsgált makroszkopikus rendszerben helyfüggő fluktuációk is lehetnek. Legyen egy X extenzív mennyiség lokális sűrűsége $x(\mathbf{r})$. Nyilván:

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

A korrelációs függvény definíciója:

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

ahol az utolsó egyenlőség homogén rendszerben érvényes. Kiintegrálva a korrelációs függvényt

$$\int_V C_{xx}(\mathbf{r}) d^3 r = \frac{1}{V} \int_V d^3 r' \int_V d^3 r \langle (x(\mathbf{r}) - \bar{x})(x(\mathbf{r}') - \bar{x}) \rangle = \frac{1}{V} \langle (X - \bar{X})(X - \bar{X}) \rangle = \frac{1}{V} \langle (\Delta X)^2 \rangle.$$

Sűrűségfluktuációk

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \langle \delta(\mathbf{R}_j - \mathbf{r}) \rangle, \quad \int n(\mathbf{r}) d^3 r = \bar{N} = \bar{n} V$$

$$C_{mm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \sum_{j \neq k} \langle \delta(\mathbf{R}_j - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{r}') \rangle = \bar{n}^2 g(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

ahol \mathbf{R}_j a j -edik részecske helyvektora, és $g(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ neve párkorrelációs, vagy radiális eloszlásfüggvény. Fizikai jelentése, hogy $4\pi r^2 \bar{n} g(r) dr$ annak a várható értéke, hogy hány részecske van egy r sugarú, dr vastagságú gömbhéjban, ha az origóban van részecske.

$$\iint d^3 r d^3 r' C_{mm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle N(N-1) \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle.$$

$$\iint d^3 r d^3 r' (C_{mm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \bar{n}^2) = \bar{n}^2 V \int d^3 r [g(r) - 1] = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle (\Delta N)^2 \rangle - \langle N \rangle.$$

Láttuk, hogy $\langle (\Delta N)^2 \rangle = V \bar{n}^2 k_B T \kappa_T$, vagyis

$$\int d^3 r [g(r) - 1] = k_B T \kappa_T - \frac{1}{\bar{n}}.$$

Definiáljuk az $F(\mathbf{k})$ sztatikus szerkezeti faktort a következőképpen:

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

ami lényegében a párkorrelációs függvény Fourier-transzformáltja. A fentiekből következik, hogy

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

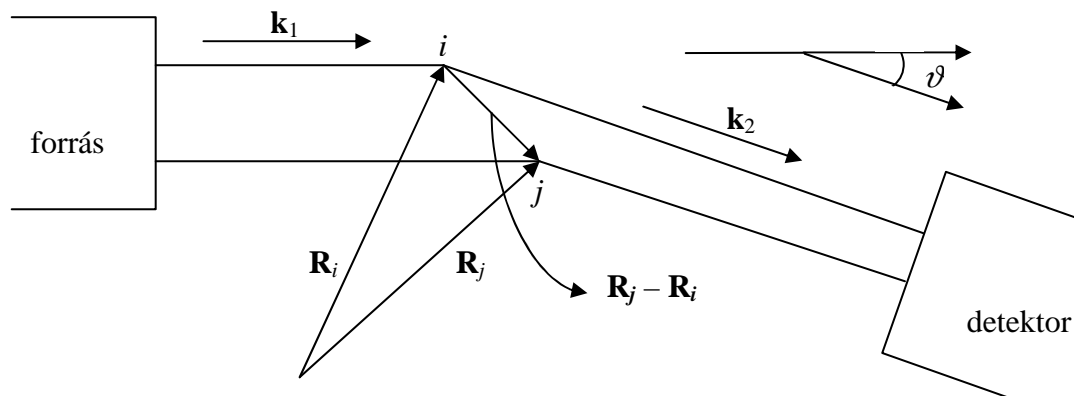
A sztatikus szerkezeti faktor elnevezés onnan származik, hogy ez a függvény jelenik meg a rugalmas szórás kísérletek hatáskeresztmetszeténél. Ennek megmutatásához először alakítsuk át $F(\mathbf{k})$ -t:

$$F(\mathbf{k}) = \frac{1}{\bar{n}} \frac{1}{V} \iint d^3 r d^3 r' \sum_{j \neq k} \langle \delta(\mathbf{R}_j - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{R}_k - \mathbf{r}') \rangle e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} - \bar{n} \delta(\mathbf{k}) + 1 =$$

$$\frac{1}{\bar{N}} \sum_{j \neq k} \langle e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)} \rangle - \bar{n} \delta(\mathbf{k}) + 1 = \frac{1}{\bar{N}} \sum_{j,k} \langle e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)} \rangle - \bar{n} \delta(\mathbf{k}) = \langle n(\mathbf{k}) n(-\mathbf{k}) \rangle - \bar{n} \delta(\mathbf{k})$$

ahol az utolsó lépésben kihasználtuk, hogy a szumma alatti kifejezés csak a helyvektorok különbségétől függ és az egyik indexre kiösszegezve \bar{N} -et kapunk.

Szórás kísérletekben valamilyen hullámot (elektromágneses, neutron, stb) bocsátanak az anyagra, ami azzal kölcsönhatásba lép. A részecskéken történő szóródás mechanizmusát nem vizsgáljuk.



Definiáljuk a $\mathbf{k} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ vektort és számítsuk ki szórás fázistényezőit:

$$\Delta \varphi_1 = \mathbf{k}_1 (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i), \quad \Delta \varphi_2 = \mathbf{k}_2 (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i), \quad \text{ahonnan } \Delta \varphi_2 - \Delta \varphi_1 = \mathbf{k} \mathbf{R}_j - \mathbf{k} \mathbf{R}_i.$$

A szórás differenciális hatáskeresztmetszete az atomi szórásra és a szerkezetre jellemző tényezőkből áll. Az atomi szórás hatáskeresztmetszete

$$\sigma_0(\vartheta) = |f_0(\vartheta)|^2,$$

ahol megjelent az ismertnek feltételezett atomi szórási amplitúdó abszolút érték négyzete. A differenciális hatáskeresztmetszetre

$$\sigma(\vartheta) = \sigma_0(\vartheta) \left\langle \sum_{i,j} e^{ik(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} \right\rangle = \sigma_0(\vartheta) \bar{N} F(\mathbf{k})$$

adódik, eltekintve a direkt nyalábnak megfelelő $\delta(\mathbf{k})$ -s tagtól.

Válaszfüggvények

Eddig spontán fluktuációkkal foglalkoztunk. Mi történik, ha az egyensúlyi átlagtól való kis eltérést külső hatás hozza létre? Tekintsük a következő perturbációt:

$$H = H_0 - \mathcal{F}X,$$

ahol az \mathcal{F} külső erő az X extenzív mennyiségen keresztül kapcsolódik az energia kifejezéséhez. Példaként a mágnesezettségre, ill. a mágneses indukció vektorra lehet gondolni. Fel fogjuk tenni, hogy \mathcal{F} kicsiny, és ennek megfelelően a hatása, a *perturbációra adott válasz* is kicsinynek tekinthető:

$$\bar{X}_{\mathcal{F}} - \bar{X}_0 = \chi \mathcal{F},$$

ahol bevezettük a χ (általánosított) szuszeptibilitást. Figyelem: a perturbáció bekapcsolása után megvárjuk az új egyensúly beálltát és az egyensúlyi értékekben bekövetkezett változást tekintjük válasznak.

$$\chi = \left(\frac{\partial \bar{X}}{\partial \mathcal{F}} \right)_{\mathcal{F}=0} = \left(\frac{\partial \frac{\int dqdp X e^{-\beta H_0 + \beta \mathcal{F} X}}{\int dqdp e^{-\beta H_0 + \beta \mathcal{F} X}}}{\partial \mathcal{F}} \right)_{\mathcal{F}=0} = \beta \left(\frac{\int dqdp X^2 e^{-\beta H_0 + \beta \mathcal{F} X}}{\int dqdp e^{-\beta H_0 + \beta \mathcal{F} X}} \right)_{\mathcal{F}=0} - \beta \left(\frac{(\int dqdp X e^{-\beta H_0 + \beta \mathcal{F} X})^2}{(\int dqdp e^{-\beta H_0 + \beta \mathcal{F} X})^2} \right)_{\mathcal{F}=0}$$

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

A figyelemre méltó eredmény azt jelenti, hogy a kis külső hatásra adott válasz csak a perturbálatlan rendszer jellemzőin keresztül függ a rendszertől. Ez lehetővé teszi, hogy kis terekkel tanulmányozzuk a perturbálatlan rendszer sajátosságait. A kapott összefüggés emlékeztet a korábban már nyert fluktuációs képletekre és nyilvánvaló egyenlőtlenséget jelent a szuszeptibilitásra.

A korábban levezetett összefüggés alapján:

$$\chi = \beta V \int C_{xx}(r) d^3 r = \beta \langle (\Delta X)^2 \rangle_0.$$

Bevezetve a

$$C(\mathbf{k}) = \int C_{xx}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3r$$

Fourier-transzformáltat, azt kapjuk, hogy $\chi = \beta VC(0)$. Természetesen lehet helyfüggő perturbációt is alkalmazni. Ha az $\tilde{F}(\mathbf{k}) = \int \tilde{f}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d^3r$ Fourier-komponensekkel írjuk le a helyfüggést, az eredmény igen egyszerű lesz:

$$\Delta X(\mathbf{k}) = X(\mathbf{k}) - \bar{X} = \chi(\mathbf{k}) \tilde{F}(\mathbf{k}),$$

ahol

$$\chi(\mathbf{k}) = \beta VC(\mathbf{k})$$

az egyensúlyi válaszfüggvény.

Az eddigiekben feltételeztük, hogy ugyanannak a mennyiségnek a megváltozására vagyunk kíváncsiak, amin keresztül a perturbáció a rendszer energiájához csatolódik. Előfordulhat, hogy egy perturbáció más mennyiség megváltozását is magával hozza. Pl. az elektromos térerősség a polarizáción keresztül csatolódik, de okozhat térfogat-változást is. Ilyenkor értelemszerűen az ú.n. kereszt-korrelációs függvényekből kell kiindulni:

$$C_{yx}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle (y(\mathbf{r}) - \bar{y})(x(\mathbf{r}') - \bar{x}) \rangle.$$

Ennek felhasználásával

$$\Delta Y = \chi_{YX} \tilde{F}$$

és

$$\chi_{YX} = \beta V \int C_{yx}(\mathbf{r}) d^3r = \beta \langle (Y - \bar{Y})(X - \bar{X}) \rangle.$$

Kölcsönható rendszerek, fázisátalakulások

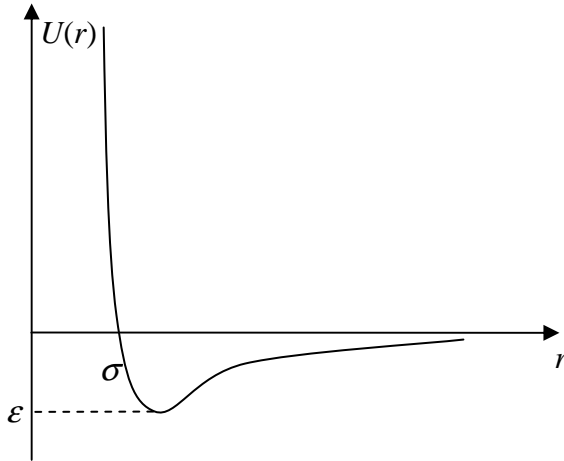
Boltzmann-féle rendeződési elv

Általános tapasztalat, hogy a makroszkopikus rendszerek külső paraméterek (pl. hőmérséklet) változtatásával hirtelen átalakulásokon mennek át. Ilyenkor fázisátalakulásról beszélünk. Pontosabb definíciót a termodinamika segítségével lehet adni: a paramétertérnek azon tartománya, amelyen a szabadentalpia analitikus egy fázist jelöl ki. A legegyszerűbb fázisok a halmazállapotok.

Tekintsünk egy egyszerű atomos gázt, amelynek részecskéi között kölcsönhatás van. A rendszer szabadenergiája: $F = E - TS$. A belső energia függ a kölcsönhatástól:

$$E = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} U_2(r_{ij}) + \sum U_3(r_{ij}, r_{jk}, r_{ki}) + \dots$$

ahol r_{ij} az i -edik és j -edik részecskék közötti távolság, U_2 a párkölcsönhatás és gyakran csak ezt vesszük figyelembe. A párpotenciál alakját meghatározza, hogy rövid távolságon taszító, nagy távolságon pedig vonzó kölcsönhatás uralkodik.

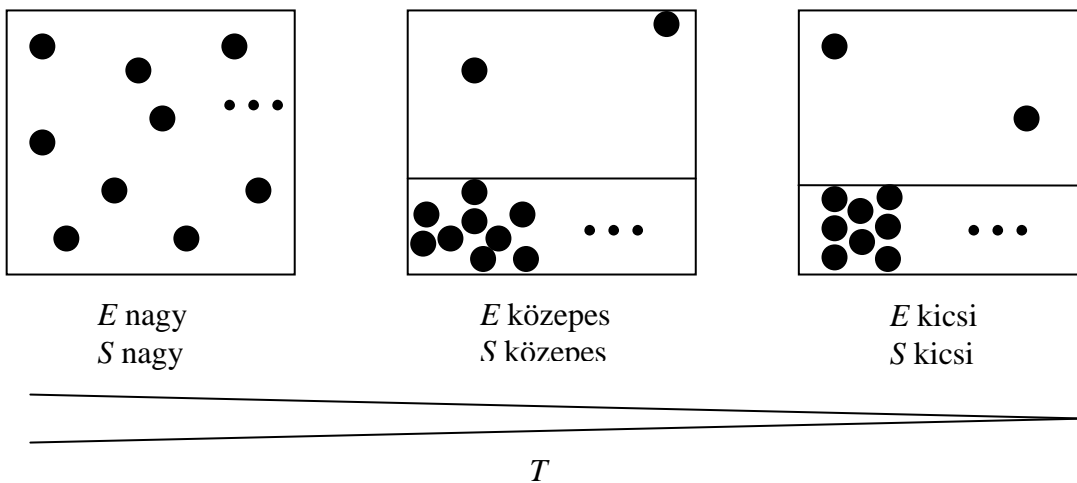


Sokszor alkalmazzák az ú.n. Lennard-Jones potenciált:

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

ami két paraméterrel jellemzi a potenciált.

Felmerül a kérdés, hogy miért alakulnak ki különböző fázisok. Erre kvalitatív választ a Boltzmann-féle rendeződési elv ad.



Egyensúlyban a rendszer a szabadenergiájának minimumára törekszik. Magas hőmérsékleten, mivel az $F = E - TS$ kifejezésben az entrópia meg van szorozva a hőmérséklettel, ezt a minimumot úgy lehet elérni, hogy az entrópiát nagynak állítja be a rendszer, még azon az áron

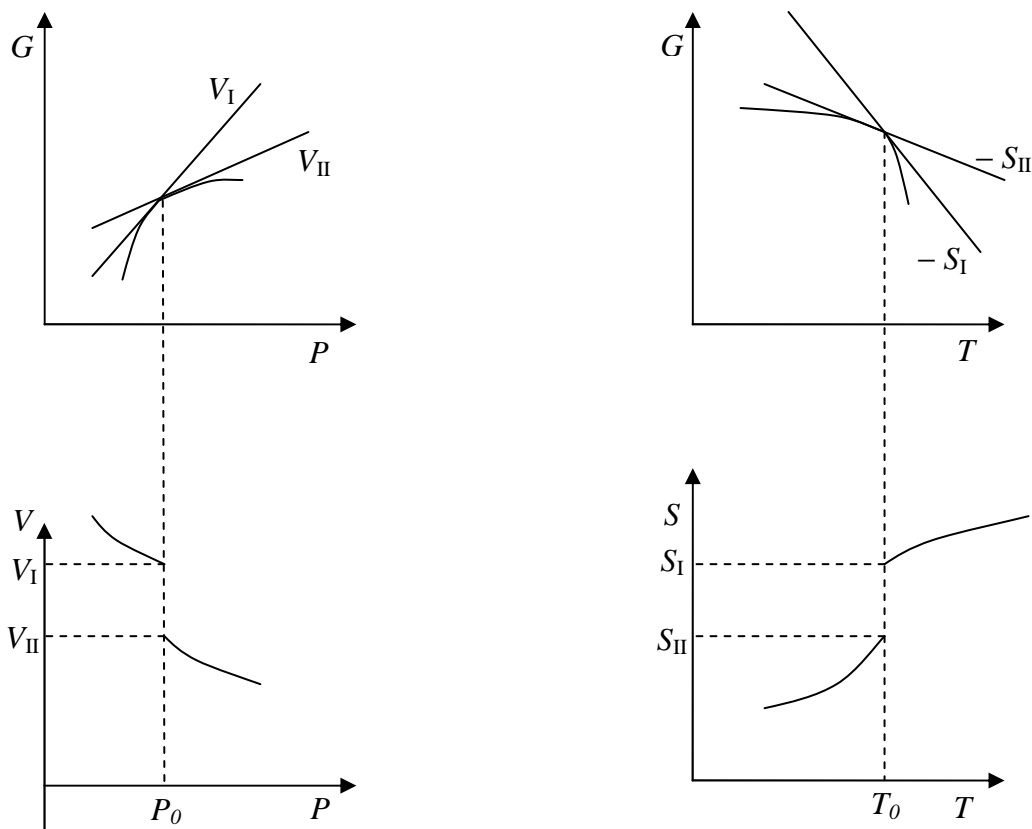
is, hogy az energiája nagy, hiszen a részecskék távol vannak egymástól, vagyis nem a potenciálvölgy minimuma környékén tartózkodnak. Ha a hőmérsékletet csökkentjük, elérünk egy pontot, amikor már érdemes lesz az kölcsönhatási energia tagot is jóval alacsonyabbnak választani, de természetesen ilyenkor az entrópia kisebb lesz. Végül elegendően alacsony hőmérsékleten már az is „megéri” a rendszernek, hogy a részecskéket szabályos rendbe állítsa, vagyis az entrópia igen alacsony lesz, de az energiátag csökkenése ezt kompenzálja.

A halmazállapot-változások a leggyakrabban vizsgált fázisátalakulások, de számos más esettel is találkozunk: ferromágnes-paramágnes átalakulás során a mágneses rend változik, a szerkezeti átalakulásoknál a kristályos rend változik, az ötvözetek rend-rendezetlen átalakulásánál pedig az ötvözetek egymásban való oldhatósága változik meg.

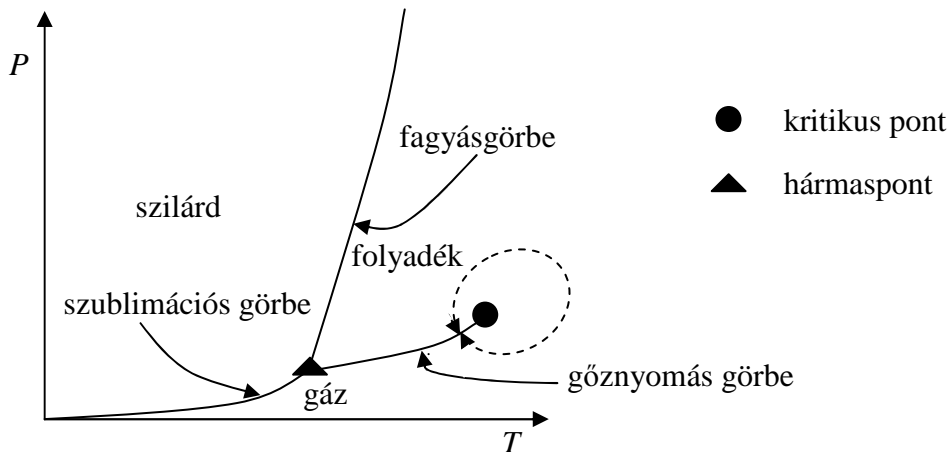
A fázisátalakulások osztályozása, elsőrendű átalakulások

Ehrenfest vezette be a következő osztályozást: Ha a fázisátalakulásnál a G szabadentalpiának első deriváltja nem folytonos, akkor elsőrendű, ha a második derivált nem folytonos, akkor másodrendű a fázisátalakulás. Elvben (és modellekben) magasabb rendű átalakulások is lehetségesek, de ezek jelentősége elenyésző.

Az elsőrendű átalakulásoknál látens hő lép fel. Ez azonnal látszik a következő diagramon:



Itt felhasználtuk, hogy $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} = V$ és $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} = -S$. A különböző fázisokat fázishatárok választják el, amelyeket a fázisdiagram segítségével lehet ábrázolni. Ha csak a halmazállapot-változásokat vizsgáljuk, a következő fázisdiagramot kapjuk:



A fázisdiagramon a nevezetes pontok és vonalak is fel vannak tüntetve. A folyadék és a gőzfázis valójában csak a gőznyomás görbén különböztethető meg, ahol a két fázis együtt létezik, koegzisztál. A gőznyomás görbe ugyanis a kritikus pontban véget ér, tehát a gázfázis és a folyadékfázis a szaggatott vonallal jelzett úton egymásba átalakítható úgy, hogy közben a szabadentalpia végig analitikus marad, vagyis fázisátalakulás nélkül.

Határozzuk meg a fázishatárok differenciálegyenletét! A fázishatáron a két fázis együtt van jelen, ilyenkor az egyensúly feltétele, hogy a kémiai potenciálok megegyezzenek. Mivel $G = \mu N$, a szabadentalpiáknak is meg kell egyezni és ez igaz a fázishatár mentén történő elmozdulásra is:

$$dG_I = dG_{II}.$$

Állandó részecskeszám mellett ($dN = 0$):

$$V_I dP - S_I dT = V_{II} dP - S_{II} dT, \text{ vagyis } \Delta V dP = \Delta S dT$$

amiből adódik a Clausius-Clapeyron egyenlet:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T \Delta V},$$

ahol $\Delta H = T \Delta S$ az átalakuláshoz kapcsolódó látens hő.

A van der Waals elmélet

Az ideális gáz elmélete és egyszerű perturbatív kiegészítése nem ad számot a fázisátalakulásokról. Az első sikeres próbálkozás van der Waalsé volt, aki az ideális gázra érvényes $P = nk_B T$ állapotegyenlet helyett a következőt javasolta:

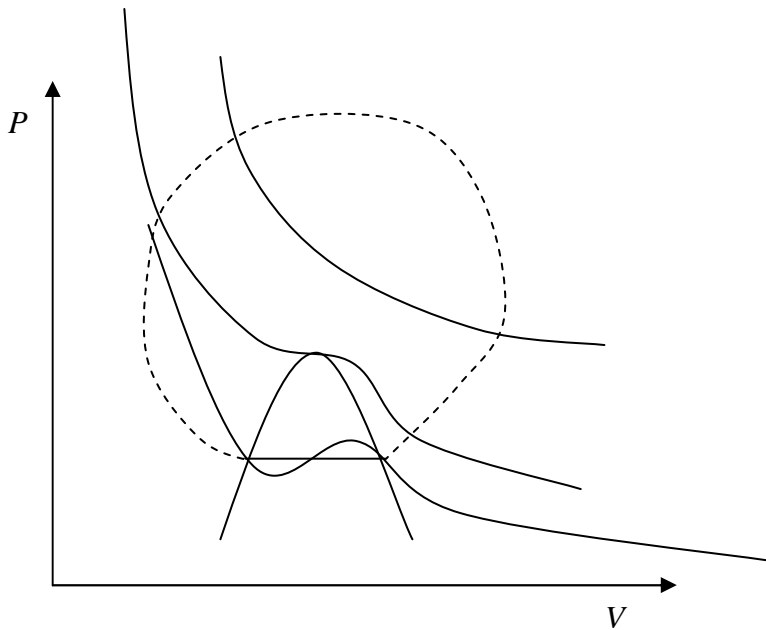
$$P = \frac{nk_B T}{1 - bn} - an^2.$$

Ez a képlet egy fizikai megfontoláson (és nem levezetésen) alapszik. A részecskék közötti kölcsönhatást úgy vesszük figyelembe, hogy a potenciál rövidtávú, taszító magja révén a

részecskék számára rendelkezésre álló térfogat csökken – ezt írja le a b paraméter. A potenciál vonzó része a nyomást csökkenti, amit az a paraméter segítségével veszünk figyelembe. A taszításnál a sűrűséggel arányos a kizárt térfogat, a vonzó tagnál a sűrűség négyzete szerepel, mivel itt két részecske kölcsönhatását kell figyelembe venni. A fenti egyenletből átrendezéssel

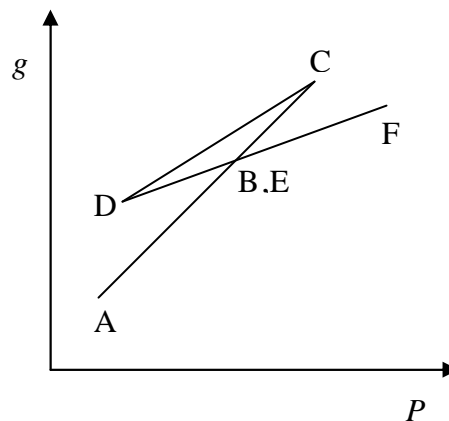
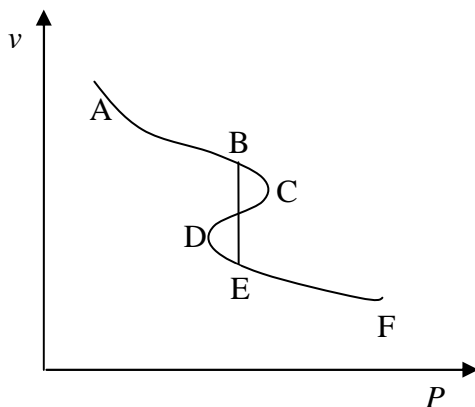
$$P\left(1 - b\frac{N}{V}\right) = \frac{N}{V}k_B T - a\left(\frac{N}{V}\right)^2\left(1 - b\frac{N}{V}\right)$$

adódik, amit V^3 -bel beszorozva, V -re harmadfokú egyenletet kapunk. Ennek megfelelően a következő izotermákat nyerjük:



Bizonyos hőmérséklet alatt megjelennek tehát olyan izotermák, amelyeknél $\frac{\partial P}{\partial V} > 0$, vagyis

az izoterm kompresszibilitás negatív. Ezek a pontok nem felelnek meg a termodinamikai stabilitás feltételének. Maxwell mutatta meg, hogy ilyen esetben mi fizikai izotermák meghatározásának módszere. Itt is abból indulunk ki, hogy koegzisztencia esetén az egy részecskére eső g szabadentalpiáknak meg kell egyeznie. Mivel izotermát vizsgálunk, nemcsak $dN = 0$, hanem $dT = 0$ is.



$g = \int v dP$, ahol v az egy részecskére eső térfogat. A fenti ábrából következik a Maxwell-konstrukció: a vízszintes izotermát úgy kell behúzni, hogy az alatta és a fölötte lévő területek megegyezzenek. A vízszintes szakasz fizikai jelentése érthető: amíg koegzisztencia van, a rendszer térfogatának változtatása nem változtatja meg a nyomást, hanem csak a folyadék gáz arányt. A vízszintes szakasszal az izoterma nem-analitikussá válik, tehát a fázishatárt az ábrán jelzett, harang alakú, koegzisztencia görbe jelöli ki.

A kritikus pont meghatározásához észre kell venni, hogy itt az izoterma első és második deriváltja eltűnik. A van der Waals egyenlettel együtt ez éppen három egyenlet három ismeretlenre, aminek megoldása:

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad n_c = \frac{1}{3b}, \quad k_B T_c = \frac{8a}{27b},$$

ahonnan

$$\frac{n_c k_B T_c}{P_c} = \frac{8}{3}.$$

Ez azt sugallja, hogy minden valódi gáz kritikus paramétereinek fenti kombinációja univerzális állandóhoz vezet. A kritikus paraméterekkel dimenziótlanná téve a van der Waals egyenletet, anyagi állandóktól mentes állapotegyenlethez jutunk:

$$\left(P^* + 3n^{*2}\right) \left(\frac{3}{n^*} - 1\right) = 8T^*,$$

ahol $P^* = P/P_c$, $n^* = n/n_c$, és $T^* = T/T_c$. Ez a megfelelő állapotok tétele néven ismert összefüggés azt mondja ki, hogy az ú.n. redukált mennyiségek felhasználásával minden valódi gáz azonos alakú állapotegyenlettel írható le. Azonban ez nem tétel, hanem a van der Waals közelítés következménye, amit kísérletileg ellenőrizni kell. Meglepő módon valami igazság van benne! Valóban, a kritikus pont közelében a $P^*(n^*, T^*)$ függvények azonos alakra hozhatók, ez azonban különbözik a van der Waals egyenletből következő összefüggéstől. Pl. a koegzisztencia görbe a van der Waals elméletben parabolikus, a valóságban ennél jóval laposabb.

Spinrendszer. Ferromágneses fázisátalakulás

Megfelelő körülmények között, kölcsönható spinek makroszkopikus rendszerében lehetséges egy olyan átalakulás, aminek révén a külső tér nélküli, spontán mágnesezettség jön létre. Mielőtt ennek a tárgyalásába fognánk, tekintsük a nem kölcsönható, rácspontokhoz rögzített spinek rendszerét! Az egyszerűség kedvéért tegyük fel, hogy az elemi mágneseknek (spineknek) csak két beállásuk lehet, fel vagy le. Külső tér nélkül a spinek rendezetlenül állnak, a külső tér hatására igyekeznek a térrel párhuzamosan beállni, ami eredő mágnesezettséghez vezet. Csak $T = 0$ hőmérsékleten áll azonban minden spin párhuzamosan a térrel (ez az alapállapot), magasabb hőmérsékleten ez a tökéletes rend valamelyest zavart szenved, végül végtelen magas hőmérsékleten eltűnik a mágnesezettség és a spinek teljesen rendezetlenül állnak. A rendszer Hamilton-függvénye:

$$H = -B\mu \sum_i \sigma_i = -h \sum_i \sigma_i,$$

ahol csak a tér nagyságát jelöltük és μ az elemi mágnesek momentuma, az σ_i változó pedig +1 vagy -1 értéket vehet fel. Vizsgáljuk ezt a rendszert a kanonikus sokaság segítségével!

$$\rho(\{\sigma_i\}) = \frac{e^{\beta h \sum_j \sigma_j}}{\sum_{\{\sigma_j\}} e^{\beta h \sum_j \sigma_j}}$$

annak a valószínűsége, hogy a 2^N spinkonfigurációból éppen a $\{\sigma_i\}$ -val jelzett valósul meg. Számítsuk ki a T hőmérsékletű rendszerben a mágnesezettség várható értékét! Ehhez elég meghatározni egyetlen spin várható értékét:

$$\langle \sigma_i \rangle = \frac{\sum_{\sigma_i=\pm 1} \sigma_i e^{\beta h \sigma_i}}{\sum_{\sigma_i=\pm 1} e^{\beta h \sigma_i}} = \frac{e^{\beta h} - e^{-\beta h}}{e^{\beta h} + e^{-\beta h}} = \text{th}(\beta h);$$

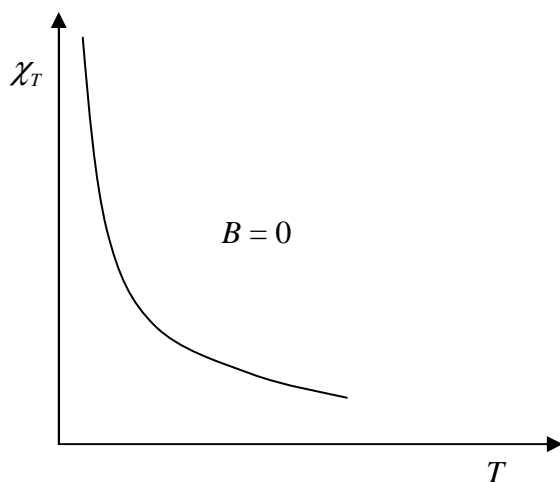
Az eredmény természetesen nem függ i -től. Innen $\langle M \rangle = N\mu \langle \sigma \rangle = M\mu \text{th}(\beta h)$. Az izoterm szuszceptibilitást a definíció alapján számítjuk:

$$\chi_T(B) = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T = M\mu \frac{\partial \text{th}(\beta h)}{\partial B} = M\mu^2 \frac{\partial \text{th}(\beta h)}{\partial h} = \beta M\mu^2 (1 + \text{th}^2(\beta h)) = \beta M\mu^2 \left(\frac{1}{\text{ch}^2(\beta h)} \right).$$

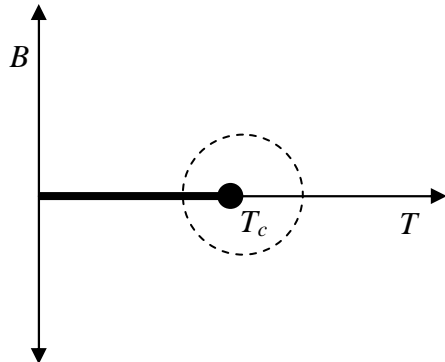
Ebből a képletből adódik a

$$\chi_T(B \rightarrow 0) = \frac{1}{k_B T} M\mu^2$$

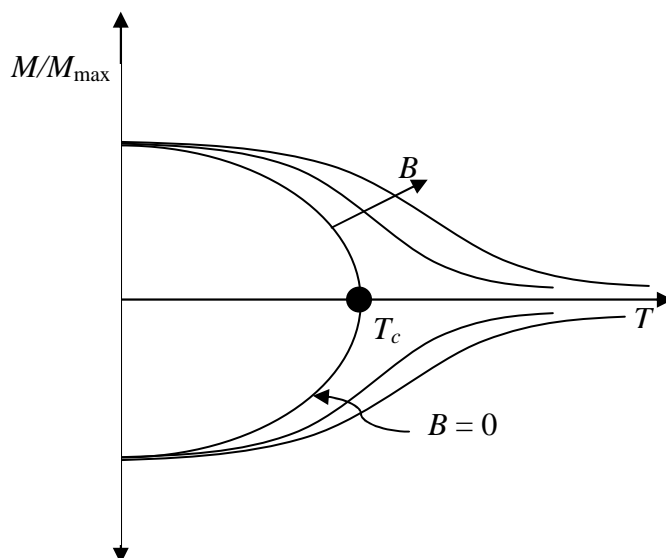
alakú Curie törvény, ami azt mondja ki, hogy paramágneses anyagoknál (ahol a kölcsönhatás az elemi mágnesek között elhanyagolható) a zérus külső tér melletti izoterm szuszceptibilitás a hőmérséklet inverzével arányos:



Tekintsünk most már egy ferromágneses anyagot. Ilyenkor az elemi mágnesek közötti kölcsönhatás miatt spontán, külső tér nélküli mágnesezettség alakulhat ki az anyagban. Az egyszerűség kedvéért tekintsünk egy erősen anizotrop, csak kétféle beállást megengedő mágnest. A megfelelő fázisdiagram a következő:



A vastag vonal a fázishatár, amelynek két oldalán különböző irányú spontán mágnesezettséget tapasztalunk és az egyikről a másikra való átugrás nyilván nem analitikus függvénnyel írható le. Ugyanakkor azt is látjuk, hogy – analógiában a folyadék-gáz átalakulással – a fázishatár itt is egy kritikus pontban végződik, T_c -ben. Ennél, ú.n. Curie-hőmérsékletnél magasabb hőmérsékleten nincsen spontán mágnesezettség. Ezt a pontot megkerülve (l. a szaggatott vonalat) analitikus út mentén el lehet jutni az egyik irányú mágnesezettségből a másik irányúba. Érdekes a mágnesezettség – hőmérséklet diagramot is felvenni:



A spinek közötti kölcsönhatás leírásának legegyszerűbb mikroszkopikus modellje az Ising-modell:

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i,$$

ahol $\langle ij \rangle$ azt jelenti, hogy az első szomszéd párokra kell összegezni a rácsban, vagyis rövid hatótávolságú kölcsönhatást vezetünk be, J a kölcsönhatás, amit kicserélődési integrálnak is szoktak nevezni, utalva a mágneses kölcsönhatás kvantummechanikai eredetére. Alapvető

kérdés, hogy kialakulhat-e ilyen rövid hatótávolságú rendszerben hosszú távú rend. Ahhoz, hogy külső tér nélkül eredő (spontán) mágnesezettsége legyen a rendszernek, ilyen hosszú hatótávolságú rendre van szükség, hiszen a véges méretű, akár egy irányban álló spincsoportok, domének a TDL-ben kioltják egymást.

Elemezzük a fenti mágneses modellt külső tér nélkül a Boltzmann-féle rendeződési elv alapján! A legalacsonyabb energiájú, ú.n. alapállapotban minden spin egy irányba mutat. Ilyen állapotból kettő van, az egy spinre eső entrópia a TDL-ben eltűnik. Alacsony hőmérsékleten a szabadenergia minimumát az energia-tag uralja, és a spinek többsége egy irányba mutat. A hőmérséklet emelésévek egyre fontosabbá válik az entropikus tag, egyre jobban szétzilálódik a rend, míg végül a Curie-pontban. Nagy kérdés, hogy mekkora hőmérséklet kell ahhoz, hogy szétzilálódjék a rend – erről a fenti, kvalitatív megfontolás nem mond semmit. Lehet, hogy már tetszőlegesen kis pozitív hőmérséklet elég? Az egydimenziós modellt viszonylag könnyen meg lehet oldani, és kiderül, hogy ott valóban ez a helyzet: nincsen $T > 0$ -ra spontán mágnesezettség. Természetesen az egydimenziós spinlánc rendjét a legkönnyebb elrontani. Mi a helyzet a kétdimenziós modellel? Ez már nem egyszerű probléma, de a matematikai fizika egyik nagy diadalaként Onsagernek sikerült. Kiderült, hogy a kétfimenzíós Ising modellnek van nemtriviális Curie pontja! Ezt a számítást nem követjük, hanem egy széles körben alkalmazható, ú.n. átlagtér közelítéssel fogjuk leírni a ferromágneses átalakulást. A ferromágneses átalakulások esetében ezt Weiss-elméletnek hívják.

Térjünk vissza a teljes Ising Hamilton-függvényhez. Vegyük észre, hogy az átírható a következő alakra:

$$H = -\sum_i \sigma_i \left(h + \frac{J}{2} \sum_{j=i+nm} \sigma_j \right),$$

ahol a második összegzés az i -edik spin első szomszédaira terjed ki. Ez a kifejezés úgy olvasható, hogy a σ_i spinre egy

$$h_{\text{eff}} = h + \frac{J}{2} \sum_{j=i+nm} \sigma_j$$

effektív tér hat, vagyis a külső téren kívül a szomszédos spinek lokális, vagy molekuláris tere. A közelítés abban áll, hogy ezt a teret átlagosan vesszük figyelembe (Weiss-féle átlagtér elmélet):

$$h_{\text{mf}} = h + \frac{J}{2} \sum_{j=i+nm} \langle \sigma_j \rangle = h + \frac{Jz}{2} \langle \sigma \rangle,$$

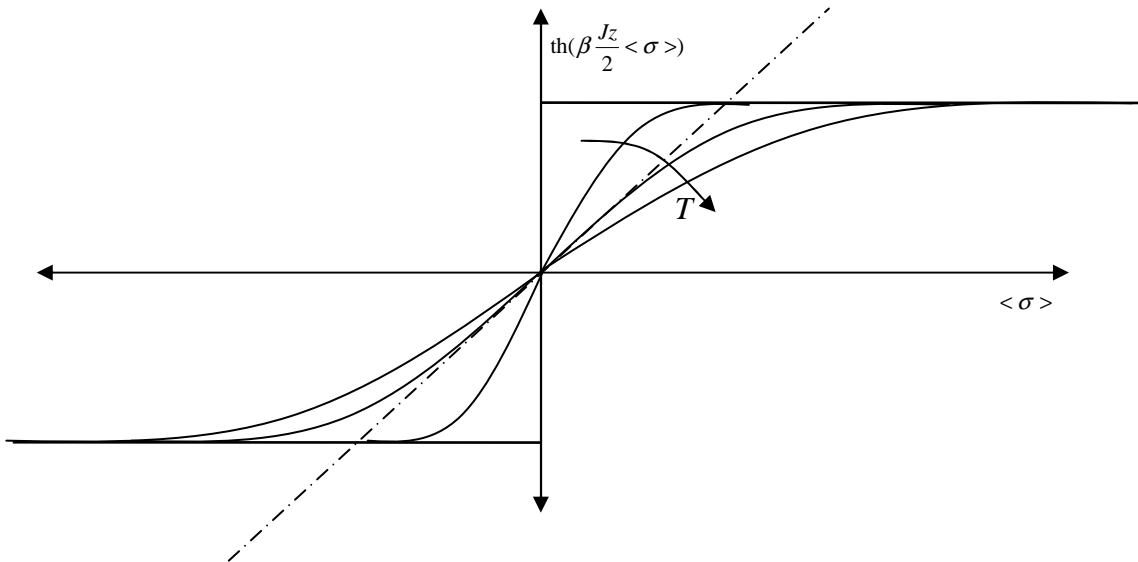
ahol z a koordinációs szám, és megjelent (az elvben a probléma megoldásából adódó) spin várható érték. Úgy teszünk, mintha már ismernénk ezt az értéket! Ekkor egy független spinekből álló rendszerhez jutottunk, aminek Hamilton függvénye:

$$H = -h_{\text{mf}} \sum_i \sigma_i.$$

Ennek a megoldását azonban ismerjük:

$$\langle \sigma \rangle = \text{th}(\beta h_{\text{mf}}) = \text{th}\left(\beta\left(h + \frac{J_z}{2} \langle \sigma \rangle\right)\right),$$

ami most egy implicit egyenlet $\langle \sigma \rangle$ -re, vagyis a mágnesezettségre ($M = N\mu \langle \sigma \rangle$). A megoldást célszerű grafikusan szemléltetni.



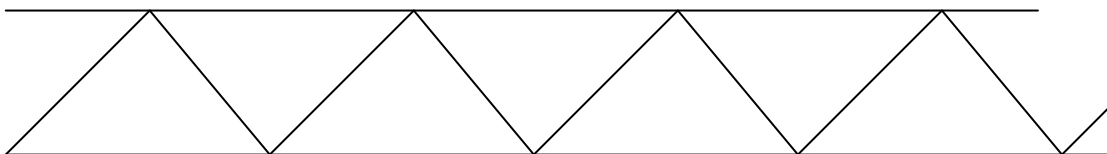
Az ábrán az $y = \langle \sigma \rangle$ egyenest is ábrázoltuk. A grafikus megoldás ennek az egyenesnek és a th görbének a metszéspontjaiból adódik. Látszik, hogy $\beta = 1/k_B T$ értékétől függően lehet 1 vagy 3 megoldás (ez emlékeztet a van der Waals állapotegyenletre!). A th függvény deriváltja az origóban $\beta \frac{J_z}{2}$. Magas hőmérsékleten a derivált kisebb, mint 1 és csak 1 megoldás létezik.

Alacsony hőmérsékleten a derivált nagyobb, mint 1, vagyis 3 megoldás létezik. Ezek közül az egyik, a $\langle \sigma \rangle = 0$ -hoz tartozó instabil, amint azt később be fogjuk látni. Az el nem tűnő mágnesezettséget jelentő megoldások mutatják, hogy ferromágneses fázissal van dolgunk. A Curie-pontnál a derivált éppen 1, vagyis

$$k_B T_c = \frac{J_z}{2}$$

adódik.

Vegyük észre, hogy ebben a kifejezésben nem szerepel a rendszer dimenziója, csak a koordinációs szám, pedig láttuk, hogy pl. egy dimenzióban nincsen $T > 0$ esetén ferromágneses rend. Tekintsük a következő, kvázi-egydimenziós elrendezést:



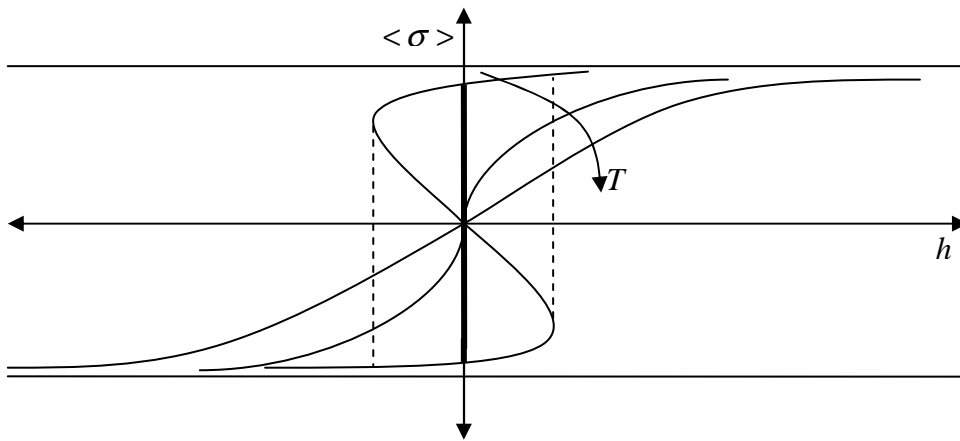
Ez a létra egy végtelen rács darabja, amelyen a koordinációs szám ugyanúgy 4, mint a négyzetrácson, vagyis az átlagtér elmélet ugyanazt a kritikus pontot eredményezi. Meg lehet azonban egzaktul mutatni, hogy egy ilyen végtelen létrán a termikus fluktuációk ugyanúgy

lerombolják a ferromágneses rendet, mint az egydimenziós végtelen láncon. Vagyis alacsony dimenzióban az átlagtér közelítéssel baj van. Mi ennek az oka?

Az alkalmazott közelítés lényege, hogy a vizsgált σ_i spin körüli szomszédos spineket nem egzaktul, hanem csak átlagosan vesszük figyelembe, vagyis elhanyagoljuk a fluktuációkat. De éppen a fluktuációk felelősek a rend szétzilálásáért! Minél alacsonyabb a dimenzió, annál nagyobb jelentősége van a fluktuációknak.

Látjuk, hogy – egyezésben a kétdimenziós egzakt eredménnyel (valamint a magasabb dimenziós numerikus számításokkal) – az átlagtér elmélet fázisátalakuláshoz vezet $T > 0$ Curie-hőmérséklettel. Nézzük meg, mi adódik a szuszceptibilitásra! Először fejezzük ki a h teret a $\langle \sigma \rangle$, vagyis lényegében a mágnesezettség segítségével!

$$h = k_B T \text{arth} \langle \sigma \rangle - \frac{Jz}{2} \langle \sigma \rangle$$



$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T = N\mu \left(\frac{\partial \langle \sigma \rangle}{\partial B} \right)_T = N\mu^2 \left(\frac{\partial \langle \sigma \rangle}{\partial h} \right)_T.$$

Látszik, hogy $h = 0$ -hoz $T > T_c$ esetén egy, $T < T_c$ -nél három megoldás tartozik, összhangban a korábbiakkal. Tudjuk, hogy a fluktuációk és a szuszceptibilitás közötti kapcsolat révén $\chi_T \geq 0$, tehát az alacsony hőmérsékleti fázisban az izotermákon termodinamikailag nem stabil állapotok jelennek meg, teljes analógiában a van der Waals elmélettel. Ezért mondhattuk, hogy a $\langle \sigma \rangle = 0$ megoldás a ferromágneses fázisban instabil. A Maxwell-szerkesztés itt a szimmetria miatt nagyon egyszerű: a $h = 0$ tengelyen kell a két stabil megoldást függőlegesen összekötni (vastag vonal). Számítsuk ki, hogyan függ a spontán mágnesezettség ($h = 0$) a hőmérséklettől a kritikus pont közelében. Ilyenkor a mágnesezettség kicsi és a h függvényt σ -ban harmadrendig sorba fejtjük és figyelembe vesszük, hogy $T - T_c$ is kicsi:

$$\langle \sigma \rangle = \text{th} \left(\beta \frac{Jz}{2} \langle \sigma \rangle \right) \approx \beta \frac{Jz}{2} \langle \sigma \rangle - \frac{1}{3} \left(\beta \frac{Jz}{2} \langle \sigma \rangle \right)^3 \approx \langle \sigma \rangle \left(1 - \frac{T - T_c}{T_c} \right) - \frac{1}{3} \langle \sigma \rangle^3,$$

ahonnan

$$\langle \sigma \rangle = \sqrt{3 \frac{T_c - T}{T_c}},$$

vagyis a mágnesezettség gyökösen indul.

A stabilitási kritériumnak nem mondanak ellent a vastag vonalon túl található, de pozitív szuszeptibilitású pontok. Ezek nem egyensúly, hanem metastabil állapotoknak felelnek meg. Segítségükkel kvalitatív képet lehet a hiszterézisről nyerni (l. szaggatott vonalat). A valóságban a hiszterézis bonyolultabb jelenség, amelyben a doménszerkezet és a szennyezők fontos szerepet játszanak.

Az ábráról látszik, hogy a kritikus izotermán a zérus térhez tartozó szuszeptibilitás végtelenné válik. Számítsuk ki, hogyan. Fejtsük sorba a $\langle \sigma \rangle (h)$ függvényt:

$$\langle \sigma \rangle = \text{th} \beta \left(h + \frac{J_z}{2} \langle \sigma \rangle \right) \approx \beta \left(h + \frac{J_z}{2} \langle \sigma \rangle \right)$$

$$\langle \sigma \rangle \left(1 - \beta \frac{J_z}{2} \right) = \langle \sigma \rangle \beta k_B (T - T_c) = \beta h$$

$$\frac{\partial h}{\partial \langle \sigma \rangle} = k_B (T - T_c)$$

ahonnan

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial B} \right)_T = N \mu^2 \left(\frac{\partial \langle \sigma \rangle}{\partial h} \right)_T = \frac{N \mu^2}{k_B} \frac{1}{(T - T_c)}.$$

Azt látjuk tehát, hogy a szuszeptibilitás divergál a Curie-pontban, ami a mágnesezettség mindenhatáron túl növekvő fluktuációira utal. Ez ismét rámutat az átlagtér megközelítésben rejlő ellentmondásokra: Abból indulunk ki, hogy a fluktuációkat el lehet hagyni, és arra a következtetésre jutunk, hogy nagyon fontosak, legalábbis a kritikus pont közelében.

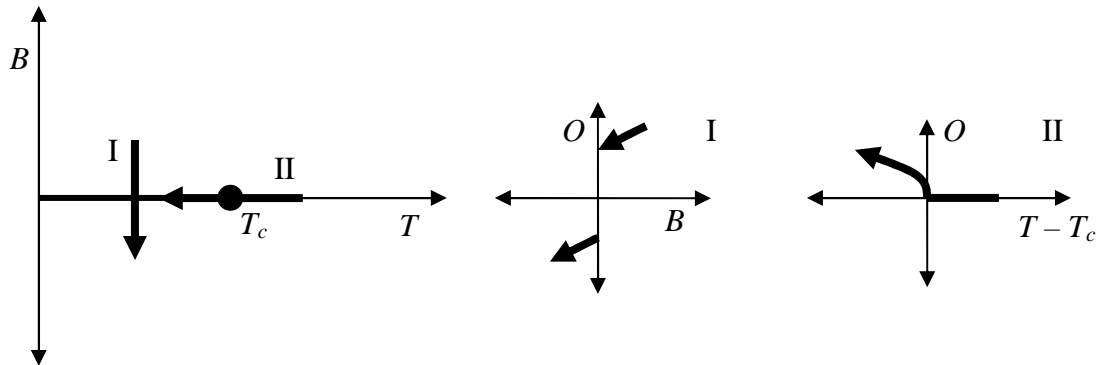
A mágneses fázisátalakulás azonban nemcsak analóg a folyadék-gáz átalakulással, hanem különbözik is attól. A folyadékállapot és a gázállapot azonos szimmetriájú. Az Ising modellnek $h = 0$ mellett van egy alapvető szimmetriája: Az energia nem változik, ha minden spint megfordítunk. $T > T_c$ esetén nincsen spontán mágnesezettség, vagyis a rendszer állapota tükrözi a Hamilton-függvény szimmetriáját. Alacsony hőmérsékleten, a ferromágneses fázisban a vagy pozitív, vagy negatív mágnesezettség alakul ki – hogy melyik, azt fluktuációk, vagy az különben elhanyagolható jelentőségű határfeltétel dönti el. Mivel itt a szimmetria úgy sérül, hogy nincsen jelen a Hamilton-függvényben a szimmetria-sértő külső tér, a jelenséget *spontán szimmetria-sértésnek* hívják. Ez fontos fogalom, amely kulcsszerepet játszik a szupravezetéstől a részecskefizikáig számos elméletben.

A fázisátalakulások Landau-elmélete

A ferromágnesség példa a rövid hatótávolságú kölcsönhatások következtében, kooperatív hatásra, fázisátalakulás során kialakuló hosszú távú rendre. Ilyenre számos példa van, és célszerűnek látszik egységes elméletbe foglalni őket, amint azt Landau tette. Mindenekelőtt be kell vezetni az O rendparaméter fogalmát. Ez a mennyiség a kialakuló rend mértékére jellemző és tükrözi a fázisátalakulás során sérülő szimmetriát. Pl. a ferromágneses átalakulásnál

természetes rendparaméter választás a $O = \langle \sigma \rangle$ (vagyis lényegében az egy spinre jutó mágnesezettség), amely a rendezetlen, magas hőmérsékleti fázisban eltűnik, majd a kritikus, Curie-ponttól kezdve fokozatosan növekszik, míg $T = 0$ -n eléri a maximális értéket: $|\langle \sigma \rangle| = 1$.

Elsőrendű fázisátalakulásnál a rendparaméternek ugrása van, míg másodrendű átalakulásnál folytonosan változik. Szokás ezért a másodrendű fázisátalakulásokat folytonosaknak is nevezni. A ferromágneses fázisdiagramon bemutatunk első- és másodrendű átalakulásokhoz tartozó utakat.

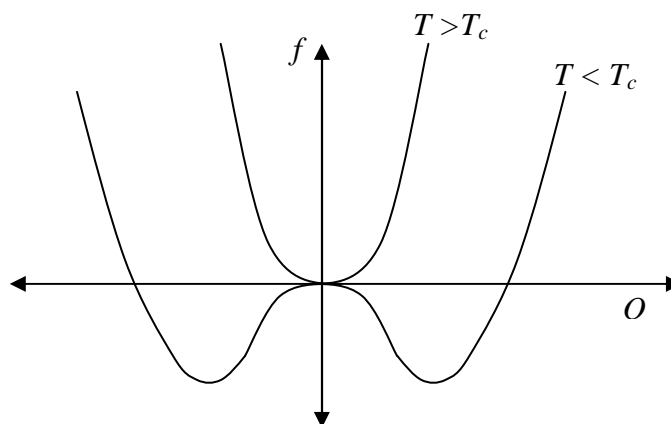


A folyadék-gáz átalakulásnál szimmetria nem sérül, de ott is be lehet rendparamétert vezetni: $O = n - n_c$, vagyis az aktuális és a kritikus sűrűség különbségét. Pl. a térfogat változtatásával $T < T_c$ esetében O -ban ugrás lép fel (elsőrendű átalakulás).

Landau nyomán vizsgáljuk az egy részecskére eső f szabadenergiát a rendparaméter függvényében. Olyan alakot tételezünk fel, amelyik általánosan leírja a fázisátalakulást:

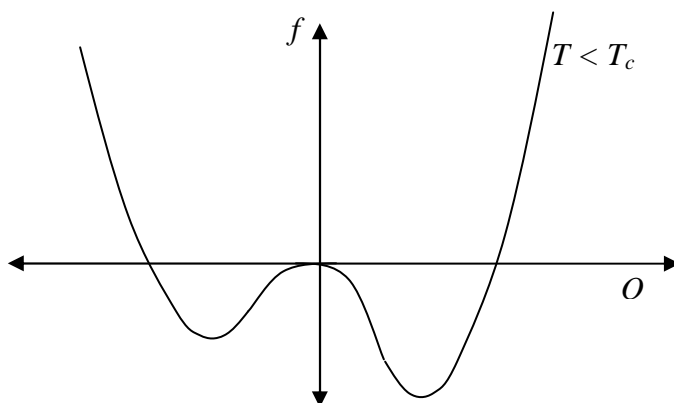
$$f = f_0 + A(T - T_c)O^2 + BO^4 - hO$$

ahol az egyszerűség kedvéért a rendparaméterhez konjugált, szimmetriasértő intenzív teret h -val jelöltük. Itt A -t és B -t állandónak tekintjük, noha természetesen az átalakulás szempontjából lényegtelen, gyenge hőmérséklet-függésük lehet. Tekintsük először a $h = 0$ esetet.



Az egyensúlyt a szabadenergia minimuma tünteti ki. A kritikus pont fölött egyetlen minimum van, ami megfelel a rendezetlen fázis szimmetrikus megoldásának. A kritikus pont alatt 3 stacionárius helye van a szabadenergia-függvénynek, ezek közül egy, a szimmetrikus instabil, a másik kettő stabil és szimmetria-sértő (mivel csak az egyik valósul meg).

Vizsgáljuk meg, hogy mi történik, ha bekapcsoljuk a szimmetria-sértő teret. $T > T_c$ -nél egyszerűen eltolódik a szabadenergia minimuma, annak megfelelően, hogy a külső tér hatására a rendparaméter nem nulla értéket vesz fel. $T < T_c$ -re az alábbi ábra szerint alakul a helyzet. A megoldás egyértelmű és tükrözi a tér szimmetria-sértő hatását, de látszik, hogy – legalább is nem túl nagy tér esetén – van egy másik minimum is, ami a metastabil állapotnak felel meg.



A Landau-szabadenergia alapján egyszerűen lehet számítani az egyes mennyiségek viselkedését a kritikus pont közelében. Először legyen $h = 0$. A rendparaméter egyensúlyi értékét differenciálással kapjuk meg:

$$\frac{\partial f}{\partial O} = 2A(T - T_c)O + 4BO^3 = 2O(A(T - T_c) + 2BO^2) = 0,$$

ahonnan $T > T_c$ -re adódik az $O = 0$ megoldás, $T < T_c$ -re pedig

$$O = \sqrt{\frac{A}{2B}(T_c - T)},$$

vagyis a rendparaméter gyökösen növekszik a kritikus pont alatt. A „szuszeptibilitás” számításához kis külső teret tekintünk és hanyagoljuk el a rendparaméter magasabb hatványát:

$$\frac{\partial f}{\partial O} = 2A(T - T_c)O - h = 0,$$

ahonnan

$$\frac{\chi_T}{N} = \left(\frac{\partial O}{\partial h} \right)_T = \frac{1}{2A} \frac{1}{(T - T_c)},$$

egyezésben a Curie-Weiss törvénnyel. Mivel a Landau-elmélet általában a fázisátalakulásokra vonatkozik, a szuszceptibilitást itt általános értelemben kell használni. Például a folyadék-gáz átalakuláskor a külső tér lényegében a kémiai potenciál, a szuszceptibilitásnak az izoterm kompresszibilitás felel meg. Ha a van der Waals elmélet alapján kiszámítjuk a kompresszibilitást, a Curie-Weiss törvénnyel analóg kifejezést kapunk.

Látjuk tehát, hogy a Weiss-féle átlagtér-elmélet, a van der Waals elmélet, ill. a Landau-elmélet nagyon hasonló eredményekhez vezet. Szokás ezeket az elméleteket (és a további hasonlókat) egységesen átlagtér elméleteknek nevezni, mert valóban közös vonásuk, hogy elhanyagolják a fluktuációkat. Ez explicit a Weiss-elméletben. A van der Waals elméletbe ott jön be, hogy csak az átlagos a, b paraméterekkel vettük figyelembe a párpotenciál hatását. A Landau elméletben nem is jelöltük, hogy valójában amikor a rendparaméter egyensúlyi értékét határozzuk meg, akkor várható értéket számítunk és pl. a mágnesezettség számításánál impliciten feltettük, hogy $\langle O \rangle^2 = \langle O^2 \rangle$. Ugyanakkor valamennyi átlagtér elméletben egységesen a kritikus pontban divergált a fluktuációkra jellemző szuszceptibilitás! Láttuk, hogy

$$\frac{\chi}{N} = \frac{\beta}{n} \int C_{oo}(r) d^3r = \beta \langle (\Delta O)^2 \rangle.$$

Ha tehát ez a mennyiség a kritikus pontban végtelenné válik, akkor az integrálnak divergálnia kell. A korrelációs függvényről feltehető, hogy nagy távolságban lecseng, hiszen ilyenkor függetlenné válnak a fluktuációk egymástól. A legegyszerűbb feltenni, hogy a korreláltság egy véges, hőmérséklettől (és a külső tértől) függő, ξ hosszúsággal jellemezhető tartományra jellemző, vagyis

$$C_{oo} \propto e^{-r/\xi(T)},$$

ahol ξ az ú.n. korrelációs hossz. Az integrál ξ minden véges értékére konvergens, vagyis ahhoz, hogy a kritikus pontban divergáljon, $h = 0$ -ra fenn kell állni, hogy

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \xi(T) = \infty,$$

vagyis egyre nagyobb kiterjedésű tartományok fluktuációi lesznek korreláltak. (Ahhoz, hogy a korrelációk még a kritikus pontban is lecsengjenek a fenti exponenciális alakot meg kell egy hatványfüggvénnyel szorozni.) A fázisátalakulások modern elmélete éppen ezt a divergáló karakterisztikus hosszúságot állítja a középpontba, aminek a segítségével szemléletes kép alakítható ki a kritikus pontbeli rendszer önhasonlóságáról. Az erre a képre épített elmélet segítségével meg lehetett a következőket magyarázni.

Az átlagtér-elméletek a termodinamikai mennyiségek viselkedésére hatványfüggvényeket adnak. Ez összhangban van az elméleti modellek egzakt és numerikus megoldásaival, valamint a kísérleti eredményekkel, azonban az exponensek számszerű értékei eltérnek az átlagtér-elmélet jóslataitól. Az átlagtér elméletek szuperuniverzalitást jósolnak: megfelelő „szótár” bevezetése után minden fázisátalakulás ugyanúgy leírható, sőt ez dimenziótól függetlenül érvényes. Láttuk, hogy a dimenzió szerepe nagyon fontos, akár a fázisátalakulás létét befolyásolhatja. A valóságban van univerzalitás, egymástól nagyon eltérő átalakulások (pl. erősen anizotróp mágnesek és a folyadék-gáz átalakulás) megfelelő exponensei megegyeznek. Azonban nincsen szuperuniverzalitás, hanem univerzalitási osztályok vannak,

amelyeken belül ez az egyezés igaz, de különböző univerzalitási osztályokhoz különböző exponens-csoportok eltérnek. A modern elmélet a tapasztalatokkal összhangban

- feltárta, hogy az univerzalitási osztályok, amelyek exponensek egy csoportjával jellemezhetők a dimenziótól és a rendparaméter szimmetriájától függenek;
- eljárást adott az exponensek kiszámítására.

Néhány exponens szokásos definíciója a következő ($\tau = (T - T_c)/T_c$, $h = 0$):

$$O \sim (-\tau)^\beta$$

$$\chi \sim |\tau|^{-\gamma}$$

$$\xi \sim |\tau|^{-\nu}$$

Az alábbi táblázat néhány exponens értékét foglalja össze:

	átlagtér	Ising d=2	Ising d=3	folyadék- gáz	anizotróp mágnes	izotróp mágnes	Heisenberg d=3
β	1/2	1/8	0.33	0.34	0.33	0.37	0.37
γ	1	7/4	1.24	1.27	1.27	1.4	1.4