

IV. IDEÁLIS GÁZOK

Ebben a fejezetben az előzőkben megalapozott elmélet legegyszerűbb alkalmazásait vizsgáljuk. Ideális gáznak a kölcsönhatásmentes részecskék rendszerét nevezzük. Különböző ideális gázokról beszélhetünk; mindenekelőtt a részecskék *statisztikája* szerint (fermionok, bozonok) és egy statisztikán belül is a tárgyalt részecskék *típusa* szerint, (pl. a bozonok között He^4 atomok $\varepsilon = p^2/2m$, ill. fotonok $\varepsilon = cp$ *egyrészecske spektrummal*). A különböző egyrészecskespektrumok jellegzetesen eltérő termodinamikai viselkedéshez vezetnek minden hőmérsékleten, míg az eltérő statisztika okozta különbségek elegendően magas hőmérsékleten és kis sűrűségnél eltűnnek; mind a Fermi–Dirac-, mind a Bose–Einstein-statisztika átmegy a Maxwell–Boltzmann-statisztikába.

IV.1. Bose-statisztika

Jelölje ε_r az r -edik *egyrészecske-állapot* energiáját, E_i a *teljes rendszer* i -edik állapotának energiáját, $n_r^{(i)}$ pedig az egész rendszer i -edik állapotában az r -edik egyrészecske *nívó betöltöttségét*. *Bozonokról* lévén szó, $n_r^{(i)}$ lehetséges értékei: $0, 1, 2, \dots$. Ekkor világos, hogy

$$E_i = \sum_r n_r^{(i)} \varepsilon_r. \quad (\text{IV.1})$$

A rendszer i -edik állapotában a részecskék száma:

$$N_i = \sum_r n_r^{(i)}. \quad (\text{IV.2})$$

Ha a kanonikus sokaságok módszerét alkalmazzuk, akkor a rendszernek csak valamilyen rögzített részecskeszámhoz tartozó állapotait vesszük figyelembe a $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$ állapotösszeg kiszámításánál, azaz ilyenkor $N_i = N$ minden i -re. Ekkor:

$$Z = \sum'_{n_1, n_2, \dots, n_k, \dots} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + \dots + n_k \varepsilon_k + \dots)},$$

ahol a \sum' jel azt fejezi ki, hogy összegeznünk kell a $\sum_k n_k = N$ feltételt kielégítő nem negatív n_k egészszámokra. Ez a megszorítás a szumma kiszámítását valamelyest megnehezíti. A számolás a nyeregpontmódszer segítségével végezhető el. Célszerűbb ezért

a nagykanonikus sokaságok módszeréhez fordulni, ahol ilyen természetű megszorítás nem lép fel.

A nagykanonikus állapotösszeg:

$$\mathcal{Z} = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)},$$

ahol $\beta = 1/k_B T$, μ a kémiai potenciál, E_i -t és N_i -t (IV.1-2) adja. \mathcal{Z} számítása triviális: (IV.1-2)-t a kitevőbe beírva:

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots) - \alpha(n_1 + n_2 + \dots)}.$$

Itt bevezettük az $\alpha = -\beta\mu$ jelölést. Minthogy az n_k számok most egymástól függetlenül futnak 0-tól ∞ -ig, azért a szumma így írható:

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-(\beta\varepsilon_1 + \alpha)n_1} \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-(\beta\varepsilon_2 + \alpha)n_2} \dots$$

Az itt fellépő geometriai sorok összegét beírva:

$$\mathcal{Z} = \prod_r \left(1 - e^{-(\beta\varepsilon_r + \alpha)}\right)^{-1}.$$

Szükségünk lesz \mathcal{Z} logaritmusára:

$$\ln \mathcal{Z} = - \sum_r \ln \left(1 - e^{-(\beta\varepsilon_r + \alpha)}\right). \quad (\text{IV.3})$$

Könnyen belátható, hogy az s -edik nívón a részecskék átlagos száma,

$$\bar{n}_s \equiv \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_i n_s^{(i)} e^{-\beta(E_i - \mu N_i)},$$

ln \mathcal{Z} -ből a következőképpen kapható meg:

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \varepsilon_s}. \quad (\text{IV.4})$$

(IV.3) deriválásával kapjuk:

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_s + \alpha} - 1} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_s - \mu)/k_B T} - 1}. \quad (\text{IV.5})$$

\bar{n}_s definíció szerint pozitív mennyiség, vegyük észre, hogy ez megszorítást ad μ -re: $\varepsilon_s - \mu > 0$ minden s -re fenn kell álljon. A rendszer átlagos energiáját és az átlagos részecskeszámot n_s segítségével így írhatjuk:

$$\bar{E} = \sum_s \bar{n}_s \varepsilon_s, \quad (\text{IV.6})$$

$$\bar{N} = \sum_s \bar{n}_s. \quad (\text{IV.7})$$

Ne feledjük el, hogy nagykanonikus sokaságra átlagoltunk, azaz rendszerünk termodinamikai egyensúlyban van egy rögzített T hőmérsékletű és μ kémiai potenciálú hőtartállyal, amellyel energiát és részecskéket cserél, (IV.6) és (IV.7) tehát az átlagos energiát és részecskeszámot adja a hőtartály által megszabott T és μ függvényében. Ha e pont elején nem kerültük volna meg a kanonikus állapotösszeg kiszámításánál felmerülő matematikai nehézséget és a kanonikus sokaságok módszerét alkalmaztuk volna, a számolás során akkor is fellépett volna egy, a μ -nek megfelelő ismeretlen paraméter, és ezt éppen egy (IV.7)-tel azonos típusú egyenlet rögzítette volna, természetesen baloldalon az \bar{N} nagykanonikus átlagrészecskeszám helyett a kanonikus sokaság rögzített N részecskeszámával (ezek minden gyakorlati szempontból azonosnak vehetők). Mikrokanonikus sokaságban E -t és N -t is rögzítenénk, (IV.6–7) ekkor a számolás során belépő ismeretlen β és μ paraméterek megadására szolgálna. A három eredmény ekvivalens.

IV.2. Fermi-statisztika

Jelöléseink legyenek azonosak az előző pontéival. A különbséget a bozonokhoz képest az adja, hogy a Pauli-elv miatt az $n_r^{(i)}$ számok értékkészlete csak a 0 és 1 számokból áll (*fermionok* nem tölthetnek be egy állapotot többszörösen).

A nagykanonikus állapotösszeg számítása most talán még egyszerűbb, mint előbb:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{n_1, n_2, \dots = 0, 1} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots) - \alpha(n_1 + n_2 + \dots)} \\ &= \sum_{n_1=0}^1 e^{-(\beta \varepsilon_1 + \alpha)n_1} \sum_{n_2=0}^1 e^{-(\beta \varepsilon_2 + \alpha)n_2} \dots = \prod_r \left(1 + e^{-(\beta \varepsilon_r + \alpha)} \right), \end{aligned}$$

$$\ln \mathcal{Z} = \sum_r \ln \left(1 + e^{-(\beta \varepsilon_r + \alpha)} \right). \quad (\text{IV.8})$$

Ugyanúgy mint előbb:

$$\bar{n}_s = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial \varepsilon_s},$$

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)} + 1} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_s - \mu)/k_B T} + 1}. \quad (\text{IV.9})$$

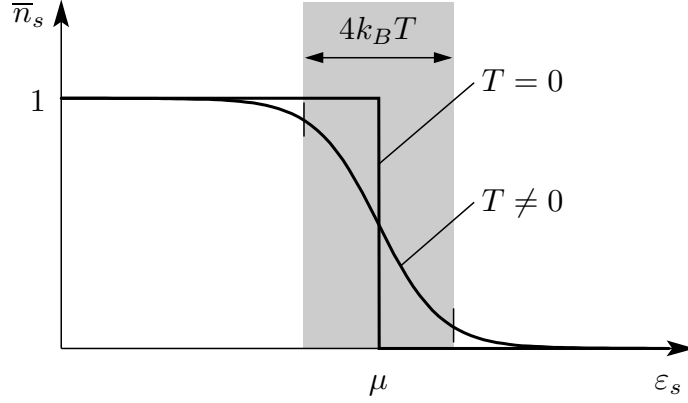
Látjuk, hogy az előző esettel ellentétben itt μ tetszőleges valós értéke mellett $1 \geq \bar{n}_s > 0$. Az átlagos energiát és részecskeszámot ugyanúgy fejezhetjük ki itt is, mint a bozonok esetében (l. (IV.6–7)).

Vizsgáljuk a (IV.9)-ben adott kifejezést a $T \rightarrow 0$ limeszben. Az egyrészecske-energiák $\varepsilon = p^2/2m$ alakba írhatók, ahol p az impulzus, melynek lehetséges értékeit a gázt tartalmazó térfogat szabja meg. Ha a térfogat nagy, akkor p spektruma kvázi-folytonos.

Ha most $\varepsilon \neq \mu$, akkor $T \rightarrow 0$ esetén

$$\bar{n}_s \rightarrow \begin{cases} 1, & \text{ha } \varepsilon < \mu; \\ 0, & \text{ha } \varepsilon > \mu. \end{cases}$$

Látjuk tehát, hogy zérus hőmérsékleten a fermionok a legalacsonyabb energiájú állapotokat egyesével töltik be (a spint itt nem vettük figyelembe, figyelembevételével egy $(2s + 1)$ szorzót jelentene $\hbar s$ spinű részecskék esetében), egészen addig, amíg az alulról kezdve betöltött állapotok száma el nem éri a rendszer részecskéinek számát. Azt az energia értéket, ahol ez bekövetkezik, Fermi-energiának (ε_F), a megfelelő impulzust Fermi-impulzusnak (p_F) nevezzük. $\varepsilon > \varepsilon_F$ esetén a betöltési szám azonosan zérus, azaz a Fermi-energia éppen megegyezik a kémiai potenciállal, ha $T = 0$. Véges, de zérushoz még elég közeli hőmérsékleten az \bar{n}_s eloszlásfüggvény folytonos, de az a tartomány, amelyen belül 1-hez közeli értékekről 0-hoz közeli értékekre esik le, igen szűk, szélessége arányos $k_B T$ -vel. Képletesen azt mondhatjuk, hogy a “Fermi-tenger csak a felszínén párolog”, ha a hőmérséklet nem túl magas, és ezen azt értjük, hogy a hőmérsékleti gerjesztés kezdetben csak a Fermi-eloszlás nagyenergiás éle körüli részecskéket képes magasabb energiájú állapotba emelni, az alacsony energiájú állapotok gyakorlatilag érintetlenek maradnak. (Ezt az eredményt a Pauli-elv segítségével könnyen interpretálhatjuk: a Fermi-tenger mélyén elhelyezkedő részecskével $k_B T$ nagyságrendű energiát közölve energiája még mindig nem lesz elegendő ahhoz, hogy a Fermi-nívó fölé, azaz betöltetlen állapotba kerülhessen. Betöltött állapotba viszont nem mehet át, ezt a Pauli-elv tiltja. Innen nyilvánvaló, hogy a hőmérsékleti gerjesztés az eloszlásfüggvényt csak az ε_F körüli $\sim k_B T$ szélességű tartományon változtatja meg lényegesen. Az a hőmérséklet, ahol az eloszlásfüggvény döntően megváltozik a $T = 0$ esethez képest, nyilvánvalóan a $k_B T_F = \varepsilon_F$ relációval jellemezhető nagyságrendileg, T_F neve Fermi-hőmérséklet.



IV.3. Kvantumstatisztikák klasszikus határesetete

Az előző két pontban láttuk, hogy a részecskék megkülönböztethetlenségét kifejező Pauli-elv hogyan vezet a Bose-, ill. Fermi-eloszlásfüggvények (IV.5) és (IV.9) alatti kifejezésére. Most azokat a körülményeket akarjuk megvizsgálni, melyek között e formulák a Maxwell–Boltzmann-eloszlásfüggvény

$$\bar{n}_r = \frac{N}{\zeta} e^{-\beta \epsilon_r}, \quad \zeta = \sum_s e^{-\beta \epsilon_s},$$

kifejezésébe mennek át, azaz meg kell határozni, hogy milyen viszonyok között nem jelent a részecskék megkülönböztethetlensége lényeges megszorítást.

A részecskék kvantummechanikai “elvi megkülönböztethetlensége” többet jelent a részecskék teljes egyformaságának feltevésénél, ez utóbbit ugyanis a klasszikus statisztikában is feltesszük. A különbség abban áll, hogy míg a klasszikus felfogás szerint egy sokrészecskés rendszer egyes elemeinek kezdeti koordinátái és impulzusai, legalábbis elvileg, egyidejűleg tetszőleges pontossággal megmérhetők, és a részecskék további mozgásuk során követhetőek, addig a kvantummechanika felismeri e mérések elvi korlátozottságát. A klasszikus részecskék teljes egyformaságuk dacára is rendelkeznek bizonyos individualitással, kezdeti adataik segítségével önmagukkal azonosíthatók, ezzel szemben a kvantummechanikai objektumok ilyen azonosítását a határozatlansági reláció megtiltja. Nyilvánvaló ezek után, hogy ha a részecskék helymeghatározásának Δq hibája a részecskék átlagos távolságánál, R -nél sokkal kisebb, és ugyanakkor impulzuszuk Δp hibája is sokkal kisebb \bar{p} átlagos impulzusuknál, akkor a részecskék viszonylagosan megkülönböztethetőek, így a klasszikus statisztika eredményei is jó közelítéssel érvényesek. Mivel $\Delta q \Delta p \geq \hbar/2$, azért $\Delta q \ll R$ és $\Delta p \ll \bar{p}$ egyidejűleg csak úgy állhat fenn, ha $R\bar{p} \gg \hbar$. Definiáljuk a részecskék termikus hullámhosszát mint T hőmérsékleten az átlagos impulzusú részecske de Broglie-hullámhosszát: $\lambda = \hbar/\bar{p}$. Ekkor a klasszikus közelítés feltétele $\lambda \ll R$. A részecskék átlagos távolsága $R \sim \rho^{-1/3}$ nagyságrendű, ahol ρ a részecskesűrűség. Ha a klasszikus tartományban vagyunk, \bar{p} -t is könnyen megadhatjuk, az ekvipartíció tétele szerint: $\bar{p}^2/2m \sim k_B T$, innen $\bar{p} \sim (2mk_B T)^{1/2}$. Ekkor az $R \gg \lambda$ feltétel így írható:

$$\rho^{-1/3} \sqrt{2mk_B T} \gg \hbar,$$

azaz a rendszernek vagy elegendően *ritkának*, vagy elég *magas hőmérsékletűnek* kell lennie ahhoz, hogy a klasszikus statisztika alapfeltevései közelítőleg teljesüljenek.

Lássunk egy numerikus példát: szobahőmérsékletű ($T \sim 300$ K) és 10^6 Pa nyomású He gáz sűrűsége az ideális gázegyenletet alkalmazva $2.5 \cdot 10^{19}$ cm $^{-3}$, tehát az átlagos részecsketávolság $R \approx 34$ Å. A részecskék tömege $m = 7 \cdot 10^{-24}$ g, ezek szerint $\lambda = 0.6$ Å. $R \gg \lambda$ elég jól teljesül, tehát a He gáz a mondott körülmények között jó közelítésben klasszikusnak tekinthető. Ugyanezt egyáltalán nem mondhatjuk el viszont egy szobahőmérsékletű fém valenciaelektronjaira, melyeknek átlagos távolsága ~ 1 Å nagyságrendű, viszont termikus hullámhosszuk kis tömegük miatt sokkal hosszabb, mint az előző példában, ezért az egyenlőtlenség itt éppen a fordított irányban áll fenn: $R \ll \lambda$. Az elektronok tehát a klasszikustól teljesen eltérő módon fognak viselkedni közönséges hőmérsékleteken.

Lássuk, milyen megszorítást ad a klasszikus közelítés $\lambda \ll R$ feltétele a kémiai potenciálra:

$$N = \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} n_{\mathbf{k}} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{d^3\mathbf{p}}{e^{\beta p^2/2m + \alpha} \pm 1},$$

ahol $\hbar\mathbf{k} = \mathbf{p}$ és $\alpha = -\beta\mu$.

$$\frac{N}{V} = \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{e^{\beta p^2/2m + \alpha} \pm 1} = \frac{2\pi}{h^3} (2mk_B T)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^{x + \alpha} \pm 1}.$$

(Itt a $\beta p^2/2m = x$ helyettesítést alkalmaztuk.)

$$\lambda = \frac{h}{(2mk_B T)^{1/2}}$$

és $N/V = R^{-3}$ bevezetésével ez az egyenlet így írható:

$$\left(\frac{\lambda}{R}\right)^3 = 2\pi\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) F^{(\pm)}\left(\frac{3}{2}, \alpha\right),$$

ahol $F^{(\pm)}$ a Függelékben részletesen tárgyalt Fermi-, illetve Bose-integrál. A klasszikus közelítés alkalmazhatóságának feltétele ekkor így írható: $F^{(\pm)}\left(\frac{3}{2}, \alpha\right) \ll 1$, ami csak akkor teljesül, ha $\alpha \gg 1$, azaz $-\beta\mu \gg 1$. De ekkor az $n = (e^{\beta\varepsilon + \alpha} \pm 1)^{-1}$ kifejezésben az exponenciális mellett az 1 minden ε -ra elhanyagolható, és az eloszlásfüggvény éppen átmege a Maxwell–Boltzmann-eloszlásba:

$$\bar{n}_r = e^{-\alpha} e^{-\beta\varepsilon_r}, \quad e^{-\alpha} = \frac{N}{\zeta}, \quad \zeta = \sum_r e^{-\beta\varepsilon_r},$$

ahol ζ az egyrészecske állapotösszeg. Innen:

$$\alpha = \ln \frac{\zeta}{N}, \quad \mu = -k_B T \ln \frac{\zeta}{N}. \quad (\text{IV.10})$$

IV.4. Az entrópiakonstans meghatározása. A Gibbs-paradoxon

Beláttuk, hogy a kvantumstatisztikák meghatározott feltételek között korrespondenciaszerűen átmennek a klasszikus statisztikába. Most azt fogjuk megmutatni, hogy a klasszikus határesetnek a kvantumstatisztikus fizikából való származtatása lényegesen új tanulsággal is szolgál.

A termodinamika az entrópiát csak egy tetszőleges additív állandó erejéig definiálja. A Boltzmann-statisztikában ez az állandó nem határozható meg, mert tartalmazza az állapotok leszámolásánál használt fáziscella térfogatát, és ez a klasszikus statisztikában határozatlan marad. A kvantumstatisztikában ilyen határozatlanság nincs, kereshetjük tehát az entrópiakonstans értékét.

Az entrópia:

$$S = k_B(\ln \mathcal{Z} + \beta E + \alpha N).$$

Itt $\ln \mathcal{Z} = \pm \sum_r \ln(1 \pm e^{-\alpha - \beta \varepsilon_r})$, ami a klasszikus határesetben ($e^{-\alpha} \ll 1$) tart a közös $\sum_r e^{-\alpha - \beta \varepsilon_r} = N$ limeszhez. Tehát $S = k_B(\alpha + 1)N + E/T$, de $E = \sum_r \bar{n}_r \varepsilon_r = \frac{3}{2} N k_B T$ a klasszikus limeszben, így:

$$S = k_B N \left(\alpha + \frac{5}{2} \right). \quad (\text{IV.11})$$

Itt, (IV.10) alapján,

$$\alpha = -\beta \mu = \ln \frac{\zeta}{N},$$

$$\zeta = \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon = V \left(\frac{2m\pi k_B T}{h^2} \right)^{3/2}.$$

Innen α -t kiszámítva és (IV.11)-be téve kapjuk az entrópia kifejezését:

$$S = k_B N \left(\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + s \right), \quad (\text{IV.12})$$

$$s = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) + \frac{5}{2}.$$

Ezzel az entrópia állandóját meghatároztuk. Tartalmazza a Planck-állandót, ami érthetővé teszi, hogy a klasszikus elmélet keretei között nem volt megkapható.

A (IV.12) formulával kapcsolatban fontos szem előtt tartani, hogy ezt a klasszikus határesetben kaptuk, tehát nem szabad a $T \rightarrow 0$ limeszt végrehajtani (IV.12)-ben.

Egy másik megjegyzés: akár (IV.11)-et, akár (IV.12)-t tekintve azonnal látható, hogy az entrópia extenzív termodinamikai mennyiség, a térfogatnak és részecskeszám-nak homogén elsőrendű függvénye.

A következőkben azt akarjuk megmutatni, hogy a klasszikus határesetnek a kvantumstatisztikából való származtatása lehetővé teszi a klasszikus statisztikus fizika egy alapvető belső ellentmondásának feloldását is. Ez a belső ellentmondás a Gibbs-paradoxon, melyet röviden így fogalmazhatunk meg: ha feltesszük, hogy a részecskék megkülönböztethetők, akkor az entrópia nem lesz extenzív termodinamikai mennyiség, ellentétben a termodinamika feltevéseivel.

Hogy ezt belássuk, induljunk most ki közvetlenül a klasszikus statisztikából és számoljuk ki az ideális gáz entrópiáját. Első lépésként határozzuk meg az N részecskéből álló ideális Boltzmann-gáz kanonikus állapotösszegét (Maxwell–Boltzmann-statisztikában ui. ezt a legkönnyebb kiszámolni):

$$Z_{MB} = \sum_i e^{-\beta E_i},$$

ahol $E_i = n_1^{(i)} \varepsilon_1 + n_2^{(i)} \varepsilon_2 + \dots$, és az $n^{(i)}$ számok most minden i -re eleget tesznek az $N = \sum_r n_r$ megszorításnak.

$$Z_{MB} = \sum'_{n_1, n_2, \dots} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)}. \quad (\text{IV.13})$$

(A \sum jel fölötti vonás a fenti megszorításra utal.)

(IV.13)-ban az exponenciális előtt álló faktor juttatja kifejezésre azt, hogy most a különböző energiájú fáziscellákban lévő részecskéket megkülönböztethetőknek tekintettük, így a két különböző energiájú részecske felcserélésével kapott állapotokat is megkülönböztettük, míg az egyugyanazon cellában található részecskék cseréjével kapott állapotokat nem különböztettük meg. Világos, hogy rögzített $\{n_r\}$ sorozat esetén ekkor a megkülönböztetett állapotok száma éppen $N!/n_1! n_2! \dots$. A (IV.13)-ban álló összeg a polinomiális tétel alkalmazásával azonnal kiértékelhető:

$$\begin{aligned} Z_{MB} &= \sum' \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} (e^{-\beta \varepsilon_1})^{n_1} (e^{-\beta \varepsilon_2})^{n_2} \dots \\ &= (e^{-\beta \varepsilon_1} + e^{-\beta \varepsilon_2} + \dots)^N = \left(\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \right)^N \equiv \zeta^N, \end{aligned} \quad (\text{IV.14})$$

ahol ζ a korábban már szerepelt egyrészecske állapotösszeg. Eredményünk mutatja, hogy a statisztikai sokaság elemeinek most az egyes részecskék tekinthetők.

$$\ln Z_{MB} = N \ln \zeta = N\alpha + N \ln N,$$

mivel $\alpha = \ln(\zeta/N)$. Az entrópiára ekkor azt kapjuk:

$$S_{MB} = k_B \ln Z_{MB} + \frac{E}{T}.$$

Az ekvipartíció tétele szerint $E = \frac{3}{2}Nk_B T$, ezt a fenti egyenletbe írva:

$$S_{MB} = k_B N \left(\alpha + \frac{5}{2} \right) + k_B (N \ln N - N).$$

(IV.11)-ben az entrópia kifejezésére S_{MB} első tagját kaptuk a kvantumstatisztika klasszikus határesetében:

$$S_{MB} = S + k_B (N \ln N - N) = S + k_B \ln N! \quad (\text{IV.15})$$

(a második egyenlőség a Stirling-formula alkalmazásával kapható). (IV.15) tartalmazza a paradox eredményt: S_{MB} nem extenzív, hiszen S extenzív, de $\ln N!$ nem. S_{MB} -nek ez a tulajdonsága azt mutatja, hogy a (IV.15) kifejezés elvileg alapvetően hibás, még akkor is, ha a képlet rögzített részecskeszám mellett a helyes (IV.11) kifejezéssel azonos termodinamikai konzekvenciára vezet, mivel ekkor S és S_{MB} minden deriváltja azonos.

Az entrópiára kapott hibás eredmény oka nyilván az, hogy már Z_{MB} kifejezését is hibásan adtuk meg. Lássuk milyen volna a kanonikus állapotösszeg helyes kifejezése. Legegyszerűbben most az $S = E/T + k_B \ln Z$ összefüggés és (IV.11) alkalmazásával kaphatjuk:

$$\ln Z = N(\alpha + 1),$$

$$Z = e^{N(\alpha+1)} = e^N (e^\alpha)^N = e^N \left(\frac{\zeta}{N} \right)^N = \frac{e^N}{N^N} \zeta^N = \frac{e^N}{N^N} Z_{MB} = \frac{Z_{MB}}{N!},$$

ahol ismét felhasználtuk a Stirling-formulát. A helyes állapotösszeg tehát Z_{MB} -ből $N!$ -sal való osztás után áll elő. Gibbs, miután a fent részletezett paradoxont felismerte, a statisztikus mechanikába megmagyarázhatatlan empirikus szabályként vezette be azt az utasítást, hogy a termodinamikai mennyiségek helyes addíciós tulajdonságainak biztosítására az állapotösszeget $N!$ -sal kell osztani. Világosan látható, hogy ez az $N!$ szorzó éppen a részecskék megkülönböztethetőségének feltevésével került be képleteinkbe, hiszen, ha a részecskéket megkülönböztethetetleneknek gondoltuk volna, akkor a (IV.13)-ban szereplő $N!/n_1!n_2! \dots$ faktor helyett 1-et kellett volna írunk. Mármint a klasszikus limeszben a részecskék az egyes fáziscellákban olyan ritkán oszlanak el, hogy az n_i számok legtöbb esetben vagy 0-val, vagy 1-el egyenlők (pontosabban: a klasszikus esetben Z_{MB} -hez a szummának csak az $n_i = 0, 1$ -nek megfelelő tagjai adnak lényeges járulékot), így $n_i! = 1$ feltevésével nem okozunk jelentős hibát, és a részecskék megkülönböztetése, ill. megnekülönböztetése esetén kapott eredmény valóban csak az $N!$ szorzó fellépésében, ill. elmaradásában jelentkezik. A tanulság nyilvánvaló: csak akkor kapunk az entrópiára olyan kifejezést, mely a részecskeszámnak homogén elsőrendű függvénye, azaz extenzív, ha a részecskéket megkülönböztethetetleneknek tekintjük. A Gibbs-paradoxonnak a klasszikus statisztikában való fellépése korai utalás volt annak elégtelenségére.

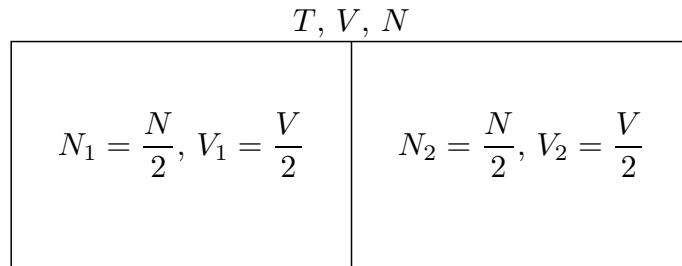
E paragrafus befejezéseképpen azt akarjuk megmutatni, milyen paradox eredményeket kapnánk, ha az entrópia nem volna extenzív mennyiség. (IV.15)-be S (IV.12) képletét behelyettesítve kapjuk:

$$S_{MB} = Nk_B \left(\ln V + \frac{3}{2} \ln T + s' \right), \quad (\text{IV.16})$$

ahol most:

$$s' = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk_B}{h^2} \right) + \frac{3}{2}.$$

(s' értéke az alábbi megfontolásokban semmi szerepet nem játszik.) Alkalmazzuk most S_{MB} -nek ezt a helytelen kifejezését az alábbi elrendezésre: Képzeljünk el egy V térfogatú, N részecskét tartalmazó tartályt, amelyben a gáz termodinamikai egyensúlyban van, a rendszer hőmérséklete T . A tartályt egy becsúsztható fallal két egyenlő térfogatú részre lehet osztani:



A fal becsúsztatása előtt a rendszer entrópiája (IV.16) szerint:

$$S_{MB} = Nk_B \left(\ln V + \frac{3}{2} \ln T \right) + Nk_B s'$$

volna. A fal berakása nyilván reverzibilis folyamat, a falat kihúzva az eredeti állapot visszaáll. Mégis, ha a két részrendszer entrópiáját a fenti formula szerint számítjuk, N helyett $N_1 = N_2 = N/2$ -t és V helyett $V_1 = V_2 = V/2$ -t írva, akkor azt kapjuk, hogy a két részrendszer entrópiájának összege kisebb, mint a fal bedugása előtt volt:

$$S_{MB} - \left(S_{MB}^{(1)} + S_{MB}^{(2)} \right) = Nk_B \ln 2 = k_B \ln 2^N. \quad (\text{IV.17})$$

Ha a falat ismét kihúzzuk, az entrópia értéke nő, és az eredeti értéket veszi föl. Eredményünk nyilván képtelenség, a teljes entrópiának az adott esetben végig állandónak kellett volna lennie. Gondoljuk meg azonban, hogy ha olyan kezdőállapotból indulunk volna ki, melyben a fal kettéosztja a tartályt, a két oldalon azonos a hőmérséklet és azonos $N/2$ számú, de különböző típusú részecskék vannak, akkor a fal kihúzásakor a (IV.17)-tel adott entrópiánövekedésnek igenis volna értelme, hiszen ez a folyamat irreverzibilis volna, a kétfajta gáz, összekeveredése után, a fal ismételt bedugására már nem válna szét. (IV.17) éppen ezt a keveredési entrópiát adná meg. (Vegyük

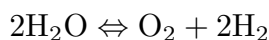
észre, N részecskét a két résztér fogatban éppen 2^N -féleképpen oszthatunk el, ennek felel meg a $k_B \ln 2^N$ entrópiánövekedés.) A paradox (IV.17) eredményünk oka tehát ismét a részecskék megkülönböztetése volt.

A keverési entrópiával kapcsolatban még egy érdekes észrevételt tehetünk. Gondoljuk el megint az előbbi elrendezést bedugott válaszfalal és a két oldalon két fajta, de azonos hőmérsékletű gázzal. A klasszikus fizikában semmi okunk nem volna annak feltételezésére, hogy a két gáz részecskéi nem rendelkezhetnek akár tetszőlegesen közeleli tulajdonságokkal. (Képzeljünk el pl. azonos típusú részecskéket különböző belső állapotokban. A részecskék belső állapotainak kvantáltságáról a klasszikus fizika mit sem tud.)

Végezzük el most a következő gondolat kísérlet-sorozatot: Rögzítsük a baloldali féltér fogatban lévő gáz minőségét, míg a jobboldalra kerülő gáz minőségét az egyes kísérletekben fokozatosan közelítsük a baloldali gázéhoz. Mindaddig, amíg a két gáz tulajdonságai akárcsak tetszőlegesen kis mértékben is eltérnek, a válaszfal kihúzása-kor a keverési entrópiának fel kell lépnie. Mikor a két oldalra kerülő gáz azonosává válik, a fal kihúzása nem eredményezhet többé entrópia növekedést. A klasszikus részecskének tehát lehet olyan folytonosan változó belső paramétere, melytől a keverési entrópia ilyen szingulárisan függ. Gondolat kísérletünk eredménye rendkívüli mértékben valószínűtlen. A kvantummechanika felismeri a részecskék belső állapotainak kvantáltságát. Két részecske vagy teljesen azonos, vagy meghatározott véges mértékben különbözik egymástól, a különböző belső állapotokat diszkrétén változó paraméterek jellemzik, így nem meglepő, hogy egy diszkrétén változó paraméternek megfelelően az entrópia is diszkrét módon változik. Itt ismét arra látunk példát, hogy a részecskék kvantummechanikai tulajdonságai a makroszkopikus rendszerek termodinamikai viselkedésében klasszikus körülmények között is megnyilvánulnak.

IV.5. A tömeghatás törvénye

A kémiai egyensúly törvényeit vizsgáljuk. Valamilyen mértékben minden kémiai reakció megfordítható, most azt keressük, hogy a külső körülmények hogyan befolyásolják a reagáló komponensek egyensúlyi koncentrációját. A sztöchiometria törvényei szerint a koncentrációváltozások úgy aránylanak egymáshoz, mint a kis egész számok. Például a



reakcióban egy molekula oxigén és két molekula hidrogén keletkezéséhez két molekula víz eltűnése szükséges, a koncentráció változások aránya tehát:

$$dN_{\text{H}_2\text{O}} : dN_{\text{O}_2} : dN_{\text{H}_2} = -2 : 1 : 2.$$

Általában:

$$dN_1 : dN_2 : dN_3 : \dots = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \dots .$$

A ν_i számok a statisztikus fizika szempontjából adottnak tekintendők. A fenti arányosság még így is kifejezhető: $dN_i = \nu_i d\tilde{N}$, ahol $d\tilde{N}$ valamennyi komponensre azonos.

Legyen a rendszer adott hőmérsékleten és nyomáson. Ez kézenfekvővé teszi a $T - p$ sokaság használatát. A megfelelő termodinamikai potenciál:

$$G(T, p, N_i) = \sum_i \mu_i N_i.$$

Az egyensúly feltétele G minimuma:

$$dG = \sum_i \mu_i dN_i = \sum_i \mu_i \nu_i d\tilde{N} = 0,$$

azaz:

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0. \quad (\text{IV.18})$$

Ha a reakció ideális gáznak tekinthető komponensek között játszódik le, és a körülmények megengedik a klasszikus közelítés alkalmazását, akkor a (IV.18) egyensúlyi feltétel explicite felírható, ugyanis ekkor

$$\mu_i = -k_B T \ln \frac{\zeta_i}{N_i}, \quad \zeta_i = \sum_s e^{-\beta \varepsilon_s^{(i)}},$$

behelyettesítésével kapjuk:

$$\sum_i \mu_i \nu_i = -k_B T \sum_i \nu_i \ln \frac{\zeta_i}{N_i} = 0,$$

azaz

$$\prod_i \left(\frac{\zeta_i}{N_i} \right)^{\nu_i} = 1.$$

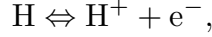
Ezt még így írhatjuk:

$$\prod_i N_i^{\nu_i} = \prod_i \zeta_i^{\nu_i} \equiv K(T, p). \quad (\text{IV.19})$$

Adott T és p esetén K rögzített érték, ekkor egyenletünk pl. azt mutatja, hogy egy megfordítható kémiai reakció úgy tolható el a keletkező termékek javára, hogy a kiindulási komponensek koncentrációját emeljük, vagy a keletkező komponensek koncentrációját csökkentjük valamilyen módon.

Láthatóan K számítása kvantummechanikai probléma, hiszen szükséges hozzá a ζ_i egyrészecske állapotösszegek ismerete. Itt ismét azt látjuk, hogy a kvantummechanika ismerete a statisztikus fizika klasszikus határesetében is nélkülözhetetlen.

Példaként dolgozzuk ki a hidrogén gáz ionizációjának problémáját. A lényeges reakció most



ugyanis olyan hőmérsékleteken, ahol az ionizáció már nagy valószínűséggel végbemegy, a H_2 molekulák túlnyomó része már disszociált állapotban kell legyen, lévén a disszociációs energia az ionizációs energiának kb. 1/3-a. (Ez a különbség már elég jelentős, tekintettel arra, hogy a ζ állapotösszegek az energiáktól exponenciálisan függenek.)

Az adott reakcióra a ν_i kitevők:

$$\nu_{\text{H}} = 1, \quad \nu_{\text{H}^+} = -1, \quad \nu_{\text{e}^-} = -1.$$

N_{\pm} -szal, ill. ζ_{\pm} -szal jelölve ekkor a proton és az elektron koncentrációját, ill. állapotösszegét, írhatjuk:

$$\frac{N_+ N_-}{N_{\text{H}}} = \frac{\zeta_+ \zeta_-}{\zeta_{\text{H}}}.$$

Mivel a hőmérséklet elég magas, használhatjuk a klasszikus kifejezést ζ számításánál:

$$\zeta_- = 2 \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}.$$

(Az extra 2-es faktor az elektron két lehetséges spinbeállítását veszi figyelembe.) A protonra vonatkozó állapotösszeg ugyanez a kifejezés, csak az elektron tömege helyett kell a protonét beírunk:

$$\zeta_+ = 2 \frac{V}{h^3} (2\pi M k_B T)^{3/2}.$$

ζ_{H} számítása van még hátra. Itt az atom tömegközépponti mozgását szeparálhatjuk, az ennek megfelelő állapotösszeg azonos ζ_+ -szal, ha a hidrogénatom és a proton csekély tömegkülönbségétől eltekintünk. A tömegközépponti mozgáshoz tartozó állapotösszeget a H atom belső szabadsági fokainak (gerjesztett állapotainak) megfelelő állapotösszeggel szorozva kapjuk a teljes ζ_{H} -t. A gerjesztett állapotokhoz tartozó állapotösszeg:

$$e^{\beta\varepsilon_0} + 4e^{\beta\varepsilon_0/4} + \dots, \quad \varepsilon_0 = \frac{e^2}{2a_0} = 13.6 \text{ eV},$$

itt a_0 a Bohr-sugár. Az alapállapot és az első gerjesztett nívó energiája közti 4-es faktor miatt az első nívó gerjesztésének valószínűsége még 10000 K-on is nagyon csekély, így a fenti sorban az első tag kivételével valamennyit elhagyhatjuk ($e^{\beta\varepsilon_0/4} \ll e^{\beta\varepsilon_0}$). Amit még figyelembe kell vennünk: a spin most négyféleképpen állhat be (a protoné és az elektroné egymástól függetlenül két-kétféleképpen).

Végeredményben:

$$\zeta_{\text{H}} = 4 \frac{V}{h^3} (2\pi M k_B T)^{3/2} e^{\beta\varepsilon_0}.$$

Ezzel mindent kiszámítottunk, ami az egyensúlyi koncentrációk meghatározásához szükséges. Tekintsük azt az esetet, melyben a gáz még csak gyengén ionizált, azaz

az összes (ionizált és ionizálatlan) hidrogénatomok száma, N_0 még közel azonos az ionizáció után maradt H atomok N_H számával.

Bevezetve a $\xi = N_+/N_0 = N_-/N_0$ jelölést, $N_H = N_0(1 - \xi) \approx N_0$. Ekkor végeredményünk:

$$\xi^2 = \frac{V}{N_0} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon_0/k_B T}.$$

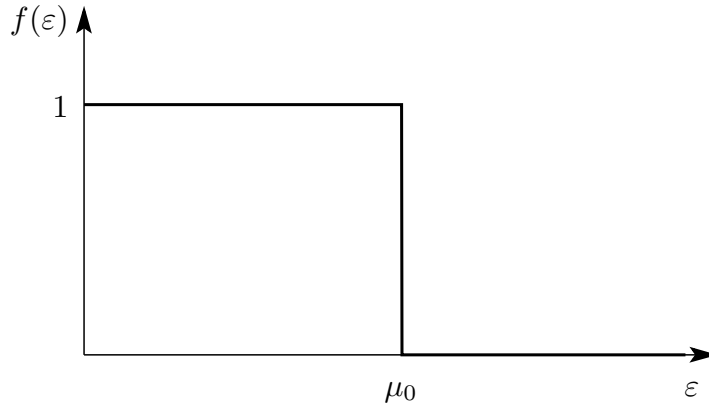
Láthatóan, ξ kvantummechanikai paramétereket (h, ε_0) tartalmazó kifejezés.

IV.6. Fermi-gáz

Az előzőkben meghatároztuk a Fermi gáz eloszlásfüggvényét:

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)} + 1} \equiv f(\varepsilon_s),$$

és beláttuk, hogy a $\beta \rightarrow \infty$ ($T \rightarrow 0$) limeszben ez átmegy egy lépcsősfüggvénybe:



A részecskék impulzustérben egy p_F sugarú gömböt töltenek be, $p_F^2/2m = \varepsilon_F = \mu_0$. μ_0 értékét a következő feltételből határozhatjuk meg:

$$N = 2 \sum_{\mathbf{k}} n_k = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty n_k k^2 dk,$$

ahol $n_k = 1$, ha $k < k_F$, és $n_k = 0$, ha $k > k_F$. N formulájában a kettős faktor a szokásos módon a két spinbeállásra való összegezés eredménye (határozottság kedvéért ugyanis $\frac{1}{2}$ spinű fermionokról, mondjuk elektronokról beszélünk).

A Fermi-impulzus:

$$p_F = \hbar k_F = \frac{h}{2} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{1/3}. \quad (\text{IV. 20})$$

Innen a zérushőmérsékleti kémiai potenciál értéke:

$$\mu_0 = \varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (\text{IV. 21})$$

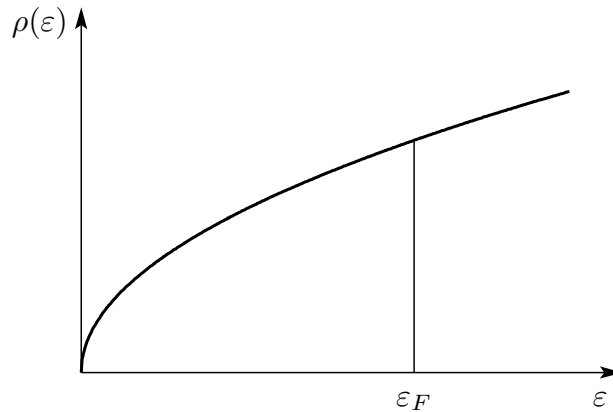
Mint már említettük, a klasszikus és a degenerált (ahol az elektronok viselkedése a klasszikustól lényegesen eltér) tartományt a T_F Fermi hőmérséklet választja el, melyre $k_B T_F = \mu_0$. T_F értéke láthatóan a fermionok tömegétől és sűrűségétől függ, és fémek valenciaelektronjainak esetében T_F igen magas hőmérséklet. Hogy ezt belássuk, tekintsük például a réz esetét, melynek vegyértékelektronjai jó közelítéssel szabad részecskének tekinthetők. A réz sűrűsége 9 g/cm^3 , atomsúlya 63.5 , a mólsűrűség tehát $9/63.5 \approx 0.14 \text{ mol/cm}^3$. A fém egyvegyértékű, így a valenciaelektronok sűrűsége $N/V \approx 8.4 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. Az elektron tömege $m \approx 10^{-27} \text{ g}$, a Boltzmann-állandó $k_B = 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/K}$. Mindezeket figyelembe véve a réz elektronjainak Fermi-hőmérsékletére a rendkívül magas $T_F \approx 80000 \text{ K}$ értéket kapjuk. A réz vegyértékelektronjai tehát szobahőmérséklet körül teljesen degenerálnak tekinthetők. Vizsgáljuk most a degenerált Fermi-gáz termodinamikai viselkedését ($T \ll T_F$)!

$$N = 2 \frac{V}{(2\pi)^3} \int \bar{n}_{\mathbf{k}} d^3\mathbf{k} \equiv \int f(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon,$$

ahonnan a $\rho(\varepsilon)$ állapotsűrűség kifejezése leolvasható:

$$\rho(\varepsilon) = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \varepsilon^{1/2}. \quad (\text{IV. 22})$$

$\rho(\varepsilon)d\varepsilon$ adja az ε energia körüli $d\varepsilon$ intervallumba eső állapotok számát.



$T \ll T_F$ esetén az $f(\varepsilon)$ függvény még igen gyorsan vág le ε_F körüli energiáknál, ez lehetővé teszi, hogy az $\int f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon$ típusú integrálokat T/T_F hatványai szerint haladó sorba fejtsük. Ezt teljes általánosságban tesszük meg a Függelékben. Az ott megadott formulák segítségével könnyen kapjuk a kémiai potenciál alacsonyhőmérsékleti viselkedésére:

$$\mu(T) = \mu_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 - \frac{\pi^4}{80} \left(\frac{T}{T_F} \right)^4 + \dots \right). \quad (\text{IV. 23})$$

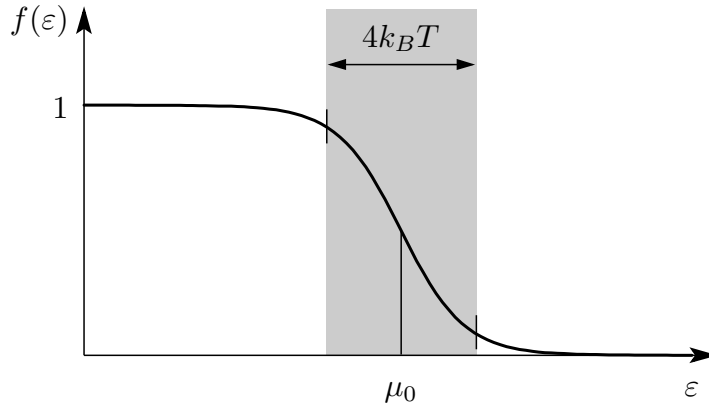
Ugyanígy kapjuk az energiára:

$$E = \int \varepsilon f(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon = E_0 + \frac{\pi^2}{3} \rho(\mu_0) (k_B T)^2 + \dots \quad (\text{IV. 24})$$

Itt $E_0 = \frac{3}{5} N \mu_0$, a rendszer energiája zérus hőmérsékleten, $\rho(\mu_0) = 3N/(4\mu_0)$. Innen a fajhő:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \approx \frac{\pi^2}{2} k_B N \frac{k_B T}{\mu_0} = \frac{\pi^2}{2} k_B N \left(\frac{T}{T_F} \right). \quad (\text{IV. 25})$$

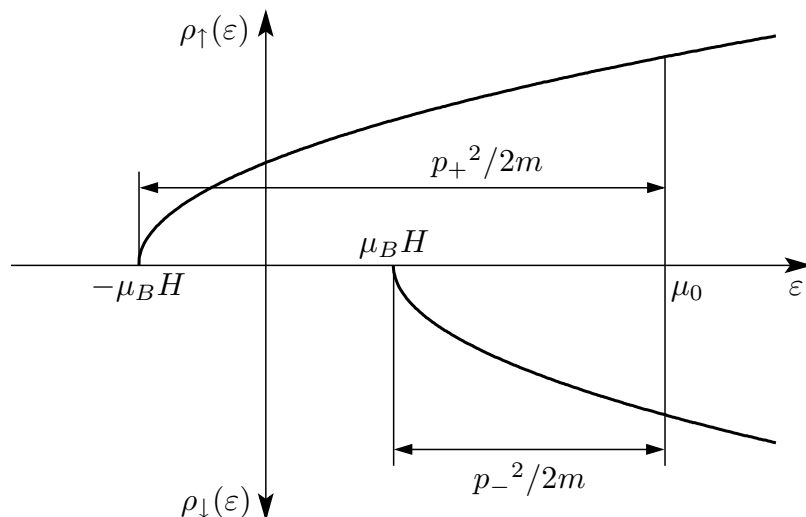
Az eredmény lényeges vonása a lineáris hőmérséklet függés. A klasszikus statisztika megfelelő eredményei $E = \frac{3}{2} N k_B T$, $C_V = \frac{3}{2} N k_B$ volnának, azaz az elektronok közönséges hőmérsékleteken a rácséval azonos rendű járulékot adnának a fajhőjéhez, ami teljesen ellentmond a tapasztalatnak. A kvantummechanikai formula megmutatja a megoldást: $C_V \propto (T/T_F)$, ami szobahőmérsékleten a legtöbb fém esetén még teljesen elhanyagolható a rács járulékához képest. A $T \ll T_F$ esetben várható eredmények megbecslésében sokszor hasznos a következő szemléletes okoskodás: Minthogy az eloszlásfüggvény egy μ_0 körüli $\sim k_B T$ nagyságrendű szakaszon vág le, azt mondhatjuk, hogy a Fermi-tengerből kiemelt részecskék száma $N' \propto N k_B T / \mu_0$.



Ezekre alkalmazhatjuk a Boltzmann-statisztikát, hiszen az eloszlásfüggvény exponenciálisan lecsengő részén, ill. ahhoz közel foglalnak helyet, míg a többi részecske gyakorlatilag még teljesen be van fagyva, a különböző termodinamikai mennyiségekhez csak a zérusponti járulékot adják. Így okoskodva $C_V \sim N' k_B \sim N k_B (T/T_F)$, azaz a pontos eredmény egy numerikus faktor erejéig reprodukálható.

IV.7. Fermi-gáz spin-szuszeptibilitása

$\frac{1}{2}$ spinű részecskéket külső H mágneses térbe helyezve az energianívók felhasadnak: $\varepsilon = \mathbf{p}^2/2m \mp \mu_B H$, ahol μ_B a Bohr-magneton. Szorítkozzunk a zérus hőmérséklet esetére. A részecskék ismét a legalacsonyabb energianívókat foglalják el, de most a H -val párhuzamosan, ill. ellentétben álló spinű részecskék állapotsűrűsége különböző lesz:



Az eredő mágnesezettség $M = \mu_B(N_+ - N_-)$ lesz. (N_{\pm} a föl-, ill. lefelé álló spinű elektronok száma.) $\chi = M/H$ a szuszeptibilitás, célunk ennek a meghatározása. H -ról feltesszük, hogy kicsi, $\mu_B H \ll \mu_0$. A kétféle spinbeállású részecskék most két különböző sugarú p_{\pm} Fermi-gömböt töltenek be impulzustérben.

$$N_{\pm} = \frac{4\pi V}{3h^3} p_{\pm}^3,$$

ahol

$$\frac{p_{\pm}^2}{2m} = \mu_0 \pm \mu_B H.$$

$N = N_+ + N_-$ határozza meg μ_0 -t. H -ban első rendig $\mu_0 = \mu_0(H = 0)$.

$$M = \mu_B \frac{4\pi V}{3h^3} \left(\left(2m(\mu_0 + \mu_B H) \right)^{3/2} - \left(2m(\mu_0 - \mu_B H) \right)^{3/2} \right).$$

$\mu_B H \ll \mu_0$ figyelembevételével elsőrendig sorbafejtve: $M = 3\mu_B^2 N H / 2\mu_0$, ahonnan a szuszeptibilitás leolvasható:

$$\chi_0 \equiv \chi(T = 0) = \frac{3}{2} \frac{N \mu_B^2}{\mu_0}. \quad (\text{IV. 26})$$

A Boltzmann-statisztika megfelelő eredménye:

$$\chi_{\infty} = \frac{N \mu_B^2}{k_B T}, \quad T \gg T_F.$$

Megint látjuk, hogy a klasszikus eredménybe N helyett $N' \sim Nk_B T/\mu_0$ -t írva a degenerált esetre vonatkozó kvantummechanikai formulát visszakaphatjuk.

IV.8. A Bose–Einstein-kondenzáció

A Bose-eloszlás:

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_s - \mu)} - 1}, \quad \mu \leq 0.$$

Tekintsünk zérus spinű és m tömegű részecskéket. Az $N = \sum_s \bar{n}_s$ összeget integrállá alakítjuk:

$$N = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \frac{1}{e^{\beta p^2/2m + \alpha} - 1}, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}, \quad \alpha = -\beta\mu \geq 0,$$

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty dk \frac{k^2}{e^{\beta\hbar^2 k^2/2m + \alpha} - 1} = 2\pi \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{dx x^{1/2}}{e^{x+\alpha} - 1},$$

ahol a $\beta\hbar^2 k^2/2m = x$ helyettesítéssel éltünk. Az eredmény kifejezhető a Bose-integrálfüggvények segítségével (lásd Függelék):

$$\frac{N}{V} = 2\pi \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{h^3} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) F^{(-)}\left(\frac{3}{2}, \alpha\right).$$

$F^{(-)}\left(\frac{3}{2}, \alpha\right)$ korlátos monoton csökkenő függvény, ezért ha a hőmérséklet csökken, α -nak is csökkenie kell, hogy így $F^{(-)}$ növekedvén N/V állandó maradjon. Viszont $\alpha \geq 0$, így elérkezünk egy olyan T_c hőmérséklethez, ahol $\alpha = 0$ ($\mu = 0$) és $F^{(-)}$ felveszi maximumát:

$$F^{(-)}\left(\frac{3}{2}, 0\right) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612,$$

$$\frac{N}{V} = 2\pi \frac{(2mk_B T_c)^{3/2}}{h^3} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right).$$

Itt a következő nehézséggel kerülünk szembe: T további csökkenése most már N/V csökkenését vonná maga után, azaz bizonyos T_c hőmérséklet alatt adott V térfogatban nem maradhatna meg tetszőleges N számú bozon, sőt e térfogatban elhelyezkedő részecskék száma a hőmérséklet csökkenésével egyre fogyna. Ez az eredmény nyilvánvalóan abszurd; a kiutat Einstein mutatta meg, amikor feltételezte, hogy T_c alatt a részecskék véges hányada egyetlen kvantumállapotba, a zérus impulzusú állapotba kerül. Ezt a jelenséget nevezzük Bose–Einstein-kondenzációnak. Az $N = \sum_s \bar{n}_s$ összegnek integrállá való átalakítását ilyen körülmények között gondosabban kell elvégezni, hiszen a zérus impulzusú részecskék járulékát a szumma integrállá alakításánál az eltűnő $k^2 dk$ faktorról szorozzuk, így a zérus impulzusú részecskék járulékát az integrálban elveszítjük. Amíg a zérus impulzusú részecskék száma $\mathcal{O}(1/V)$, azaz

$\lim_{V \rightarrow \infty} N_0/V = 0$, addig ez nem okoz hibát a nagy térfogat határesetében. De T_c alatt N_0 összemérhető N -nel, azaz $\lim_{V \rightarrow \infty} N_0/V \neq 0$, így a legalacsonyabb nívón elhelyezkedő részecskéket külön kell kezelniük. Így írhatjuk: $N = N_0 + N'$, ahol

$$N' = 2\pi \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{h^3} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right),$$

N_0 értéke pedig éppen a fenti feltételből határozható meg. (Vegyük észre, a T_c alatt azonosan zérusnak veendő kémiai potenciál szabad termodinamikai változó szerepét N_0 veszi át. Eddig μ független változó volt, és segítségével állítottuk be a rendszer átlagos sűrűségét, most ezt a funkciót N_0 látja el.)

$$\begin{aligned} N_0 = N - N' &= 2\pi \frac{(2mk_B T_c)^{3/2}}{h^3} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right) - 2\pi \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{h^3} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \\ &= N \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right). \end{aligned}$$

Zérus hőmérsékleten a kondenzáció teljes, minden részecske a legalacsonyabb energiájú nívón helyezkedik el.

Hangsúlyozzuk, hogy a Bose-kondenzáció nem jelent térbeli elkülönülést, mint pl. a gőz lecsapódása, itt a részecskéknak *impulzustérbeli* kondenzációjáról van szó.

A Bose-kondenzáció másodrendű fázisátalakulásnak tekinthető az ideális Bose-gázban. Kimutatható, hogy a fázisátmenet nem jár latens hővel. T_c körül a fajhók is szingulárisan viselkednek.

IV.9. Ideális gázok állapotegyenlete

A $\Phi = -k_B T \ln \mathcal{Z} = -pV$ nagykanonikus potenciálból indulunk ki. $\ln \mathcal{Z} = \pm \sum_r \ln(1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_r - \mu)})$, ahol a felső előjel a Fermi-, az alsó a Bose-statisztika esetére vonatkozik. A részecskék spinje legyen s , energiájuk $\varepsilon = p^2/2m$, ekkor:

$$\ln \mathcal{Z} = \pm g \sum_{\mathbf{k}} \ln \left(1 \pm e^{-\beta(\hbar^2 k^2/2m - \mu)}\right).$$

Itt a $g = 2s + 1$ faktor a spinre való összegzésből származik. A szummát a szokott módon integrállá alakítva:

$$pV = k_B T \ln \mathcal{Z} = \pm g k_B T \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty dk k^2 \ln \left(1 \pm e^{-\beta(\hbar^2 k^2/2m - \mu)}\right).$$

Elemi helyettesítéssel és $-\beta\mu = \alpha$ bevezetésével:

$$pV = \pm g k_B T V 2\pi \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty dx x^{1/2} \ln(1 \pm e^{-x - \alpha}).$$

Ez az integrál parciális integrálással a Fermi-, ill. Bose-integrálfüggvények standard formájára hozható:

$$\begin{aligned} pV &= \frac{2}{3} g k_B T V 2\pi \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{dx x^{3/2}}{e^{x+\alpha} \pm 1} \\ &= \frac{2}{3} g k_B T V 2\pi \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{h^3} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) F^{(\pm)}\left(\frac{5}{2}, \alpha\right). \end{aligned}$$

Hasonlóan kiszámolhatnánk a gáz energiáját $E = \sum_r \varepsilon_r \bar{n}_r$ -t is, a lépések azonosak, az eredmény is csak a $\frac{2}{3}$ faktorban különbözik:

$$E = \frac{3}{2} pV.$$

Láthatóan, ezen összefüggés érvényessége nem függ a statisztikától. A klasszikus határesetben $E = \frac{3}{2} N k_B T$ alkalmazásával azonnal megkaphatjuk az állapotegyenletet:

$$pV = N k_B T.$$

Alacsony hőmérsékleten az ekvipartíciós tételtől eltérést tapasztalunk, így megváltozik az állapotegyenlet is, ezt a jelenséget hívjuk *gázelfajulásnak*. Hogy ezt megmutassuk, elég a részecskeszám $N = \sum_r \bar{n}_r$ kifejezését hasonlóan átalakítani, mint azt az előbb pV esetében tettük:

$$N = gV 2\pi \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{dx x^{1/2}}{e^{x+\alpha} \pm 1} = gV 2\pi \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{h^3} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) F^{(\pm)}\left(\frac{3}{2}, \alpha\right).$$

(Bozonokra ez a formula csak $T > T_c$ esetén érvényes.)

$$\frac{E}{N} = k_B T \frac{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) F^{(\pm)}\left(\frac{5}{2}, \alpha\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) F^{(\pm)}\left(\frac{3}{2}, \alpha\right)} = \frac{3}{2} k_B T \frac{F^{(\pm)}\left(\frac{5}{2}, \alpha\right)}{F^{(\pm)}\left(\frac{3}{2}, \alpha\right)}.$$

Ez az ekvipartíciós tételtől az $F^{(\pm)}\left(\frac{5}{2}, \alpha\right) / F^{(\pm)}\left(\frac{3}{2}, \alpha\right)$ tényezőben tér el, a hányados $\alpha \rightarrow \infty$ esetén gyorsan tart egyhez, így a klasszikus határesetben visszaadja az ekvipartíciós tételt. A degenerált esetben viszont az eltérés jelentős. Ugyanígy az általánosan érvényes $pV = \frac{2}{3} E$ reláció segítségével az állapotegyenlet így írható:

$$pV = N k_B T \frac{F^{(\pm)}\left(\frac{5}{2}, \alpha\right)}{F^{(\pm)}\left(\frac{3}{2}, \alpha\right)},$$

ahol az α paramétert az $N = N(\alpha)$ összefüggésből kell kifejezni és az állapotegyenletbe helyettesíteni. Ez explicite nem tehető meg, úgyhogy végeredményben az állapotegyenletet paraméteres egyenletrendszer alakjában adhatjuk csak meg teljes általánosságban, különböző határesetekben azonban az $F^{(\pm)}$ függvények viselkedése jól ismert, itt az állapotegyenletre is felírhatunk explicit formulákat.

Vizsgáljuk most az adiabatikus változások speciális esetét. Az előző számolás szerint Φ ilyen alakú:

$$\Phi = -pV = VT^{5/2} f\left(\frac{\mu}{T}\right),$$

azaz Φ μ -nek és T -nek homogén $\frac{5}{2}$ -rendű függvénye. Az entrópia sűrűség, $S/V = -V^{-1}(\partial\Phi/\partial T)_{V,\mu}$ ezek szerint μ -nek és T -nek $\frac{3}{2}$ -rendű homogén függvénye. N/V előző kifejezése mutatja, hogy ugyanez igaz N/V -re is, ahonnan viszont következik, hogy S/N homogén nulladrendű függvénye μ -nek és T -nek, azaz csak μ/T -től függ. Ha tehát az egyrészecskére eső entrópia állandó, akkor állandó μ/T is. Ebből visszafelé következik, hogy $N/(VT^{3/2})$ is állandó. Rögzített részecskeszám mellett az adiabatikus változások egyenletei tehát:

$$VT^{3/2} = \text{const},$$

$$\frac{T^{5/2}}{p} = \text{const}$$

(ez p formulájából következik $\mu/T = \text{const}$ esetén),

$$pV^{5/3} = \text{const}$$

(ez az előző kettő kombinálásával kapható). Az adiabatikus állapotegyenletek alakja tehát a statisztikától független, ugyanezeket a formulákat kapjuk a klasszikus ideális gáz termodinamikájában is, azzal a lényeges különbséggel, hogy ott kihasználtuk a kétféle fajhő hányadosának $c_p/c_v = \frac{5}{3}$ értékét és a gázegyenletet. Degenerált esetben a fajhők hányadosa és a gázegyenlet is eltér a klasszikus kifejezéstől, de ez az adiabatikus állapotegyenleteket nem érinti.

A következőkben az állapotegyenletet néhány speciális esetben részletesen vizsgáljuk.

Klasszikus határeset:

A $pV = Nk_B T$ ideális gázegyenlet első korrekcióját keressük az $\alpha \gg 1$ limeszben. A pV egzakt formulájában fellépő $\int_0^\infty dx x^{3/2} (e^{x+\alpha} \pm 1)^{-1}$ integrál $\alpha \gg 1$ esetén könnyen sorbfejthető:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{dx x^{3/2}}{e^{x+\alpha} \pm 1} &= \int_0^\infty \frac{dx x^{3/2} e^{-x-\alpha}}{1 \pm e^{-x-\alpha}} \\ &\approx \int_0^\infty dx x^{3/2} e^{-x-\alpha} (1 \mp e^{-x-\alpha}) = \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) e^{-\alpha} (1 \mp 2^{-5/2} e^{-\alpha}), \\ pV &\approx \frac{2}{3} g k_B T V 2\pi \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{h^3} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) e^{-\alpha} (1 \mp 2^{-5/2} e^{-\alpha}). \end{aligned}$$

Ugyanígy járunk el a részecskeszámot megadó képlet esetében is:

$$N \approx gV2\pi \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{h^3} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) e^{-\alpha} \left(1 \mp 2^{-3/2} e^{-\alpha}\right).$$

Képezzük most pV/N -t:

$$\begin{aligned} \frac{pV}{N} &\approx k_B T \frac{1 \mp 2^{-5/2} e^{-\alpha}}{1 \mp 2^{-3/2} e^{-\alpha}} \approx k_B T \left(1 \mp 2^{-5/2} e^{-\alpha}\right) \left(1 \pm 2^{-3/2} e^{-\alpha}\right) \\ &\approx k_B T \left(1 \pm 2^{-5/2} e^{-\alpha}\right). \end{aligned}$$

$e^{-\alpha}$ -t N egyenletéből kifejezve (ismét csak a legalacsonyabb rendű tagot tartva meg):

$$e^{-\alpha} \equiv e^{\mu/k_B T} \approx \frac{N}{V} \frac{1}{g\pi^{3/2}} \left(\frac{h}{\sqrt{2mk_B T}}\right)^3.$$

Itt beírtuk $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ értékét. A részecskék átlagos távolságát, $R = (V/N)^{1/3}$, és termikus hullámhosszát, $\lambda = h/\sqrt{2mk_B T}$, bevezetve, $e^{-\alpha}$ így is írható: $e^{-\alpha} \approx (\pi^{3/2}g)^{-1}(\lambda/R)^3$. Tehát a gázegyenlet:

$$pV \approx Nk_B T \left(1 \pm \frac{1}{2^{5/2}\pi^{3/2}g} \left(\frac{\lambda}{R}\right)^3 + \dots\right), \quad \lambda \ll R.$$

Tanulságos, hogy a sorfejtési paraméter éppen λ/R , ez jól mutatja, hogy a kvantumkorrekciók $\lambda \sim R$ esetén kezdenek lényeges szerepet játszani. A fenti egyenletben, mint végig, a felső előjel a fermionok, az alsó a bozonok esetében érvényes. A fermiongáz nyomása tehát kölcsönhatás nélkül is nagyobb, a bozongázé pedig kisebb, mint a klasszikus gázé. Ezt a részecskék között a statisztika miatt fellépő effektív taszításként, ill. vonzásként értelmezhetjük.

Elfajult Bose-gáz

Vizsgáljuk a Bose-gáz állapotjelzőinek viselkedését a Bose-kondenzáció tartományában. Itt $pV = \frac{2}{3}E$ változatlanul érvényes, hiszen a zérus impulzusú állapotba kondenzált részecskék sem a nyomáshoz, sem az energiához nem adnak járulékot.

A kondenzáció tartományában $\alpha \equiv 0$, ekkor $F^{(-)}\left(\frac{5}{2}, \alpha\right) = \zeta\left(\frac{5}{2}\right)$, tehát:

$$pV = \frac{2}{3}E = \frac{2}{3}gk_B T V 2\pi \frac{(2mk_B T)^{3/2}}{h^3} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \zeta\left(\frac{5}{2}\right).$$

p láthatóan nem függ a térfogattól: $pT^{-5/2}$ =állandó, a térfogat csökkentésével a rendszerben csak a kondenzált részecskék száma nő. Az állapotegyenlet analóg az adiabatikus állapotegyenlettel, de nem szabad elfelejtenünk, hogy annak levezetésénél kihasználtuk, hogy N/V T -nek és μ -nek $\frac{3}{2}$ -rendű homogén függvénye, ami most nem teljesül.

Fermi-gáz a zéruspont közelében

$pV = \frac{2}{3}E$ itt is igaz marad. Az előző paragrafusokban megadtuk a kémiai potenciál alacsonyhőmérsékleti sorfejtését, hasonló típusú számolással adhatunk közelítő formulákat pV -re és N -re, ezekből μ -t kiküszöbölve a következő eredményre jutunk:

$$p = \frac{2}{5} \frac{\mu_0}{v} + \frac{\pi^2}{6} \frac{(k_B T)^2}{\mu_0 v},$$

ahol $\mu_0 = \varepsilon_F = p_F^2/2m$, $v = V/N$. A Fermi-gáz nyomása tehát a hőmérséklet zéruspontján sem tűnik el. A kompresszibilitás:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{3v}{2\mu_0} \left(1 - \frac{\pi^2}{18} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right).$$

$T = 0$ esetén $\kappa_T = \kappa_0 = 3V/(2N\mu_0)$ (itt μ_0 még függ a sűrűségtől).

Látható, hogy a fémek kompresszibilitásához a rácson kívül a valenciaelektronok is járulékot adnak. Például a Na fém paramétereit behelyettesítve $\kappa_0 = 11.7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ adódik az elektronok járulékára, szabad gáz közelítésben számolva.

IV.10. Fotongáz

Egy üregben kialakuló és az üreg falával termodinamikai egyensúlyba kerülő elektromágneses sugárzás problémájával foglalkozunk.

A foton spinje 1 (bozon), energiaspektruma lineáris: $\varepsilon = \hbar\omega = cp$, $\omega = ck$, p a foton impulzusa, k a hullámszám.

A fotonszám nem állandó, az üreg fala állandóan elnyeli és kisugározza őket, ezért a

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_i, \dots} e^{-\beta(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2 + \dots)}$$

állapotösszeg kiszámításánál az n_i számokra nincs semmiféle megszorításunk, $n_i = 0, 1, 2, \dots$. Ekkor

$$Z = \sum_{n_1} e^{-\beta\varepsilon_1 n_1} \sum_{n_2} e^{-\beta\varepsilon_2 n_2} \dots = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon_i}},$$

$$\ln Z = - \sum_i \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon_i}),$$

ahonnan

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_i} - 1}$$

az átlagos betöltési szám (Bose-eloszlás zérus kémiai potenciállal).

$$pV = k_B T \ln Z = -k_B T \sum_i \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}).$$

Az összeget a szokott módon integrállá alakítjuk, figyelembe véve, hogy a lehetséges polarizációs állapotok száma kettő:

$$pV = -2k_B T \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dk k^2 \ln(1 - e^{-\beta \hbar c k}).$$

(Bár a foton spinje 1, a lehetséges spinbeállások száma mégis csak 2, ez a részecske zérus nyugalmi tömegének következménye, a spin az impulzussal párhuzamos kell legyen. A két beállítás a kétféle cirkulárisan polarizált hullámnak felel meg.)

Az energia, $E = \sum_i \bar{n}_i \varepsilon_i$, hasonlóan kiértékelhető:

$$E = \frac{(k_B T)^4 V}{\pi^2 (\hbar c)^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{(k_B T)^4 V}{\pi^2 (\hbar c)^3} \Gamma(4) \zeta(4),$$

$$\Gamma(4) = 3! = 6, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^2}{90}.$$

Ez ilyen alakba írható:

$$E = \frac{4\sigma}{c} V T^4.$$

Ez a Stefan–Boltzmann-törvény, σ neve Stefan–Boltzmann-állandó:

$$\sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} = (5.6697 \pm 0.0029) \cdot 10^{-5} \frac{\text{erg}}{\text{s cm}^2 \text{K}^4}.$$

Egyszerű összehasonlítás mutatja, hogy

$$pV = \frac{1}{3} E.$$

Ezzel a fotongáz állapotegyenletét meghatároztuk. A fotonok átlagos száma:

$$N = \sum_i \bar{n}_i = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{4\pi k^2 dk}{e^{\beta \hbar c k} - 1} = \frac{2\zeta(3)}{\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 V = 0.244 \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 V.$$

A fotongáz hőkapacitása:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{16\sigma}{c} V T^3.$$

$\mu = 0$ miatt $pV \equiv -\Phi = -F$, azaz:

$$F = -\frac{1}{3} E = -\frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} V T^4.$$

Az entrópia:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{16}{3} \frac{\sigma}{c} VT^3.$$

Érdekes észrevételt tehetünk a fotongáz termodinamikai jellemzőivel kapcsolatban. Ha a foton tömege nem volna egzaktul zérus, akkor a lehetséges spinbeállások száma 3 volna, azaz pl. az energiában fellépne egy $\frac{3}{2}$ faktor, ez a Stefan–Boltzmann-állandó mért értékében jelentkezne. A fenti eredményeinknek a tapasztalattal való összhangja közvetve bizonyítékot szolgáltat a foton pontosan zérus tömegére is. (Volna még egy lehetőség: ha a foton mégis rendelkezne egy kis nyugalmi tömeggel, de a longitudinális foton semmi módon nem csatolódna az anyaghoz, így nem is kerülne termodinamikai egyensúlyba vele, akkor ez nem okozna ilyen lényeges eltérést a termodinamikai jellemzőkben. Ez a lehetőség igen valószínűtlen.) Irjuk most fel a fotongáz energiáját frekvencia szerinti integrál alakjában:

$$E = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}.$$

Az energiasűrűség spektrál-eloszlása:

$$n(\omega, T)d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}.$$

Ez a nevezetes Planck-féle sugárzási törvény, szerepe a kvantummechanika kialakulásában közismert. Kis frekvenciás határesetre, $\hbar\omega \ll k_B T$:

$$n(\omega, T)d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T d\omega$$

(Rayleigh–Jeans-törvény). Ez a formula az ω körüli $d\omega$ frekvencia intervallumba eső hullámok klasszikus leszámolásával és az ekvipartíció tételének ezen oszcillátorokra való alkalmazásával nyerhető. Hogy a Rayleigh–Jeans-formula az ismert ultrabolya divergenciához vezet, egyike volt a klasszikus elmélet legfeltűnőbb ellentmondásainak.

A nagyfrekvenciás viselkedés, $\hbar\omega \gg k_B T$:

$$n(\omega, T)d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega} d\omega$$

adja a Wien-törvényt, formailag olyan, mintha $\hbar\omega$ energiájú részecskékre a Boltzmann-statisztikát alkalmaznánk. A spektráeloszlás a kis-, ill. nagyfrekvenciás tartományban tehát klasszikusan elképzelt hullámok, ill. részecskék statisztikus viselkedésével interpretálható. Megemlítjük, hogy egy T hőmérsékletű hőtartállyal egyensúlyban lévő kvantummechanikai oszcillátor átlagos energiája

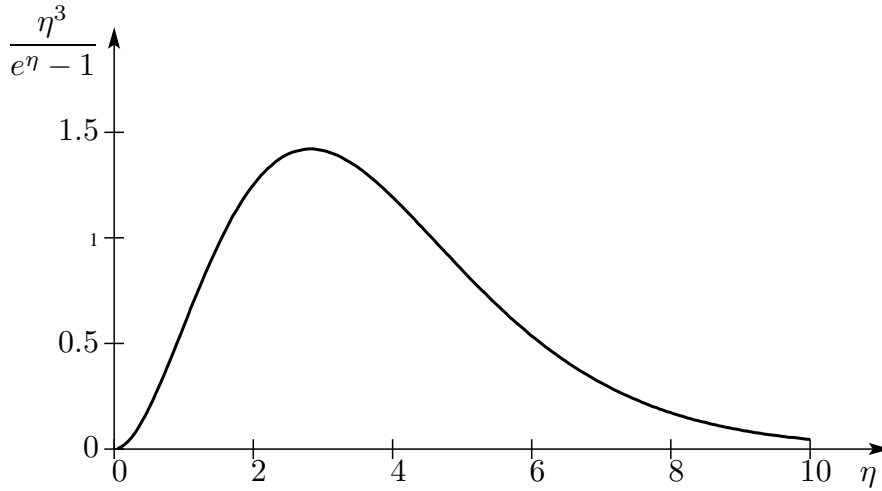
$$\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right).$$

Eltekintve itt a konstans zérus ponti energiától, a Planck-formula ebből az ω körüli állapotok számával való szorzás útján is megkapható.

Az $\eta = \hbar\omega/k_B T$ változó bevezetésével:

$$n(\omega, T)d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \frac{\eta^3 d\eta}{e^\eta - 1}.$$

A görbe maximuma $\eta_0 = \hbar\omega_0/k_B T = 2.822$ értéknél van, ahonnan leolvasható a Wien-féle eltolódási törvény: $\omega_0/T = \text{állandó}$, azaz a spektráleoszlás maximumának megfelelő frekvencia a hőmérséklettel arányosan a magasabb frekvenciák felé tolódik el. Az $\eta^3/(e^\eta - 1)$ függvény grafikonja:



IV.11. Fluktuációk ideális gázokban

A fluktuációkra kapott általános eredményeinket most ideális gázokra alkalmazzuk.

Klasszikus ideális gázban

$$p = \frac{Nk_B T}{V},$$

ezért

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^{-1} = \frac{V}{Nk_B T}.$$

Ezt (III.50')-be behelyettesítve:

$$\frac{\sqrt{(\Delta N)^2}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}},$$

ami olyan normál szórást jelent, ahol az arányossági tényező 1. Az eredmény kis és nagy fluktuációkra egyaránt igaz. Kis fluktuációkra, egy (II.36'')-höz hasonló sorfejtés

elvégzésével, Gauss-eloszláshoz jutunk. Nagy fluktuációkra az eloszlás Poisson-eloszlásba megy át, de a relatív szórás ugyanekkorra.

Mivel

$$E = \frac{3}{2}Nk_B T, \quad C_v = \frac{3}{2}Nk_B,$$

hőtartállyal érintkező rendszer esetén

$$\overline{(\Delta E)^2} = \frac{3}{2}Nk_B^2 T^2 \propto N,$$

tehát az energia relatív szórása is normál szórás.

Alacsony hőmérsékletű Fermi-gáz részecske-fluktuációjának meghatározásakor, ha T -ben elsőrendig számolunk, akkor (III.50')-ben elég $\kappa_T(T=0)$ -át helyettesíteni. A IV.9. fejezetben kiszámoltuk, hogy

$$\kappa_T(T=0) = \frac{3}{2} \frac{V}{N\mu_0} = \frac{3^{1/3}m}{\hbar^2\pi^{4/3}} \left(\frac{V}{N}\right)^{5/3}.$$

Ezt (III.50')-be helyettesítve:

$$\overline{(\Delta N)^2} = \frac{3^{1/3}mk_B T}{\hbar^2\pi^{4/3}} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} V.$$

Érdemes megjegyezni, hogy a fluktuáció nullához tart az abszolút zérus fok felé közeledve. (A klasszikus gáznál állandó volt.) (IV.25) alapján a kanonikus sokaságbeli energia-fluktuáció:

$$\overline{(\Delta E)^2} = k_B T^2 C_v = \frac{\pi^2}{2} N \frac{(k_B T)^3}{k_B T_F},$$

mely szintén nullához tart alacsony hőmérsékleten, s szintén normális szórás.

Ezután megvizsgáljuk az adott impulzusú részecskék számának fluktuációját kvantumgázokban. A $\hbar\mathbf{k}$ impulzusú és az ettől eltérő impulzusú részecskék nyilván egymástól független rendszert alkotnak. Ezért a (III.50) eredmény $n_{\mathbf{k}}$ -ra is alkalmazható:

$$\overline{(\Delta n_{\mathbf{k}})^2} = k_B T \left(\frac{\partial \bar{n}_{\mathbf{k}}}{\partial \mu} \right)_{T,V},$$

$$\bar{n}_{\mathbf{k}} = \left(e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} \pm 1 \right)^{-1}.$$

A felső előjel a fermionokra vonatkozik, az alsó a bozonokra.

$$\frac{\partial \bar{n}_{\mathbf{k}}}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} \pm 1} \frac{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)}}{e^{\beta(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu)} \pm 1} \beta = \bar{n}_{\mathbf{k}}(1 \mp \bar{n}_{\mathbf{k}})\beta,$$

ezért

$$\overline{(\Delta n_{\mathbf{k}})^2} = \bar{n}_{\mathbf{k}}(1 \mp \bar{n}_{\mathbf{k}}).$$

Kvantumgázokban tehát az adott impulzusú részecskék számának fluktuációja *nem normál fluktuáció*, ami annak a következménye, hogy a Pauli-elv szerint korreláció van az egyes részecskék között. A klasszikus határesetben ez a korreláció elhanyagolható. Ilyenkor $\bar{n}_{\mathbf{k}} \ll 1$, s tényleg visszkapjuk a

$$\overline{(\Delta n_{\mathbf{k}})^2} = \bar{n}_{\mathbf{k}}$$

normál fluktuációt.

Tekintsük ezek után G_j számú egymáshoz közel eső állapot csoportját. Egy ilyen csoporthoz $N_j = \sum' n_{\mathbf{k}}$ részecske tartozik. (\sum' a csoporton belüli összegzésre utal.) Erre a felosztásra olyankor lehet szükség, ha az egyes nívók betöltési számát nem érdemes egyenként vizsgálni. A szomszédos szintekhez tartozó átlagos $\bar{n}_{\mathbf{k}}$ értékek közelítőleg azonosak, jelöljük ezt \bar{n}_j -vel. Ennek megfelelően $\bar{N}_j = \sum' \bar{n}_{\mathbf{k}} = G_j \bar{n}_j$. A különböző \mathbf{k} értékekhez tartozó részecskék függetlenek, vagyis $\overline{(n_{\mathbf{k}'} - \bar{n}_{\mathbf{k}'})(n_{\mathbf{k}} - \bar{n}_{\mathbf{k}})} = 0$, ezért:

$$\overline{(\Delta N_j)^2} = G_j \overline{(\Delta n_{\mathbf{k}})^2} = G_j \bar{n}_j (1 \mp \bar{n}_j) = N_j \left(1 \mp \frac{N_j}{G_j} \right).$$

Alkalmazzuk eredményünket a fotongázra! A fotonok Bose-részecskék, ezért a + előjelet kell vennünk. Válasszuk ki az ω és $\omega + \Delta\omega$ közé eső frekvenciájú fotonok csoportját! A fotongáz energiáját megadó képletből leolvasható, hogy az ω és $\omega + \Delta\omega$ közé eső állapotok száma:

$$G_j \equiv G_{\Delta\omega} = \frac{V\omega^2\Delta\omega}{\pi^2c^3}.$$

A részecskék energiája ezekben az állapotokban:

$$E_{\Delta\omega} = N_{\Delta\omega}\hbar\omega.$$

$\overline{(\Delta N_{\Delta\omega})^2}$ -t $(\hbar\omega)^2$ -tel szorozva:

$$\overline{(\Delta E_{\Delta\omega})^2} = \bar{E}_{\Delta\omega}\hbar\omega + \frac{\pi^2c^3(\bar{E}_{\Delta\omega})^2}{V\omega^2\Delta\omega}.$$

Ez az ún. Einstein-féle összefüggés az ω és $\omega + \Delta\omega$ frekvencia-intervallumba eső hő-sugárzás energiájának fluktuációját adja meg. Ennek segítségével lehetett bizonyítani a fotonok létezését.

Az energia relatív szórása megegyezik a részecskeszáméval, mert $E_{\Delta\omega} \propto N_{\Delta\omega}$:

$$\frac{\overline{(\Delta E_{\Delta\omega})^2}}{(\bar{E}_{\Delta\omega})^2} = \frac{\overline{(\Delta N_{\Delta\omega})^2}}{(\bar{N}_{\Delta\omega})^2} = \frac{1}{\bar{N}_{\Delta\omega}} + \frac{1}{G_{\Delta\omega}}.$$

A két tag szemléletes jelentésének megállapítására válasszunk két határesetet!

1) $\hbar\omega \ll k_B T$, a klasszikus hullám határeset. Tudjuk, hogy ekkor a Rayleigh-Jeans-törvény az érvényes, ezért

$$\bar{N}_{\Delta\omega} = \frac{V\omega^2}{\pi^2c^3} \frac{k_B T}{\hbar\omega} \Delta\omega \gg \frac{V\omega^2}{\pi^2c^3} \Delta\omega = G_{\Delta\omega},$$

tehát:

$$\frac{(\overline{\Delta E_{\Delta\omega}})^2}{(\overline{E_{\Delta\omega}})^2} = \frac{1}{G_{\Delta\omega}}.$$

Az $\overline{N_{\Delta\omega}} \gg G_{\Delta\omega}$ összefüggés azt jelenti, hogy ebben az esetben sok foton van egy impulzusállapotban. Az ekvipartíció tételnek megfelelően minden ω frekvenciájú hullámra $k_B T$ energia jut, $G_{\Delta\omega}$ számú hullám van, ezért $\overline{E_{\Delta\omega}} = k_B T G_{\Delta\omega}$. Ezt beírva:

$$(\overline{\Delta E_{\Delta\omega}})^2 = k_B^2 T^2 G_{\Delta\omega}.$$

Az így kapott eredmény ugyanaz, mint amit (II.33')-ből nyerünk, ha \overline{E} helyébe a klasszikus oszcillátorokra vonatkozó $k_B T G_{\Delta\omega}$ kifejezést írjuk.

2) $\hbar\omega \gg k_B T$, a klasszikus részecske határeset. Ekkor a Wien-féle törvény igaz, ezért:

$$\overline{N_{\Delta\omega}} = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} e^{-\beta\hbar\omega} \Delta\omega \ll \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} \Delta\omega = G_{\Delta\omega},$$

tehát:

$$\frac{(\overline{\Delta N_{\Delta\omega}})^2}{(\overline{N_{\Delta\omega}})^2} = \frac{1}{\overline{N_{\Delta\omega}}}.$$

$\overline{N_{\Delta\omega}} \ll G_{\Delta\omega}$, vagyis az egy szinten levő fotonok száma nagyon kicsi. A fenti kifejezés Boltzmann-statisztikának eleget tevő részecskék részecskeszám fluktuációja.

A fluktuáció általános kifejezésében szereplő két tag tehát a foton *kettős természetére* utal. Az első a részecske-tulajdonságnak, a másik a hullám-tulajdonságnak felel meg. A $\hbar\omega \approx k_B T$ tartományban mindkettő hasonló nagyságrendű.

IV.12. Párkorrelációs függvények ideális gázokban

Fermi-részecskék rendszerét vizsgáljuk, mert ezt fogjuk a későbbiekben alkalmazni. A Bose-rendszerre történő kiterjesztés kézenfekvő.

Először a nulla hőmérsékleti viselkedést tanulmányozzuk. Ilyenkor a teljes rendszer leírható állapotfüggvénnyel, a (II.102) Slater-determinánssal. A II.11. fejezetben kiszámoltuk az egyrészecske sűrűségmátrixot:

$$\rho_1(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Phi^*(i|\mathbf{q}) \Phi(i|\mathbf{q}'), \quad \mathbf{q} \equiv \{\mathbf{r}, s\}.$$

A továbbiakban célszerű ρ_1 N -re normált alakját használnunk:

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

Az egyes spin-elrendeződéseknek megfelelő változatok:

$$\begin{aligned}\rho_1(\mathbf{r}, \uparrow; \mathbf{r}', \uparrow) &= \sum_{i=1}^{N^{(+)}} \Phi^*(i|\mathbf{r}) \Phi(i|\mathbf{r}'), \\ \rho_1(\mathbf{r}, \downarrow; \mathbf{r}', \downarrow) &= \sum_{i=1}^{N^{(-)}} \Phi^*(i|\mathbf{r}) \Phi(i|\mathbf{r}'), \\ \rho_1(\mathbf{r}, \downarrow; \mathbf{r}', \uparrow) &= \rho_1(\mathbf{r}, \uparrow; \mathbf{r}', \downarrow) = 0,\end{aligned}$$

a spinfüggvényekre ugyanis $\eta_{m_s}(s) = \delta_{m_s, s}$, ezért $\eta_{m_{s_i}}(s) \eta_{m_{s_i}}(s') = \delta_{s, s'}$. $N^{(+)}$ a fölfelé, $N^{(-)}$ a lefelé mutató spinek száma.

Nulla hőmérsékletű, V térfogatú homogén Fermi-gázzal van szó, ezért:

$$\Phi(i|\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad k \leq k_F, \quad k_{i\alpha} = \frac{2\pi}{L_\alpha} n_\alpha, \quad \alpha = x, y, z, \quad n_\alpha = 0, \pm 1, \pm 2, \dots,$$

$$V = L_x L_y L_z, \quad N^{(+)} = N^{(-)} = \frac{N}{2}.$$

Minden síkhullám állapot két spinállással fordul elő, ezért:

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \uparrow; \mathbf{r}_2, \uparrow) = \rho_1(\mathbf{r}_1, \downarrow; \mathbf{r}_2, \downarrow) \equiv \rho_1^{(+)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).$$

Az utolsó egyenlőség definiálja a $\rho_1^{(+)}$ mennyiséget. Az állapotfüggvényeket beírva:

$$\rho_1^{(+)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^{N^{(+)}} e^{-i\mathbf{k}_j(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}, \uparrow} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}.$$

Az $n_{\mathbf{k}, s}$ függvény a $\hbar\mathbf{k}$ impulzusú, s spinű részecskék számát adja meg. Fermionokról lévén szó $n_{\mathbf{k}, s}$ 0 vagy 1 értéket vehet csak föl. Zérus hőmérsékleten a gáz állapotai jellemezhetők a $n_{\mathbf{k}, s}$ függvény megadásával. A továbbiakban azzal az esettel foglalkozunk, amikor $T = 0$ -n az egész rendszer az alapállapotában, tehát a legkisebb energiájú állapotában van. Alapállapotban minden k_F -nél kisebb hullámszám előfordul (és csak ezek), ezért ilyenkor $n_{\mathbf{k}, s}$ lépcsőfüggvény, így:

$$\begin{aligned}\rho_1^{(+)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{V} \sum_{k \leq k_F} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \int_0^\pi e^{-ikr \cos \vartheta} 2\pi k^2 dk d(-\cos \vartheta) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \int_{-1}^1 e^{-ikrx} 2\pi k^2 dk dx = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \frac{1}{r} \int_0^{k_F} k \sin(kr) dk.\end{aligned}$$

Bevezettük az $r = |\mathbf{r}| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ jelölést, amellyel látszik, hogy homogén rendszerről lévén szó, $\rho_1^{(+)}$ csak a helykoordináták különbségétől függ. Az

$$\int x \sin ax = \frac{\sin ax - ax \cos ax}{a^2}$$

összefüggés alapján:

$$\rho_1^{(+)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{\sin k_F r - k_F r \cos k_F r}{r^3} \right).$$

A (IV.20) képlet felhasználásával:

$$\rho_1^{(+)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 3n^{(+)} \left(\frac{\sin k_F r - k_F r \cos k_F r}{(k_F r)^3} \right),$$

ahol $n^{(+)} = N^{(+)} / V = N / 2V$. Ha $r \rightarrow 0$, akkor $\rho_1^{(+)} \rightarrow n^{(+)}$ mert $\rho_1^{(+)}(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ a felfelé mutató spinű részecskék sűrűségét adja meg.

Tudjuk, hogy a párkorrelációs függvény a kétrészecske sűrűségmátrixszal kapcsolatos (l. (II.113)), ezért számoljuk előbb ki ρ_2 -t. A (II.112) definícióba helyettesítsük be a (II.102) hullámfüggvényt és végezzük el a kijelölt integrálást!

$$\begin{aligned} \rho_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \mathbf{q}'_1, \mathbf{q}'_2) &= \frac{1}{N!} \sum_{\{\alpha\}} \sum_{\{\beta\}} (-1)^{P_\alpha} (-1)^{P_\beta} \Phi^*(\alpha_1 | \mathbf{q}_1) \Phi^*(\alpha_2 | \mathbf{q}_2) \\ &\quad \times \Phi(\beta_1 | \mathbf{q}'_1) \Phi(\beta_2 | \mathbf{q}'_2) \delta_{\alpha_3, \beta_3} \delta_{\alpha_4, \beta_4} \dots \delta_{\alpha_N, \beta_N}. \end{aligned}$$

Az $\{\alpha\}$ és a $\{\beta\}$ sorozat ugyanazokból a számokból áll, ezért a δ -k figyelembe vétele után csak két eset lehetséges:

$$\begin{aligned} \alpha_1 = \beta_1, \quad \alpha_2 = \beta_2, \quad P_\alpha = P_\beta; \\ \alpha_1 = \beta_2, \quad \alpha_2 = \beta_1, \quad P_\alpha = -P_\beta. \end{aligned}$$

A β szerinti összegzéssel:

$$\begin{aligned} \rho_2 &= \frac{1}{N!} \sum_{\{\alpha\}} \left(\Phi^*(\alpha_1 | \mathbf{q}_1) \Phi^*(\alpha_2 | \mathbf{q}_2) \Phi(\alpha_1 | \mathbf{q}'_1) \Phi(\alpha_2 | \mathbf{q}'_2) \right. \\ &\quad \left. - \Phi^*(\alpha_1 | \mathbf{q}_1) \Phi^*(\alpha_2 | \mathbf{q}_2) \Phi(\alpha_2 | \mathbf{q}'_1) \Phi(\alpha_1 | \mathbf{q}'_2) \right). \end{aligned}$$

Rögzített α_1 és α_2 mellett a különböző permutációkra való összegzés $(N-2)!$ szorzót jelent, s ezek után már csak egyrészecske állapotokra (i -re és j -re) vonatkozik a szumma:

$$\begin{aligned} \rho_2 &= \frac{1}{N(N-1)} \left(\left(\sum_i \Phi^*(i | \mathbf{q}_1) \Phi(i | \mathbf{q}'_1) \right) \left(\sum_j \Phi^*(j | \mathbf{q}_2) \Phi(j | \mathbf{q}'_2) \right) \right. \\ &\quad \left. - \left(\sum_i \Phi^*(i | \mathbf{q}_1) \Phi(i | \mathbf{q}'_2) \right) \left(\sum_j \Phi^*(j | \mathbf{q}_2) \Phi(j | \mathbf{q}'_1) \right) \right) \\ &= \frac{1}{N(N-1)} \left(\rho_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}'_1) \rho_1(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}'_2) - \rho_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}'_2) \rho_1(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}'_1) \right). \end{aligned}$$

A kétrészecske sűrűségmátrix tehát szabad rendszerben kifejezhető az egyrészecske sűrűségmátrixszal! ρ_1 -et már kiszámoltuk, ennek alapján ρ_2 -t is ismerjük. A párkorrelációs függvény ρ_2 diagonális részével van kapcsolatban:

$$P(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = N(N-1)\rho_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = n(\mathbf{q}_1)n(\mathbf{q}_2) - |\rho_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)|^2,$$

mert ρ_1 diagonális eleme a sűrűséget adja, és ρ hermitikus: $\rho_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \rho_1^*(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1)$. Célszerű a spinváltozókat konkrétan kiírni:

$$P(\mathbf{r}, \uparrow; \mathbf{r}', \uparrow) = n^{(+)}(\mathbf{r})n^{(+)}(\mathbf{r}') - |\rho_1^{(+)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2 = P(\mathbf{r}, \downarrow; \mathbf{r}', \downarrow),$$

$$P(\mathbf{r}, \uparrow; \mathbf{r}', \downarrow) = n^{(+)}(\mathbf{r})n^{(-)}(\mathbf{r}') = P(\mathbf{r}, \downarrow; \mathbf{r}', \uparrow).$$

Homogén rendszerben $n^{(+)}(\mathbf{r}) = n^{(-)}(\mathbf{r}) = n^{(+)} = \text{konstans}$. Az utolsó sor felel meg annak az eredménynek, amit naív szemlélettel, ill. klasszikusan várnánk. Ez ugyanis azt jelenti, hogy az egyes részecskék függetlenek. Az állítás azonban csak *ellentétes spinű* részecskékre igaz, mert párhuzamos spinek esetén nem függetlenek a betöltési események: a Pauli-elv kimondja, hogy két részecske spin és hely koordinátáit felcserélve a hullámfüggvénynek előjelet kell váltania. Párhuzamos spinek spinfüggvénye páros, így a koordináta-térbeli hullámfüggvénynek kell előjelet váltania két koordináta megcserélésére. Ez azt jelenti, hogy két azonos spinű részecske nem lehet ugyanazon a helyen. A $P(\mathbf{r}, \uparrow; \mathbf{r}', \uparrow)$ függvénynek tehát az $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ helyen nullának kell lennie. Valóban:

$$P(\mathbf{r}, \uparrow; \mathbf{r}, \uparrow) = \left(n^{(+)}(\mathbf{r})\right)^2 - |n^{(+)}(\mathbf{r})|^2 = 0.$$

$\rho_1^{(+)}$ alakját behelyettesítve:

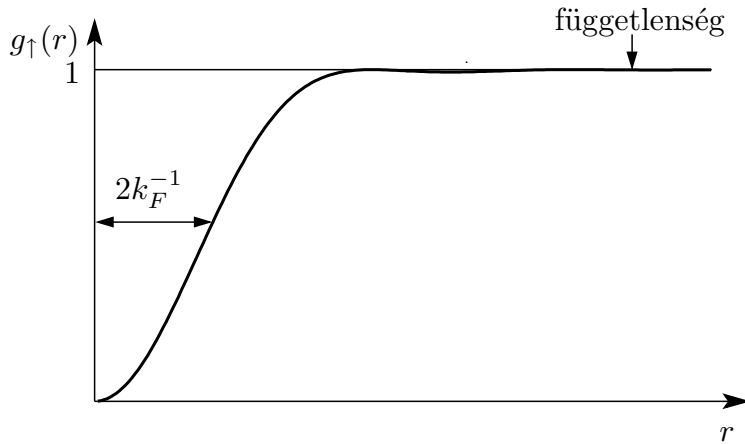
$$P(\mathbf{r}, \uparrow; \mathbf{r}', \uparrow) = n^{(+)^2} - 9n^{(+)^2} \left(\frac{\sin k_F r - k_F r \cos k_F r}{(k_F r)^3} \right)^2,$$

$$P(\mathbf{r}, \uparrow; \mathbf{r}', \downarrow) = n^{(+)^2}.$$

Mivel $\rho_1^{(+)}(\mathbf{r}) \rightarrow 0$, ha $r \rightarrow \infty$, a $P(\mathbf{r}, \uparrow; \mathbf{r}', \uparrow)$ párkorrelációs függvény $n^{(+)^2}$ -hez tart, tehát nagy távolságokban a részecskék tényleg függetlenek. Szokásos bevezetni a következő, $r \rightarrow \infty$ esetén 1-hez tartó függvényt:

$$g_{\uparrow}(r) = \frac{1}{n^{(+)^2} P(\mathbf{r}, \uparrow; \mathbf{r}', \uparrow)} = 1 - 9 \left(\frac{\sin k_F r - k_F r \cos k_F r}{(k_F r)^3} \right)^2.$$

$g_{\uparrow}(r)$ -et ábrázolva:



A grafikonról szemléletesen látszik, hogy adott részecske körül az azonos spinű részecskék számára “valószínűségi lyuk” keletkezik. A Pauli-elv tehát valamiféle *kölcsönhatásként* mutatkozik meg. Elektrosztatikus taszítás esetén a valószínűségi lyuknak az a következménye, hogy gyengébb a taszítás, mint klasszikusan, amit úgy érzékelünk, hogy a szokásos Coulomb-energián kívül fellép a negatív kicserélődési energia. A kicserélődési kölcsönhatás tehát *effektív vonzást* jelent.

A spinre összegzett párkorrelációhoz is hozzárendelhetünk egy $g(r)$ függvényt:

$$g(r) = \frac{1}{n^2} \sum_{s,s'} P(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') = 1 - \frac{9}{2} \left(\frac{\sin k_F r - k_F r \cos k_F r}{(k_F r)^3} \right)^2.$$

$r \rightarrow 0$ esetén $g(r)$ 1/2-hez tart. Ha $k_F r \gg 1$, akkor:

$$g(r) = 1 - \frac{9 \cos^2(k_F r)}{2 (k_F r)^4}.$$

A $\cos^2(k_F r)$ oszcillációira átlagolva ($\cos^2(ax)$ átlaga 1/2):

$$g(r) = 1 - \frac{9}{4} \frac{1}{(k_F r)^4}.$$

A görbe tehát nagy távolságokra r^{-4} -nel tart a független eseményeket reprezentáló 1 értékhez.

Rátérünk a nem nulla hőmérsékletű esetre. Ismét ρ_1 kiszámítása lesz első feladatunk. Képzeljük el, hogy $\rho_1(\mathbf{r}, \uparrow; \mathbf{r}', \uparrow)$ -t fölírjuk az impulzus sajátfüggvények szerinti kifejtésben. Ideális gázokban a Hamilton-operátor és az impulzus operátora felcserélhető, ezért ilyenkor nemcsak az energia, hanem az impulzus sajátfüggvények szerinti kifejtés is diagonális lesz. A (II.105) egyenlet konkrétan így néz ki:

$$\rho_1(\mathbf{r}, \uparrow; \mathbf{r}', \uparrow) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}.$$

Tudjuk azonban, hogy $P_{\mathbf{k}}$ azt adja meg, milyen valószínűséggel van a rendszer a \mathbf{k} -val jellemzett állapotban. A rendszer most egy részecske, ezért $P_{\mathbf{k}}$ éppen annak a valószínűsége, hogy egy részecske a $\hbar\mathbf{k}$ impulzusú állapotban legyen. A spint előre rögzítettük, fölfelé mutat. Ebben a fejezetben N -re normált ρ_1 -et használunk, ezért $P_{\mathbf{k}}$ most nem valószínűségi jelentésű, hanem a $\hbar\mathbf{k}$ impulzusú, \uparrow spinű részecskék átlagos számát adja meg. $P_{\mathbf{k}}$ tehát éppen az $\bar{n}_{\mathbf{k},\uparrow}$ egyensúlyi eloszlás. Úgy is fogalmazhatjuk, hogy az eloszlás nem más, mint az egyrészecske sűrűségmátrix impulzusreprezentációbeli alakja. Természetesen ugyanezre az eredményre jutnánk ρ_1 eredeti definíciójával is. $\rho_1(\mathbf{r}, \uparrow, \mathbf{r}', \downarrow)$ most is nulla, ezért összefoglalóan így írhatjuk:

$$\rho_1(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \bar{n}_{\mathbf{k},s} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \delta_{s,s'}.$$

$T = 0$ hőmérsékleten $\bar{n}_{\mathbf{k},s}$ az alapállapotú eloszlást leíró lépcsős függvénybe megy át.

Más szempontból is érdemes végig gondolnunk, hogyan kapható meg ρ_1 kifejezése. Az alrendszer sűrűségmátrixszal történő leírása $T > 0$ esetén két okból is szükséges: egyrészt az alrendszer, ami most egyetlen elektron, már akkor sem írható le hullámfüggvénnyel, ha a teljes rendszer még leírható, másrészt viszont $T > 0$ esetén ez a feltétel a teljes rendszerre sem teljesül. A teljes rendszerhez hozzárendelt sokaság elemei ilyenkor mindazok a rendszerek, melyek olyan hullámfüggvénnyel leírható állapotoknak felelnek meg, melyekre az állapotot jellemző paraméterek összhangban vannak a rendszerről szerzett információkkal (mikrokanonikus sokaság esetén például az energiának E és $E + \delta E$ közé kell esnie). ρ_1 meghatározása ezért a következőképpen történhet: először meghatározzuk azt a mennyiséget, ami a teljes rendszer adott hullámfüggvényhez tartozó állapotában írja le az alrendszer tulajdonságait, s ezután ezt a mennyiséget a sokaságot alkotó különböző állapotokra még statisztikusan átlagoljuk. $T = 0$ hőmérsékleten a teljes rendszer leírható hullámfüggvénnyel, ezért a zérus hőmérsékleten kapott eredmény a teljes rendszer adott hullámfüggvényű állapotához tartozó mennyiséget jelenti, vagyis most:

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k},s} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \delta_{s,s'}.$$

A fenti kifejezés sokaságra történő átlagolása adja a keresett sűrűségmátrixot. Általános is igaz, hogy a véges hőmérsékletű sűrűségmátrixok és minden fizikai mennyiség várható értéke úgy kapható, mint a különböző hullámfüggvénnyel leírható állapotokhoz tartozó mennyiségek (melyek formálisan a nulla hőmérsékletű kifejezéseknek felelnek meg) sokaságra vett átlaga. Térjünk vissza ρ_1 konkrét alakjának meghatározásához!

$$\rho_1(\mathbf{r}, \uparrow; \mathbf{r}', \uparrow) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{-ikr \cos \vartheta}}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1} 2\pi k^2 dk d(-\cos \vartheta).$$

A fenti integrál nem értékelhető ki tetszőleges hőmérsékleten, csak a $T \ll T_F$ esetben. A szög szerinti integrálás után:

$$\rho_1^{(+)} = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} \frac{1}{r} \int_0^{\infty} \frac{k \sin(kr)}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/k_B T} + 1} dk = \frac{I}{2\pi^2 r}.$$

A végeredményből látni fogjuk, hogy első közelítésben jogos μ -t μ_0 -lal helyettesíteni.

$$I = -\frac{\partial}{\partial r} \int_0^{\infty} \frac{\cos(kr)}{e^{(\varepsilon_k - \mu_0)/k_B T} + 1} dk = \frac{\partial}{\partial r} \int_0^{\infty} \frac{\sin(kr)}{r} \frac{d}{dk} \left(\frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu_0)/k_B T} + 1} \right) dk.$$

A derivált,

$$\frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu_0)/k_B T} + 1} \frac{1}{e^{-(\varepsilon_k - \mu_0)/k_B T} + 1} \frac{1}{k_B T} \frac{\hbar^2 k}{m},$$

gyorsan levág mind $k > k_F$, mind $k < k_F$ esetén. Ezért csak a $k \approx k_F$ tartományból várunk jelentős járulékot, s ekkor azt írhatjuk, hogy

$$\varepsilon_k - \mu_0 = \hbar^2(k - k_F)(k + k_F) \frac{1}{2m} \approx \hbar^2(k - k_F) \frac{k_F}{m}.$$

Legyen $z = \hbar^2 k_F(k - k_F)/(mk_B T)$ új változó. Az integrálást vehetjük $-\infty$ -tól, hiszen a nagy z -kből adódó járulék úgymint kicsi:

$$\begin{aligned} I &= \frac{\partial}{\partial r} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin(k_F r + az)}{r} \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{e^z + 1} \right) dz \\ &= \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\sin(k_F r)}{r} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iaz} \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{e^z + 1} \right) dz \right), \end{aligned}$$

ahol $a = k_B T m r / (\hbar^2 k_F)$. Felhasználtuk, hogy a derivált páros függvénye z -nek. Az $(e^z + 1)^{-1} = 1 - y$ helyettesítéssel:

$$I = \frac{\partial}{\partial r} \left(-\frac{\sin(k_F r)}{r} \int_0^1 \left(\frac{y}{1-y} \right)^{ia} dy \right).$$

Az

$$\int_0^1 \frac{x^\alpha}{(1-x)^\beta} dx = \frac{\Gamma(1+\alpha) \Gamma(1-\beta)}{\Gamma(\alpha-\beta+2)},$$

$$\Gamma(1+ix) \Gamma(1-ix) = \frac{\pi x}{\text{sh} \pi x}$$

összefüggések alapján:

$$I = \frac{\partial}{\partial r} \left(-\frac{\pi \frac{k_B T m}{\hbar^2 k_F} \sin(k_F r)}{\text{sh} \left(\pi \frac{k_B T m}{\hbar^2 k_F} r \right)} \right).$$

A $(T/T_F)^2$ rendű tagot elhanyagolva, s egyben a $k_F r \gg 1$ tartományra korlátozódva:

$$I = -\frac{\pi \frac{k_B T m}{\hbar^2} \cos(k_F r)}{\text{sh} \left(\pi \frac{k_B T m}{\hbar^2 k_F} r \right)},$$

$$\rho_1^{(+)} = \frac{3n^{(+)} I}{k_F^3 r}.$$

Határozzuk meg ezután ρ_2 véges hőmérsékleti kifejezését! $T = 0$ -n, tehát adott hullámfüggvényű állapotban, kifejeztük ρ_2 -t az egyrészecke sűrűségmátrixokkal. Helyettesítsük be ρ_1 impulzus sajátfüggvényekkel felírt alakját:

$$\frac{1}{N(N-1)} \frac{1}{V} \left(\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1)} \delta_{s_1, s'_1} n_{\mathbf{k}, s_1} n_{\mathbf{k}', s_2} e^{-i\mathbf{k}'(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_2)} \delta_{s_2, s'_2} - \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_2)} \delta_{s_1, s'_2} n_{\mathbf{k}, s_1} n_{\mathbf{k}', s_2} e^{-i\mathbf{k}'(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_1)} \delta_{s_2, s'_1} \right).$$

A keresett ρ_2 sűrűségmátrixot úgy kapjuk, hogy a fenti kifejezést a sokaságra átlagoljuk. Az előző fejezetben láttuk, hogy $n_{\mathbf{k}}$ és $n_{\mathbf{k}'}$ függetlenek, ezért:

$$\overline{n_{\mathbf{k}, s_1} n_{\mathbf{k}', s_2}} = \bar{n}_{\mathbf{k}, s_1} \bar{n}_{\mathbf{k}', s_2},$$

amiből következik, hogy most is igaz a

$$\rho_2 = \frac{1}{N(N-1)} \left(\rho_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}'_1) \rho_1(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}'_2) - \rho_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}'_2) \rho_1(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}'_1) \right)$$

összefüggés. $P(\mathbf{q}, \mathbf{q}')$ és ρ_2 szemléletes jelentéséből nyilvánvaló, hogy továbbra is fennáll, hogy

$$P(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = N(N-1) \rho_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2; \mathbf{q}_1; \mathbf{q}_2).$$

Ezek alapján:

$$P(\mathbf{r}, \uparrow; \mathbf{r}', \uparrow) = n^{(+)^2} - |\rho_1^{(+)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2,$$

$$P(\mathbf{r}, \uparrow; \mathbf{r}', \downarrow) = n^{(+)^2}.$$

A $\cos^2(k_F r)$ függvényt kiátlagolva:

$$g(r) = 1 - \frac{9}{4} \frac{(\pi m k_B T)^2}{\hbar^4 k_F^6 r^2} \frac{1}{\text{sh}^2 \left(\frac{\pi m k_B T}{\hbar^2 k_F} r \right)}.$$

$T \rightarrow 0$ esetén visszkapjuk a

$$g(r) = 1 - \frac{9}{4} \frac{1}{(k_F r)^4}$$

képletet, de $T \neq 0$ -n $g(r)$ gyorsabban, exponenciálisan tart 1-hez. Ez érthető is, hiszen a termikus mozgás a korreláció ellen dolgozik.

Magas hőmérsékleten számolva azt tapasztalnánk, hogy a valószínűségi lyuk egészen összeszűkül.

F. Függelék

Az ideális gázok elméletében leggyakrabban előforduló transzcendens függvényekre adunk formulákat.

F.1. Gamma-függvény

A gamma-függvény a faktoriális általánosításának tekinthető, ennek megfelelően így definiálhatjuk: $\Gamma(z)$ a komplex z változó azon függvénye, mely eleget tesz a

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z), \quad \Gamma(1) = 1$$

relációknak és szingularitásai a végesben nem torlódnak. (Belátható, hogy a fenti definíció egyértelmű; az analitikus szerkezetre tett megszorítás lényeges az egyértelműség szempontjából. Megjegyezzük, hogy a mondottnál erősebb megszorítást a $\Gamma(z)$ analitikus szerkezetére nem tehetünk, hiszen a függvényegyenletből azonnal belátható, hogy $\Gamma(z)$ -nek a $z = 0$, és innen következőleg a $z = -1, -2, \dots$ helyeken is, egyszerű pólusa kell legyen.)

Parciális integrálással megmutatható, hogy a fenti követelményeknek eleget tevő függvény a $\operatorname{Re} z > 0$ félsíkon előállítható a

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{z-1} dt, \quad \operatorname{Re} z > 0,$$

Euler-féle másodfajú integrállal. $\Gamma(z)$ és a faktoriális kapcsolata:

$$\Gamma(n+1) = n!, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Sokszor szükségünk van $\Gamma(z)$ félegész helyeken felvett értékeire, ezek $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$ és a függvényegyenlet segítségével azonnal megkaphatók. $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$ egyszerű bizonyítása:

$$\begin{aligned} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) &= \int_0^{\infty} e^{-t} t^{-1/2} dt = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx, \\ \Gamma^2\left(\frac{1}{2}\right) &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy. \end{aligned}$$

Áttérve síkbeli polárkoordinátákra:

$$\Gamma^2\left(\frac{1}{2}\right) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-r^2} 2\pi r dr = -\pi \int_0^{\infty} d(e^{-r^2}) = \pi.$$

Innen:

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}, \quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}, \dots$$

A statisztikus fizikában minduntalan felhasznált Stirling-formula $\Gamma(z)$ aszimptotikus sorfejtését adja az $|\arg z| < \pi$ félsíkon:

$$\Gamma(z) = z^{z-1/2} e^{-z} \sqrt{2\pi} \left(1 + \frac{1}{12z} + \frac{1}{288z^2} - \frac{139}{51840z^3} + \mathcal{O}(z^{-4}) \right).$$

z nagy értékeire csak a vezető tagokat szoktuk megtartani:

$$\ln \Gamma(z) = z \ln z - z + \mathcal{O}(\ln z), \quad |\arg z| < \pi, \quad |z| \gg 1.$$

F.2. Riemann-féle zeta-függvény

Definíciója:

$$\zeta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s}, \quad \operatorname{Re} s > 1.$$

$\zeta(s)$ -nek egy sor integrálreprezentációja ismeretes, ezek közül néhány:

$$\Gamma(s) \zeta(s) = \int_0^{\infty} t^{s-1} (e^t - 1)^{-1} dt, \quad \operatorname{Re} s > 1,$$

$$(1 - 2^{1-s}) \Gamma(s) \zeta(s) = \int_0^{\infty} t^{s-1} (e^t + 1)^{-1} dt, \quad \operatorname{Re} s > 0.$$

(Megemlítjük, hogy az eredetileg csak a $\operatorname{Re} s > 1$ félsíkon definiált ζ -függvény analitikusan folytatható az egész komplex s síkra, így pl. második integrálformulánk is érvényes az eredeti definíciós tartományon kívül $\operatorname{Re} s > 0$ -ig. A $2^{1-s} \Gamma(s) \zeta(s) \cos(s\pi/2) = \pi^s \zeta(1-s)$ formula pedig megadja ζ folytatását minden olyan $1-s$ helyre, ahol a baloldal értelmes.) A ζ -függvény értéke az argumentum néhány értékére:

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612, \quad \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1.314, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}.$$

F.3. Bose–Einstein- és Fermi–Dirac-integrálok

Definíciójuk:

$$F^{(\pm)}(s, \alpha) = \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^{\infty} \frac{x^{s-1}}{e^{x+\alpha} \pm 1} dx.$$

Belátható, hogy az ideális Bose-, ill. Fermi-gázok termodinamikai jellemzői kifejezhetők $F^{(-)}$, ill. $F^{(+)}$ segítségével. $F^{(-)}(s, \alpha)$ értelmes, ha $\operatorname{Re} s > 1$, és a valós $\alpha \geq 0$.

Ha α határozottan pozitív, akkor $s > 0$ -t elég megkövetelni. $F^{(+)}(s, \alpha)$ értelmes $\text{Re } s > 0$, és tetszőleges valós α mellett. Azonnal belátható, hogy:

$$\frac{\partial^n F^{(\pm)}(s, \alpha)}{\partial \alpha^n} = (-1)^n F^{(\pm)}(s - n, \alpha),$$

hacsak a jobboldal értelmes. Ez a formula a különböző termodinamikai deriváltak képzésénél tesz jó szolgálatot.

Az ideális Bose-gáz kondenzációjának tárgyalásánál szükségünk van az $F^{(-)}(s, \alpha)$ függvénynek az $\alpha = 0$ hely körüli viselkedésére. Ha $\lim_{\alpha \rightarrow 0} F^{(-)}(s, \alpha)$ létezik, akkor egyenlő $\zeta(s)$ -sel. Általában igaz:

$$F^{(-)}(s, \alpha) = \Gamma(1 - s) \alpha^{s-1} + \zeta(s) + \mathcal{O}(\alpha),$$

hacsak s nem pozitív egész. (Az s pozitív egész esete külön részletezést igényelne, ezt mellőzzük, mivel számunkra a Bose-gáz elméletében nincs jelentősége.)

Az ideális Fermi-gáz alacsonyhőmérsékleti viselkedésének tárgyalásakor használjuk $F^{(+)}$ következő aszimptotikus sorfejtését:

$$F^{(+)}(s, \alpha) \approx \frac{(-\alpha)^s}{\Gamma(s)} \left(1 + s(s-1) \frac{\pi^2}{6} (-\alpha)^{-2} + \mathcal{O}(\alpha^{-4}) \right), \quad -\alpha \gg 1.$$

Ugyancsak az alacsonyhőmérsékletű Fermi-gáz esetében érdekes és tanulságos kissé általánosabban is megvizsgálni a különböző fizikai mennyiségek $T \approx 0$ viselkedését. Ezek

$$\int_0^{\infty} g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$$

alakú integrálokkal adhatók meg, ahol

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1}.$$

$1/\beta = k_B T \ll \mu$ esetén $f(\varepsilon)$ kevéssé tér el a zérushőmérsékleten érvényes lépcsős-függvény formától, így deriváltja hasonlóan viselkedik, mint a Dirac-féle δ -függvény, ezt használhatjuk fel a következő állítás bizonyítására:

$$\int_0^{\infty} g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\mu} g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 g'''(\mu) + \dots,$$

vagy parciálisan integrálva:

$$-\int_0^{\infty} \varphi(\varepsilon) \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} d\varepsilon = \varphi(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \varphi''(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 \varphi''''(\mu) + \dots,$$

ahol $\varphi'(\varepsilon) = g(\varepsilon)$, és feltettük, hogy $\varphi(0) = 0$, valamint azt, hogy $|g(\varepsilon)|$ nagy ε értékekre exponenciálisan lassabban nő. Mivel $|(df/d\varepsilon)|$ az $|\varepsilon - \mu| \leq k_B T$ intervallumon kívül nagyon kicsi, ezért ha $\varphi(\varepsilon)$ -t a μ körül sorbafejtjük és a $\int_0^\infty \varphi(\varepsilon) (df(\varepsilon)/d\varepsilon) d\varepsilon$ integrálba helyettesítjük, az integráció alsó határát $-\infty$ -be toljuk ki (ezzel csak exponenciálisan kis hibát követünk el), majd felhasználjuk az

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu)^n \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} d\varepsilon = \begin{cases} -1, & n = 0, \\ 0, & n = 1, 3, 5, \dots, \\ -2(k_B T)^n n! (1 - 2^{-n+1}) \zeta(n), & n = 2, 4, 6, \dots, \end{cases}$$

formulákat, azonnal megkaphatjuk az állítást. Ha g hatványfüggvény, akkor az állítás visszaadja az $F^{(+)}(s, \alpha)$ függvény $\alpha \rightarrow -\infty$ aszimptotikus sorát.

Végezetül vizsgáljuk $\alpha \gg 1$ esetét. Ekkor az

$$F^{(\pm)}(s, \alpha) = \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty \frac{x^{s-1} e^{-x-\alpha}}{1 \pm e^{-x-\alpha}} dx$$

integrálban $e^{-x-\alpha} \ll 1$ minden x -re, ezért az integrandust az exponenciális szerint sorbafejthetjük:

$$\begin{aligned} F^{(\pm)}(s, \alpha) &= \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty dx x^{s-1} e^{-x-\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} (\mp 1)^n e^{-nx-n\alpha} \\ &= (\mp 1) \frac{1}{\Gamma(s)} \sum_{n=1}^{\infty} (\mp 1)^n e^{-n\alpha} \int_0^\infty dx x^{s-1} e^{-nx} \\ &= (\mp 1) \frac{1}{\Gamma(s)} \sum_{n=1}^{\infty} (\mp 1)^n e^{-n\alpha} n^{-s} \Gamma(s) = (\mp 1) \sum_{n=1}^{\infty} (\mp 1)^n \frac{e^{-n\alpha}}{n^s}. \end{aligned}$$

Ezek a sorok $\alpha \gg 1$ esetén gyorsan konvergálnak; segítségükkel a kvantumstatisztikáknak a klasszikus statisztikától való eltérése könnyen tanulmányozható.