

1.5. Sok (azonos) részecskéből álló rendszer vizsgálata

1.5.1. Az energia operátora és az állapotfüggvény

Eddig csak egyetlen részecske kvantummechanikai tulajdonságait vizsgáltuk. A valóságban azonban szinte mindig több azonos részecskéből álló rendszerrel van dolgunk (pl: atomok elektronszerkezete) Szükség van tehát a kvantummechanika sokrészecskés kiterjesztésére. Mindezt az atomokon, mint egy konkrét reális példán, fogjuk bemutatni. Természetesen a kapott általános törvények más, sok azonos részecskéből álló rendszerre is érvényesek. A szokásos sémát alkalmazzuk: "Klasszikus mechanika → Operátorok → Sajátérték egyenlet → Fizikai értelmezés → Mérés."

Tekintsünk N darab pontszerű elektrontól álló klasszikus fizikai rendszert. A rendszer teljes dinamikai leírásához ismerni kell minden elektron helyét és impulzusát. Ezek lesznek tehát a dinamikai alapmennyiségek: $\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \vec{p}_3, \dots, \vec{p}_N\}$. A rendszer Hamilton függvénye (azaz az összenergiát megadó függvény) tartalmazza a részecskék közötti kölcsönhatást megadó $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$ potenciális energia kifejezését is.

A kvantummechanikára a 2. axióma szerint kell áttérni. Az alapmennyiségekhez rendelt operátorok definiálása az egyetlen részecske esetén megtanultak mintájára történik. Azaz minden egyes elektron hely- és impulzuskoordinátájához a szokásos módon rendelünk operátorokat.

Hanyagoljuk el a spin-pálya kölcsönhatást! A Hamilton operátor most $3N$ független változót tartalmaz, így a (pálya)állapotfüggvény is egy $3N$ változós függvény lesz: $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$. A részecskék (elektronok) közötti (Coulomb) kölcsönhatást megadó potenciális energia olyan, hogy a rendszer hullámfüggvénye nem szeparálható, azaz nem fejezhető ki egyrészecske hullámfüggvények szorzataként:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \neq \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \cdot \psi_3(\vec{r}_3) \cdot \dots \cdot \psi_N(\vec{r}_N).$$

Egyszerű számolással meggyőződhetünk arról, hogy egy $3N$ változós függvény kiszámítása gyakorlatilag megoldhatatlan feladatot jelent. Tekintsük például a nátrium atomot! Ennek 11 db elektronja van. Így a állapotfüggvény 33 db változót tartalmaz. Ha minden változó csak 10 értéket vesz fel (ami eléggé pontatlan számolást jelentene), akkor 10^{33} adatot kell kiszámítani. Tegyük fel, hogy egyetlen adatot 1 nanosecundum (10^{-9} secundum) alatt lehet meghatározni. Akkor ehhez 10^{24} sec idő szükséges. Tájékozódásul az Univerzum kora 15 milliárd év, azaz kb. $5 \cdot 10^{17}$ secundum. Látható, hogy sokváltozós állapotfüggvény egzakt kiszámítása lehetetlen. Számolni csak szeparált alakban megadott állapotfüggvénnyel lehet. Ezért **közelítéseket fogunk alkalmazni**.

A részecske rendszer pálya állapot függvényének a fizikai tartalma (az egyrészecske állapotfüggvényhez hasonlóan) a részecskék megtalálási valószínűségével van kapcsolatban. Pontosabban a

$|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)|^2 dV_1 dV_2 dV_3 \dots dV_N$ kifejezés annak a valószínűségét jelenti, hogy az az első részecskét az \mathbf{r}_1 pont dV_1 környezetében, ugyanakkor második részecskét az \mathbf{r}_2 pont dV_2 környezetében, stb... , az N-ik részecskét az \mathbf{r}_N pont dV_N környezetében találjuk.

1.5.2. A Hartree közelítés és az SCF módszer

A lehető legegyszerűbb, a valóságban is önállóan létező "sok elektronos" rendszer a Hélium atom. Csak két elektronnal rendelkezik ugyan, de ez már elegendő ahhoz, hogy a kvantummechanikai több részecske probléma közelítő módszereit bemutassuk rajta.

A továbbiakban a spin-pálya kölcsönhatást elhanyagoljuk, így csak a pályaállapot-függvényt kell meghatározni. A spint csak az állapotok betöltésekor alkalmazandó Pauli elvnel vesszük figyelembe. Mint arra

már a bevezetőben utaltunk, az elektronok közötti kölcsönhatás miatt a pályaalapot-függvény nem szeparálható, azaz az egzakt megoldás nem írható fel két egyrészecske állapotfüggvény szorzataként.

Kiindulásul próbálkozhatunk a legdurvább közelítéssel, amikor is az elektronok közötti kölcsönhatást elhagyjuk. Ekkor mindkét elektron csak az atommag elektromos terét érzékeli ugyanúgy, mint a hidrogénszerű ion esetén. A rendszer hullámfüggvénye most már szeparálható. A két hullámfüggvény mindegyikére ugyanazt a (hidrogénszerű ionnál már részletesen megoldott) Schrödinger egyenletet kapjuk, csak az egyikben az \mathbf{r}_1 a másikban az \mathbf{r}_2 változó szerepel. Matematikailag tehát csak egyetlen egyenletet kell megoldani. Ennek az Schrödinger egyenletnek a megoldásait már ismerjük. Ezek szolgáltatják azokat a lehetséges állapotokat, amelyeket a két elektron a Pauli-elv szerint majd betölt Tulajdonképpen a már megismert szemléletes "blokkdiagram" módszerhez jutottunk.

A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a kölcsönhatás mentes elektron modell meglehetősen pontatlan. Szükség van az elektronok közötti kölcsönhatás valamilyen módon történő figyelembe vételére is! Két, egymásnak élesen ellentmondó dolgot kell összeegyeztetnünk. Egyrészt számolnunk kell a kölcsönhatással, de ugyanakkor a szeparálhatóságot is valahogyan biztosítanunk kell. Ezt a feladatot az ún. Hartree közelítéssel sikerült megoldani.

Az egyszerűség végett maradjunk továbbra is a Hélium atomnál! Mint már említettük, ezen a két elektronból álló rendszeren az eljárás lényege már bemutatható és az eredmények majd igen szemléletesen általánosíthatók sok elektronból (sok azonos részecskéből) álló rendszerre is.

A 3. és a 4. axiómából látható, hogy ha az elektronrendszer átlagenergiáját éppen valamelyik $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ "energia sajátállapotban"(!) számoljuk ki, akkor pontosan az ehhez az állapothoz tartozó E energiaszintet kapjuk meg. Ha a Ψ egzakt állapotfüggvény helyett valamilyen $\tilde{\Psi}$ közelítő függvényt használunk, akkor az így adódó kvantummechanikai átlag csak közelítőleg adja meg a valódi (mérhető) energia értékét: $\tilde{E} = \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle \approx E$

Az eddigiekből kiderült, hogy sokelektronos rendszerek esetén az egzakt (és ezért nem szeparálható!) állapotfüggvényeket nem ismerjük és pontos meghatározásukra még csak reményünk sincsen. Ezért csak közelítő megoldásokra szorítkozhatunk! A közelítés "jósága" attól függ, hogy a fentebb említett átlagérték mennyire közelíti meg a kísérletekben mérhető energia (saját)értéket. Ez támpontot ad egy közelítő eljárás kidolgozására.

Keressük ugyanis azt a lehető legjobb közelítést, amely $\tilde{\Psi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \equiv \varphi_i(\vec{r}_1)\varphi_j(\vec{r}_2)$ szeparált alakba írható. Ezt nevezzük "egyrészecske, vagy egyelektron" közelítésnek. A teljes rendszer, szorzat formájában felírt állapotfüggvényében szereplő $\varphi_i(\vec{r}_1)$ és $\varphi_j(\vec{r}_2)$ tényezőket pedig "egyrészecske (vagy egyelektron) állapotfüggvényeknek" hívjuk. Ezzel tulajdonképpen azt tételeztük fel, hogy fizikailag is van értelme egy elektron állapotáról beszélni egy elektronrendszeren belül! Ekkor ezeket a φ_i, φ_j egyelektron állapotokat olyan Schrödinger egyenletekből határozhatjuk meg, amelyekben az elektronok közötti kölcsönhatást is figyelembe vesszük. Ez formálisan úgy történik, hogy az egyelektron Schrödinger egyenletekbe egy-egy új potenciális energia tagot $\{U_1(\vec{r}_2), U_2(\vec{r}_1)\}$ írunk be, amelyik a másik elektron hatását modellezi. Ennek a potenciálnak a megadásán múlik a közelítő módszer eredményessége. Létezik olyan szisztematikus (görög szó, szigorúan következtetést jelent) eljárás, amellyel ez a potenciál egyre nagyobb pontossággal meghatározható. Mi, ehelyett első közelítésként, egy igen szemléletes módon megkonstruálható potenciált fogunk használni. Ezt nevezzük Hartree-közelítésnek. A keresett potenciálhoz heurisztikus úton juthatunk el.

Vegyük, tehát a Hélium atomot és határozzuk meg a második elektron hatását az elsőre! Tekintsük a második elektront egy olyan $\rho_j(\vec{r}_2)$ töltésfelhőnek, amelyet az ő $\varphi_j(\vec{r}_2)$ egyrészecske állapotfüggvénye határoz meg a következő (triviális) módon $\rho_j(\vec{r}_2) \equiv -e \cdot |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2$. Azaz az elektron töltését a megtalálási valószínűségnek megfelelően fogjuk "elkenni" a térben. Ennek a töltésfelhőnek az elektromos terét fogja érzékelni az első elektron. Így a pozitív töltésű atommag Coulomb kölcsönhatását megadó $V_c(\vec{r}_1)$ potenciális energia mellett fellép a második elektron ugyancsak Coulomb hatása által létrehozott

$$U_2(\vec{r}_1) = \int \frac{e^2 |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dV_2 \text{ ún. Hartree potenciális energia tag is. Ezt a két potenciálfüggvényt kell tehát}$$

beírunk az első elektron Schrödinger egyenletébe:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 + V_c(\vec{r}_1) + U_2(\vec{r}_1) \right] \varphi_i(\vec{r}_1) = \tilde{\epsilon}_i \cdot \varphi_i(\vec{r}_1).$$

Ugyanígy járunk el a másik elektron esetében is.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 + V_c(\vec{r}_2) + U_1(\vec{r}_2) \right] \varphi_j(\vec{r}_2) = \tilde{\epsilon}_j \cdot \varphi_j(\vec{r}_2).$$

Az így kapott ún. "csatolt integro-differenciálegyenlet rendszer" megoldása sem egyszerű, de legalább egy elvileg kezelhető modellhez jutottunk. Ezt a közelítést "SCF módszernek" hívjuk és mindig így fogunk rá hivatkozni. Az "SCF" egy betűszó, a Self Consistent Field angol kifejezésből származik. Ennek jelentése kb. "önmagával összhangban lévő mező". Az elnevezés valóban találó, hiszen a φ egyelektron állapotfüggvények éppen ezen φ -k által definiált U Hartree potenciálok segítségével határozhatók meg.

Az egyenleteket iterációs módon (fokozatos megközelítéssel) old(hat)juk meg. Azaz kiindulásul feltételezünk egy $\varphi^{(0)}$ megoldást. Ezekkel kiszámítjuk a $U^{(0)}$ Hartree potenciálokat, és az így adódó Schrödinger egyenleteket megoldjuk. A kapott $\varphi^{(1)}$ megoldásfüggvények által meghatározott új $U^{(1)}$ Hartree potenciálok újabb $\varphi^{(2)}$ megoldásfüggvényeket szolgáltatnak stb.... Az eljárást addig kell folytatnunk, ameddig a két egymást követő lépésben kapott állapotfüggvények már csak kevésbé térnek el egymástól, azaz $\varphi^{(n)} \approx \varphi^{(n+1)}$. Sajnos ez az eljárás nem mindig konvergál! Ekkor újabb "trükköket" kell kitalálni. De ez már nem fizikai hanem inkább numerikus számítási probléma.

OROSZ L. Kvantummechanika 75. oldal

A Hartree módszert kételektronos rendszerre mutattuk be, de természetesen tetszőleges N számú elektront tartalmazó rendszerre is alkalmazható. Ekkor N db csatolt egyelektron Schrödinger egyenletünk lesz. Mindegyik egyenletben a Hartree potenciál a többi ($N-1$ db.) elektron hatását foglalja magába. Már kis N -ek esetén is a számolási nehézségek igen nagyok. Ezen egy újabb közelítéssel segíthetünk.

Ennek alap gondolata az, hogy minden elektron teljesen egyforma. Ezért feltételezhetjük, hogy az adott rendszer valamelyik elektronjának a Hartree-potenciálja egy "bizonyos mértékig ugyanolyan (?) " lesz mint a rendszer bármely más elektronjáé. Azaz a rendszeren belül minden egyelektron Schrödinger egyenlet gyakorlatilag ugyanolyan. (Éreznünk kell, hogy az óvatos fogalmazás nem véletlen!) Így tehát matematikai értelemben ismét csak egyetlen Schrödinger egyenletünk lesz, amelyben a Hartree potenciált egy valamilyen közelítő, kiátlagolt potenciálfüggvény alakjában adjuk meg. Ezt gyakran egybeolvasztjuk a külső testek által produkált potenciálokkal (pl.: az atommagok vagy iontörzsek hatásával) és ezt így együtt valamilyen ún. "modellpotenciállal" közelítjük. Ezek a modellpotenciálok bonyolult rendszerek esetén nagy intuíciót követelő elméleti megfontolások alapján adhatók meg. De ez már az ezen a területen tevékenykedő fizikusok feladata.

Az így kapott egyelektron Schrödinger egyenlet $\{\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_n, \dots\}$ sajátfüggvény rendszere fogja szolgáltatni a rendszer elektronjainak a lehetséges állapotait. Ezen állapotok betöltése a Pauli-elv figyelembevételével történik. Itt ismét a már tanult "blokk diagramra" kell utalnunk.

Egy ilyen intuitív modellpotenciállal mi is találkozunk majd a fémek szabadelektron elméletének a tárgyalása során. Ennek a lényege az, hogy a fémekben lévő bármelyik vezetési elektronra a kristályt alkotó pozitív iontörzsek és a nagyszámú többi elektron egyszerre hat. Ezek első közelítésben semlegesítik egymást és így az elektron a fém belsejében "nem észlel" eredő töltéseket, ezért "szabadon" (?) tud mozogni. A felület közvetlen közelében a fizikai viszonyok azonban megváltoznak. Ezt mutatja az a tény, hogy az elektronok maguktól nem hagyják el a fémeket, mert az iontörzs- és elektron-háttér ezt valamilyen módon megakadályozza. Ez az amúgy

igencsak bonyolult hatás egy potenciáldobozzal helyettesíthető. Ez lesz most a modellpotenciálunk. A térbeli potenciáldoboz esetén kapott állapotfüggvények adják a fémelektronok lehetséges állapotait. A további részletekre és a belőlük levonható fizikai következtetésekre még a későbbiekben visszatérünk majd.

1.5.3. A Pauli elv

Tekintsünk egy N db azonos részecskéből álló rendszert! Minden egyes részecskét most az \vec{r}_i helykoordinátájával és a ξ_i spinváltozójával jellemzünk. Ezt az (\vec{r}_i, ξ_i) koordináta négyest egy \bar{x}_i szimbólumba foglaljuk össze. A rendszer teljes spinpálya állapotfüggvénye tehát most így írható fel: $\Phi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \dots, \bar{x}_N)$. A részecskék legyenek egymástól megkülönböztethetetlenek. Ekkor, ha két részecskét megcserélünk akkor a rendszerben semmiféle fizikai változást észlelni nem lehet. Ez azt is jelenti, hogy az állapotfüggvény fizikai tartalmának sem szabad megváltoznia. Azaz a $|\Phi|^2$ invariáns (változatlan) két részecske megcserélésével szemben. Ez magára a Φ állapotfüggvényre nézve azt jelenti, hogyha a rendszerben két részecskét megcserélünk, akkor a Φ egy egységnyi abszolút értékű komplex számmal fog szorozódni. Ugyanazon két részecske kétszeres cseréje az eredeti sorrendet adja vissza. Ezért végül is az adódik, hogy ha a rendszer bármely két azonos részecskéjét megcseréljük, akkor a Φ állapotfüggvény $(+1)$ -el vagy (-1) -el szorozódik, azaz vagy előjelet vált vagy nem. Ekkor azt mondjuk, hogy a rendszer állapotfüggvénye szimmetrikus $(+)$ illetve antiszimmetrikus $(-)$.

A kérdés mármost az, hogy a természetben vajon melyik eset valósul meg? A tapasztalat azt mutatja, hogy mindkettő! Ezt a megfigyelésünket az ún. **“általános Pauli”** elvben fogalmazzuk meg. Eszerint:

“Fermionokból” álló rendszer állapotfüggvénye antiszimmetrikus míg a “bozonokból” álló szimmetrikus.

A fermionok a feles spinű részecskék gyűjtő neve. Azok a részecskék tartoznak ide, amelyeknek a S_z spinje

$$\left\{ \pm \frac{1}{2} \hbar, \pm \frac{3}{2} \hbar, \pm \frac{5}{2} \hbar, \pm \dots \right\}.$$

A fermionok E. Fermi és P.A.M- Dirac által kidolgozott kvantum-statisztikai

törvényeket követik. Innen van az elnevezésük is. A bozonok az egész spinű részecskék gyűjtő neve. Azok a részecskék tartoznak ide, amelyeknek az S_z spinje: $\{0, \pm \hbar, \pm 2\hbar, \pm 3\hbar, \pm \dots\}$. A bozonok kvantumstatistikáját Bose és A. Einstein dolgozta ki. Az elnevezés az ő munkásságukra utal. Az általánosított Pauli elv tehát egy alapvető szimmetria következtében fellépő, igen általános és ezért nagyon fontos törvényt fogalmaz meg, amely a vizsgált rendszert alkotó azonos mikrorészecskék megkülönböztethetlenségéből fakad. Ezáltal a kvantummechanika axiómarendszerét sokrészecskéből álló rendszerekre is kiterjeszti.

A rendszer állapotfüggvényének a szimmetriájában jelentkező látszólag “kis” (előjel) különbségnek messzemenő következményei vannak, ami miatt a kétféle rendszer makroszkopikus viselkedése lényegesen eltér majd egymástól. Ennek oka viszonylag egyszerűen belátható.

Tekintsünk egy, két fermionból álló rendszert. Ha a rendszer $\Phi(\bar{x}_1, \bar{x}_2)$ állapotfüggvényét közelítőleg a tanult módon $\tilde{\Phi}(\bar{x}_1, \bar{x}_2) = \phi_1(\bar{x}_1)\phi_2(\bar{x}_2)$ szeparált alakba írjuk, akkor az nem teljesíti az általános Pauli elvet. Azaz nem vált előjelet, ha a két fermion megcseréljük. Mivel két fermion teljesen egyforma, így bármelyik lehet akármelyik (ϕ_1 -el vagy ϕ_2 -vel jelölt) egyrészecske spinpálya állapotban. Ezért ezt is figyelembe kell venni, amikor az egyes fermionokkal betöltjük az egyrészecske állapotokat. A mi esetünkben ez a következő lesz:

$$\tilde{\Phi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) - \phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_1)].$$

Az $1/\sqrt{2}$ együttható azt fejezi ki, hogy mind a kétféle részecske kiosztásnak egyformán $1/2$ a valószínűsége. A fenti kifejezés matematikailag tömörebben egy determináns formájába is írható:

$$\tilde{\Phi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) \end{vmatrix}.$$

Ezért az ily módon megkonstruált állapotfüggvényt, utalva annak matematikai alakjára, "determináns hullámfüggvénynek" szoktuk nevezni. Hangsúlyoznunk kell a következőt. Annak ellenére, hogy ez a "determinánsos" felírás pusztán csak a tömörítés célját szolgálja, mégis (mint az mindjárt kiderül) az általánosítás során igen nagy könnyebbséget jelent majd.

Ha nem csak kettő, hanem pl. "N" db. (azonos) fermionból áll a rendszer, akkor is hasonló módon járunk el közelítő $\tilde{\Phi}$ állapotfüggvény előállításakor. Vesszünk N db. egyrészecske spinpálya állapotot, és ebbe elhelyezzük az N db. fermiont. Csak akkor kapunk antiszimmetrikus $\tilde{\Phi}$ állapotfüggvényt, ha egy spinpálya állapotba maximum egy fermiont teszünk, és a rendszer állapotfüggvényét az összes lehetséges kiosztás (permutáció) megfelelő szuperpozíciójaként állítjuk elő (1. axióma). Az egyes permutációknak megfelelő állapotfüggvényeket úgy kell szuperponálni, hogy az így kapott eredő állapotfüggvény antiszimmetrikus legyen. Az kétrészecske esetből látható, hogy a közelítő állapotfüggvényt egy egyrészecske állapotokból felépített determináns alakjában célszerű felírunk. Ugyanis a "determináns hullámfüggvény" kifejtési definíciója éppen úgy váltogatja az egyes tagok előjelét, hogy az antiszimmetrikussá teszi magát az állapotfüggvényt. Egyszerűen belátható az is, hogy a determináns hullámfüggvény eleget tesz az eredeti Pauli-elvnek, amely szerint nem lehet két fermion (pl. elektron) ugyanabban a spin-pálya állapotban.

Vizsgáljunk most meg egy két bozonból álló rendszert. Ha megint az egyszerű szorzat alakban felírt $\tilde{\Phi}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \phi_1(\vec{x}_1)\phi_2(\vec{x}_2)$ szeparált állapotfüggvényt tekintjük, akkor ez nem teljesíti ebben az esetben sem az általános Pauli elvet. Azaz, ha a két bozont megcseréljük, akkor nem kapjuk vissza magát a változatlan $\tilde{\Phi}$ állapotfüggvényt. A megoldás menete most is az, mint a fermionok esetén volt. Mivel a két bozon teljesen egyforma, így akármelyik kerülhet bármelyik állapotba. Tehát a teljes rendszer hullámfüggvényében az összes olyan lehetséges elrendezést figyelembe kell venni, amelynek a összenergiája megegyezik. A szimmetria most akkor is teljesül, ha mind a két fermion ugyanabban a pályaállapotban van. Ez egy lényeges különbség a fermion és a bozon rendszer között. Ez akkor válik még jobban szembeütővé, ha viszonylag nagyszámú részecskéből álló rendszerek alapállapotát hasonlítjuk össze. Látható, hogy fermionrendszer esetén az állapotok egy magas energiaszintig be vannak töltve, ugyanakkor minden bozon a legkisebb energiájú állapotban van. Ez pedig lényeges különbségre vezet a két rendszer makroszkopikus viselkedésében. A későbbiekben majd látunk erre példákat is.

Nagyon nagyszámú részecskéből álló rendszerek makroszkopikus viselkedésének a leírásával a termodinamika foglalkozik. A rendszer állapotának a jellemzésére (termodinamikai) állapotjelzőket használunk (pl.: nyomás, térfogat, hőmérséklet, entrópia, részecskeszám = össztömeg, kémiai potenciál, stb...). Ezekről az eddigi fizika tárgyakban (FizikaC1 és C2) már részletesen tanultunk.

Az igen részletes, minden egyes részecskét nyomon követő (és emiatt gyakorlatilag megvalósíthatatlan!) mikroszkopikus tárgyalás és a mikrofizikai háttérrel teljesen elfeledkező termodinamikai leírás között a "statisztikus fizikai" modell jelent egy közbülső, áthidaló megoldást. A továbbiakban ezzel a módszerrel fogunk nagy vonalakban megismerkedni.

1.5.4. Kvantumstatisztikák

Az előzőekben már megbeszéltük, hogy nagyszámú azonos részecskéből álló rendszerek kvantummechanikai tárgyalásakor mindig az egyrészecske közelítésben dolgozunk. Feltesszük, hogy a rendszerben definiálhatók egyrészecske állapotok. Tételezzük fel, hogy ezeket valamilyen módon a lehető legpontosabban sikerült már meghatároznunk. A statisztikus fizika azt vizsgálja, hogy ezek az egyrészecske állapotok hogyan vannak betöltve a rendszer egy, makroszkopikus állapotjelzőkkel jól definiált, termodinamikai

(makro) állapotában. Mint azt láttuk, a "betöltési szabály" más a fermionokra (egy spinpálya állapotban legfeljebb egy fermion lehet) és megint más a bozonokra (itt egy spinpálya állapotban akárannyi bozon lehet) nézve. A két fajta rendszert egyszerre fogjuk tárgyalni. Az általános módszer ugyanis mindkét esetben ugyanaz. Így jól láthatóak majd a különbségek is.

A rendszer egy gerjesztett (nem a legalacsonyabb energiájú) állapotát fogjuk vizsgálni. Ez a makroszkopikus skálán (termodinamika) azt jelenti, hogy a rendszer hőmérséklete az abszolút nulla fölött van. Az egyrészecske állapotok általában degeneráltak, azaz több állapot is van, amelynek az energiája ugyanakkora. Legyen d_i azon egyrészecske állapotok száma, amelyek ugyanahhoz az \mathcal{E}_i energiaszinthez tartoznak. Legyen az \mathcal{E}_i energiájú részecskék száma a rendszerben n_i . Azaz a d_i lehetséges állapotban összesen n_i számú részecske van. A feladat az, hogy kiszámítsuk az n_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) számokat a T hőmérséklet függvényeként. Magyarul az, hogy meghatározzuk, hogyan töltődnek be az egyrészecske állapotok a T hőmérsékleten.

A megoldás elvi módszerével már a klasszikus kinetikus gázelmélet kapcsán megismertkedtünk. Ismételjük át az ott bevezetett fogalmakat! Ezek: a makroállapot, a mikroállapot és a termodinamikai valószínűség. A makroállapot tulajdonképpen egy termodinamikai állapot, azaz a rendszernek egy, a mérhető makroszkopikus állapotjelzőkkel meghatározott, állapotát jelenti. A mikroállapot a részecskék szintjén jelenti a rendszer egy állapotát, tehát ekkor minden egyes részecske állapotát ismernünk kell. Nyilvánvaló, hogy a rendszer egy makroállapotához nagyon-nagyon sok mikroállapot tartozik. Gondoljunk csak a kinetikus gázelméletre mint analógiára! A termodinamikai valószínűség éppen az a W szám, amely megadja, hogy egy adott makroállapotot hány mikroállapot valósít meg. Mármint a **statisztikus fizika alapfeltevése** (amit az általa kapott helyes eredmények sokasága bizonyít) az, hogy a rendszer minden mikroállapota egyforma valószínűséggel valósul meg. Azaz a Természet nem részesít előnyben egyetlen egy mikroállapotot sem a többihez képest. Ezek után már nyilvánvaló, hogy a valóságban az a makroállapot fog megvalósulni, amelyet a legtöbb mikroállapot valósít meg. Azaz amelynek a termodinamikai valószínűsége a legnagyobb. (Innen adódik az elnevezés is.)

A most vizsgálandó modellünkben egy makroállapotot az $\{n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots\}$ adatsor határoz meg. Egy mikroállapot pedig egy lehetséges részecske-betöltést jelent. A feladat tehát azon n_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) betöltési számok meghatározása, amelyeknél a $W(n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots)$ termodinamikai valószínűség maximális értéket vesz fel.

A rendszer termodinamikai valószínűsége az egyes energiaszinteken számítható lehetséges betöltések szorzata lesz. Hiszen bármelyik energiaszinten egy megadott konkrét betöltési elrendezéshez a többi energiaszinten lehetséges összes elrendezés hozzárendelhető. A feladat tehát arra korlátozódik, hogy meghatározzuk azt, hogy d_i állapotot hányféleképpen lehet n_i fermionnal illetve bozonnal betölteni. Ismerve a fermionokra és a bozonokra érvényes betöltési szabályokat, az alábbi modellekhez juthatunk.

A W termodinamikai valószínűség matematikai képlete mind a fermion, mind pedig a bozon rendszer esetén egyszerű kombinatorikai modell segítségével megadható.

Fermionok esetén az ekvivalens kombinatorikai feladat a következő "Hányféleképpen lehet d_i darab dobozba n_i darab egyforma golyót elhelyezni úgy, hogy egy dobozba maximum egy golyó kerüljön?".

Bozonok esetén az ekvivalens kombinatorikai feladat pedig a következő: "Hányféleképpen lehet $(d_i - 1)$ darab egyforma falat és n_i darab egyforma golyót egy sorban elhelyezni?"

A feladat ezek után az, hogy mindkét rendszer esetén a $W(n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots)$ többváltozós függvény maximumát megkeressük. Azonban a folytonos (!) változóknak tekintett n_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) betöltési számok most nem függetlenek egymástól. Két "mellékfeltételt" kell kielégíteniük. Ugyanis a rendszerben a részecskék N száma adott és a rendszer összenergiája a vizsgált termodinamikai állapotban szintén egy meghatározott E érték. Tehát egy ún. "feltételes szélsőérték" feladattal állunk szemben. Az ilyen típusú feladatokat a Lagrange [kiejtése "lagranzs"] által kidolgozott módszerrel oldjuk meg. Ennek az alapgondolata az, hogy a vizsgálandó függvényhez úgy "adunk hozzá zérust", hogy valójában az a mellékfeltételeket tartalmazza. Az így kiegészített

függvénynek már a közönséges (feltétel nélküli) maximumát kell megtalálni. A megjelenő két új paraméter (α és β) fizikai jelentését is tisztáznunk kell majd. A számolás során érthetővé váló matematikai okok miatt nem a W -nek, hanem az $\ln W$ -nek fogjuk a maximumát megkeresni. Mivel nekünk igazából a maximum helye, azaz az n_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) betöltési számok, kellene így ez megtehető. Ugyanis az "ln" egy monoton függvény!

A faktoriálisok logaritmusai az ún. Stirling [kiejtése: "sztörling"] formulával egyszerű, jól viselkedő folytonos függvényre alakítható, amelynek a deriváltja könnyen számítható.

OROSZ L. Kvantummechanika 80. oldal

A maximum létezésének a szükséges feltétele az, hogy az elsőrendű derivált zérus legyen. Mivel most többváltozós függvényről van szó, ezért ugyanez igaz a parciális deriváltakra is. A számolás eredményeként megkaptuk azt, hogy az egyes (ϵ_i) energiaszinteken hány darab részecskének kell lenni ahhoz, hogy az a maximális termodinamikai valószínűségre vezessen. Ami azt jelenti, hogy egy tetszőleges termodinamikai állapotban meg tudjuk határozni a részecskék energia szerinti eloszlását. A n_i betöltési számok és a d_i lehetséges állapotszámok (degeneráció) közötti kapcsolatot az $f(\epsilon_i, \alpha, \beta)$ ún. "eloszlásfüggvény" teremti meg. Ez azt mondja meg, hogy az adott ϵ_i energiaszinten lévő n_i részecskék száma hányad része illetve hányszorosa a lehetséges d_i állapotoknak. Valójában ez volt a kitűzött statisztikus fizikai feladatunk. Hátra van még a két szabad paraméterünk, az α és a β fizikai jelentésének a tisztázása. Ezeket a két makroszkopikus állapotjelző (N és E) által definiált mellékfeltételeken keresztül vezettük be. Ezért tehát az α -t és a β -t a rendszer termodinamikai állapota egyértelműen meg kell, hogy határozza.

Mivel a rendszerünk nagyon nagyszámú részecskét tartalmaz, így a viszonylag magas (ϵ_i) energiaszintek is be lesznek töltve és az n_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) betöltési számok (az esetek majd mindegyikében) szintén nagyon nagyok lesznek. Ez azt jelenti, hogy a relatív kvantálás elhanyagolható lesz (lásd a potenciáldoboz példáját a 18. oldalon), azaz kvázi-folytonos energiaskálán dolgozhatunk. Ekkor a d_i degeneráció helyett be lehet vezetni a $g(\epsilon)$ ún. spinpálya állapot-sűrűséget. Gyakran, ha ez nem okoz félreértést, egyszerűen csak állapotsűrűséget mondunk. Ez azt jelenti, hogy a $g(\epsilon)d\epsilon$ kifejezés megadja az $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$ tartományba tartozó spinpálya-állapotok számát. A $g(\epsilon)$ spinpálya állapotok száma a d_s spinállapotok és az $N(\epsilon)$ pályaállapotok számának a szorzataként írható fel.

OROSZ L. Kvantummechanika 81. oldal

Ugyanígy a $n(\epsilon)d\epsilon$ kifejezés megadja azon részecskék számát, amelyeknek az energiája az $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$ energiatartományba esik. Az eloszlásfüggvény felhasználásával ez az $n(\epsilon) = g(\epsilon) \cdot f(\epsilon, \alpha, \beta)$ módon számítható ki.

A β paraméter meghatározása az E összenergiára vonatkozó mellékfeltételből történik. Mivel a rendszer összenergiája a termodinamika szintjén a rendszer T hőmérsékleteként mérhető, így a β paraméter a T hőmérséklettel kell, hogy kapcsolatba legyen. Ez a kapcsolat legegyszerűbben a korrespondencia elv segítségével kapható meg. Eszerint ugyanis nagy energiaszinteken, ahol a kvantálás már elhanyagolható, a kvantummechanika statisztikus törvényének (Fermi-Dirac és Bose-Einstein) a klasszikus statisztika törvényébe (Maxwell) kell átmennie. Ez akkor teljesül ha a β paraméter a T hőmérséklet reciprokával arányos, azaz $\beta = 1/kT$ (ahol "k" a Boltzmann állandó).

Az α paraméter meghatározása az N összrészecskeszám állandóságából határozható meg. Az előbbihez hasonló általános megoldás most nincsen. Részleteket csak a $g(\epsilon)$ állapotsűrűség konkrét ismeretében tudunk mondani, hiszen az N elméleti úton történő meghatározásához kell az állapotsűrűség. Az α paraméter helyett

bevezetjük a μ "kémiai potenciált" az $\alpha = -\mu/kT$ definícióval. A továbbiakban mindig ezt fogjuk használni. Mivel az α szerepét mostantól a μ veszi át, ezért ennek az értékét kell majd a rendszer részecskéinek a számából meghatároznunk.

AZ eloszlásfüggvényre kapott eredményeinket egy egységes matematikai formába írhatjuk:

$$f(\varepsilon, T) = \left[\exp \left\{ \frac{\varepsilon - \mu}{kT} \right\} + \delta \right]^{-1},$$

ahol $\delta = +1$ esete a Fermi-Dirac, $\delta = -1$ pedig a Bose-Einstein statisztikát adja. Látható az is, hogy a $\delta = 0$ esetében éppen a klasszikus statisztikus mechanikában tanult Maxwell-féle eloszláshoz jutunk. Ez azért megnyugtató, mert így a statisztikák területén is teljesül a korrespondencia el. Azaz a kvantumstatisztikák határesetben (magas energiaszinteken) visszaadják a klasszikus fizikában tapasztalt eredményeket.

OROSZ L. Kvantummechanika 82.oldal

A μ kémiai potenciál fizikai tartalmának a megértése nagyon lényeges a kvantumstatisztikák alkalmazása szempontjából. Ezért ezt egyszerű modellrendszerek példáján keresztül próbáljuk tisztázni.

A Fermi-Dirac statisztika, mint azt láttuk, fermionokra érvényes. Az elektronok fermionok. Ezért a szilárd testek elektromos tulajdonságainak a tárgyalásánál mindig ezzel a statisztikával találkozunk. Tekintsünk egy olyan elektronrendszert, amelynek az állapotsűrűségét egy monoton növekedő $g(\varepsilon)$ függvény írja le. Ha a rendszer alapállapotban van, azaz a hőmérséklete $T=0$ Kelvin, akkor az állapotok betöltöttségét megadó $f^{FD}(\varepsilon, T=0)$ Fermi-Dirac eloszlásfüggvény egy lépcsőfüggvény lesz. Ez azt jelenti, hogy alapállapotban az elektronok egy bizonyos $\varepsilon_F(0)$ energiaszintig minden állapotot betöltenek azon felül pedig minden állapot üres lesz. Ennek az energiaszintnek a neve "Fermi-szint" vagy "Fermi energia". Látható, hogy éppen ez a Fermi energia felel meg a μ kémiai potenciálnak. Az $\varepsilon_F(0)$ meghatározása abból a feltételből adódik, hogy az állapotokat betöltő elektronok száma N .

Ha növekszik a rendszer hőmérséklete, akkor ez azt jelenti, hogy az elektronok az alacsonyabb energiájú állapotokból magasabb energiájú állapotokba ugranak. Ez tükröződik az $f^{FD}(\varepsilon, T)$ eloszlásfüggvény alakjában is. Fermi energiának most azt az $\varepsilon_F(T)$ energiaszintet hívjuk, amelynél az eloszlásfüggvény $1/2$ értéket vesz fel. Az eloszlásfüggvény "szimmetrikus" a Fermi szint környezetében. Ez azt jelenti, hogy ha a $g(\varepsilon)$ állapotsűrűség állandó volna, akkor a hőmérséklet emelkedésével az $\varepsilon_F(0)$ Fermi szint alatt kiürülő állapotok száma éppen megegyezne az $\varepsilon_F(0)$ fölött betöltődő állapotok számával. Az elektronok N száma tehát nem változna, ahogyan annak lennie is kell. Ha a $g(\varepsilon)$ állapotsűrűség (mint a mi példánkban is) egy monoton növekvő függvény, akkor a Fermi szintet csökkenteni kell ahhoz, hogy a kiürülő és az újonnan betöltődő állapotok száma megegyezzen. Azaz ahhoz, hogy az N összelektronszám állandó maradjon az kell, hogy az $\varepsilon_F(T)$ csökkenjen az $\varepsilon_F(0)$ -hoz képest.

Tekintsünk most egy bozonokból álló rendszert! Legyen a $g(\varepsilon)$ (spinpálya)állapotsűrűség függvény olyan, hogy az egy bizonyos ε_o érték alatt zérus, felette pedig monoton növekedő. Az ε_o érték akár zérusnak is választható. Hogyan töltődnek be ezek az állapotok? Vizsgáljuk meg először az $f^{BE}(\varepsilon, T)$ Bose-Einstein eloszlásfüggvény matematikai tulajdonságait! Látható, hogy ha az ε energia a μ kémiai potenciálnál kisebb, akkor az eloszlásfüggvény értéke negatív (!). Ez azonban az eloszlásfüggvény fizikai jelentése miatt lehetetlen. Negatív számú részecske ugyanis értelmetlen dolog! Mindebből következik, hogy a μ kémiai potenciálnak mindig kisebbnek (!) kell lennie mint az ε_o érték.

Tegyük fel, hogy a bozonok száma a rendszerben a T hőmérséklet csökkenésével nem változik. Ekkor a μ kémiai potenciál értékét növelnünk kell ahhoz, hogy ezt a feltételt teljesíteni tudjuk. Tegyük fel, hogy a kémiai potenciál éppen a T_o hőmérsékleten éri el az ε_o értéket azaz $\mu(T_o) = \varepsilon_o$! Mivel a kémiai potenciál nem emelkedhet az ε_o fölé, ezért a kémiai potenciál értékét továbbra is az ε_o értéken kell tartanunk azaz $\mu(T \leq T_o) = \varepsilon_o$. Tehát a T_o hőmérséklet alatt a bozonszám állandóságát matematikailag már nem tudjuk teljesíteni.

Ezek után a továbblépéshez két lehetőség kínálkozik.

Az első az, hogy keresünk olyan bozonrendszereket, amelyekben a bozonok száma a hőmérséklet csökkenésével szintén csökken. Mint azt majd a következő fejezetekben részleteiben is látni fogjuk ilyenek valóban léteznek, sőt a mindennapi életben találkozunk is velük (bár eddig ezt még nem tudtuk).

A másik lehetőség talán még érdekesebb és különösen az alacsony hőmérsékletű fizikában van jelentősége. Tételizzük fel ugyanis, hogy a bozonok nem tűnhetnek el a rendszerből, azaz a számuk állandó kell, hogy maradjon. Ha most megvizsgáljuk az $f^{BE}(\epsilon, T)$ eloszlásfüggvény viselkedését az $\epsilon \geq \epsilon_0$ értékekre a $T_0 \geq T \rightarrow 0$ esetén, akkor azt látjuk, hogy az eloszlásfüggvény az ϵ_0 pontban igen "élesen" a végtelenhez tart. Ez a meredek növekedés az ϵ_0 érték igen kis környezetére korlátozódik. Tudjuk azonban azt, hogy a kvantumstatistikáknál bevezetett folytonos energiaskála használata válójában csak nagy energiákon indokolt. Alacsony energián az energiaszintek kvantáltsága már nem mosható el. Ez igaz most is. Azaz az ϵ_0 környezetében vissza kell térnünk a diszkrét energiaskálára. Ez pedig azt jelenti, hogy ha a hőmérséklet eléri a 0 értéket, akkor minden bozon az ϵ_0 energiájú alapállapotba kerül (ahogyan azt a 77. oldalon található bevezetőben már említettük is). A $T_0 \geq T \rightarrow 0$ folyamat során bozonok az ϵ_0 energiájú alapállapotba kezdenek felhalmozódni, tehát az összmenyiségük nem változik. A folyamat hasonlít egy fázisátalakuláshoz, ahol az egyik fázist (pl. a folyadékot) az ϵ_0 energiájú bozonok, a másik fázist (pl. a gázt) az ennél nagyobb energiájú bozonok alkotják. A jelenség neve Bose kondenzáció. A Bose kondenzáció alapján érthető meg pl. az abszolút zérus fok közelében fellépő szupravezetés, vagy a szuperfolyékonyság jelensége.

1.5.5. Bozonokból álló rendszer

A elektromágneses hullámok és a kvantummechanikai foton fogalma azt sugallja, hogy bármilyen klasszikus fizikai hullámjelenség a kvantummechanikában bozonokból álló rendszerként írható le. Most arra fogunk példákat látni, hogy a sejtésünk valóban helytállóan bizonyul. Ezt a szilárd testekben fellépő mechanikai (ezen belül is az akusztikus) hullámok esetében fogjuk megvizsgálni. Mind az elektromágneses, mind pedig az akusztikus hullámok közös jellemzője az, hogy eleget tesznek az $\omega = ck$ diszperziós összefüggésnek. Ez egyben azt is jelenti, hogy pontosan ugyanolyan típusú hullámegyenletet elégítenek ki. Ezért (nagyrészt) közös módon tárgyalhatók. A különbségek az esetleg eltérő speciális perem- illetve mellékfeltételekben lehetnek. Tekintsünk egy kocka alakú zárt rendszert, amelyben a fenti tulajdonságú állóhullámok (ún. módusok) alakulhatnak ki. Ez lesz a rendszer egy rezgési állapota. A peremfeltételekkel megadjuk a "rezgő fizikai mennyiség" (elektromos tér, vagy elmozdulás) értékét a kocka felülete mentén. A diszperziós reláció és a peremfeltételek együttesen meghatározzák azt, hogy adott frekvencián hányféle módus lehetséges ebben a kocka alakú rendszerben. Az adódik, hogy egy módot három nem negatív egész számmal az (n_x, n_y, n_z) -vel tudunk jellemezni. Ezért az $\{n_x, n_y, n_z\}$ koordináta rendszerben egy módot egy pont reprezentál. Bevezethető az $N(\omega)$ (térbeli)állapotsűrűség fogalma. Az $N(\omega) d\omega$ kifejezés megadja az $(\omega, \omega + d\omega)$ frekvenciatartományban lévő térbeli módusok számát. Tekintsük az ezeket a módusokat reprezentáló pontok halmazát az $\{n_x, n_y, n_z\}$ koordináta rendszerben. A diszperziós reláció következtében ezek a pontok egy gömbhéj nyolcadban fognak elhelyezkedni. Mivel az (n_x, n_y, n_z) számok csak nemnegatív egész számok lehetnek, így egy egységnyi térfogatban csak egy "móduspont" található. Ezért tehát az $(\omega, \omega + d\omega)$ frekvenciatartományban lévő térbeli módusok száma pontosan a gömbhéjnyolcad térfogatával lesz egyenlő. Ez pedig éppen az $N(\omega)$ (térbeli) állapotssűrűséget határozza meg. Eredményül azt kaptuk, hogy lineáris diszperziós törvény esetén az állapotssűrűség a frekvencia négyzetes függvénye lesz, azaz $N(\omega) \propto \omega^2$. Ez az összefüggés tehát mind az elektromágneses hullámokra, mind pedig az makroszkopikus akusztikus mechanikai hullámokra érvényes. Minden térbeli módus még különféle polarizációjú is lehet (hiszen mind az elektromágneses tér, mind pedig az elmozdulás vektor mennyiség!) Ezért a tényleges $g(\omega)$ állapotssűrűséget úgy kapjuk meg, hogy az $N(\omega)$ térbeli módotssűrűséget megszorozzuk a lehetséges polarizációs állapotok d_s számával.

1.5.5.1. Fotongáz

Alkalmazzuk az eddigieket egy kocka alakú üregben gerjesztett elektromágneses állóhullámok kvantummechanikai leírására! (A probléma a hőmérsékleti sugárzás elméleti vizsgálatánál már szerepelt, ezért ismerős kell, hogy legyen!)

Az elektromágneses tér kvantummechanikai tárgyalására vezettük be a foton fogalmát. Eszerint az elektromágneses tér energiája csak $\hbar\omega$ energiaadagokban változtatható. Ezt az energiaadagot neveztük el fotonnak. A "T" hőmérsékletű falban ω frekvenciával rezgő töltések (mint atomi sugárzó "antennák") hatására, az üregben ω frekvenciájú elektromágneses állóhullámok (módusok) alakulnak ki. Egy ω frekvenciájú módus energiája attól függ, hogy a kis atomi oszcillátorok mennyi $\hbar\omega$ fotont adtak át az üregnek. Ezért az üregben lévő módusok energiája kvantált és két szomszédos energiaszint közötti különbség $\hbar\omega$. Ha az ω frekvenciájú módus energiája $\frac{1}{2}\hbar\omega + n\hbar\omega$, akkor ez azt jelenti, hogy a rendszerben "n" darab foton van jelen. Tehát az ω frekvenciájú módusok energiáját a $\hbar\omega$ energiájú fotonok számával fejeztük ki.

Egy adott ω frekvencián a lehetséges módusok számát az $N(\omega) \propto \omega^2$ állapotsűrűség határozza meg. A kvantumstatistika szerint, a $\hbar\omega$ energiájú fotonok számát T hőmérsékleten a Bose-Einstein féle eloszlásfüggvény adja meg. Az üregbe fotonok lépnek be, illetve távoznak el annak megfelelően, hogy az egyes (elektromágneses hullám) módusok energiája csökken vagy növekszik. Tehát a rendszerben a fotonok száma nem állandó. Mint azt az előzőekben láttuk, így a kémiai potenciálnak állandónak kell lenni. Az $N(\omega) \propto \omega^2$ állapotsűrűség miatt a kémiai potenciál értékét zérusnak kell választani. Kvantumstatistikai fogalmakban gondolkodva szemléletesen azt mondhatjuk, hogy az üregben T hőmérsékletű, zérus kémiai potenciálú fotongáz van jelen, amelynek tulajdonságait a Bose-Einstein féle statisztikai törvények határozzák meg.

Ezek után a rendszer összenergiája, azaz az ω frekvenciájú módusok energiája egyszerűen meghatározható. Eredményül a már jól ismert Planck féle összefüggésre jutottunk, ahogyan az várható is volt.

1.5.5.2. Fonongáz

Tekintsünk egy kocka alakú merev fallal határolt, rugalmas, szilárd anyagot. Külső gerjesztés hatására az anyagban rugalmas állóhullámok alakulnak ki. A $g(\omega)$ állapotsűrűséget úgy kapjuk meg, hogy az $N(\omega) \propto \omega^2$ térbeli módussűrűséget megszorozzuk $d_s=3$ -al a lehetséges polarizációs állapotok számával. Ugyanis kétféle transzverzális és egyféle longitudinális hullám terjedhet egy szilárd anyagban. Ha a kvantummechanikai tárgyalásra akarunk áttérni, akkor már valahogyan figyelembe kell venni a szilárd test atomos szerkezetét is. Ha a szilárd test N darab atomból áll, akkor a mechanika szerint 3N féle rezgési állapota létezhet, hiszen egy 3N szabadságfokú rendszerről van szó. Ez azt jelenti, hogy a $g(\omega) \propto \omega^2$ állapotsűrűségnek egy maximális ω_D frekvencia felett zérusnak kell lenni. Az ω_D ún. Debye [kiejtése: "döbáj"] frekvencia értékét úgy kell megadnunk, hogy az összes lehetséges módusok száma éppen 3N legyen. Azt, hogy kell léteznie egy maximális frekvenciaértéknek (azaz, hogy egy módus frekvenciája nem lehet akármekkora) fizikailag egyszerűen belátható. Ugyanis, az atomi szerkezet miatt egy rugalmas hullám fél-hullámhossza nem lehet kisebb az atomok közötti rácsávolságnál (szemléletesen szólva két atom között nincsen ami hullámzana). A lehetséges minimális hullámhossz egy maximális frekvenciának felel meg.

A rendszer kvantummechanikai tárgyalásának a gondolatmenete ezek után teljesen megegyezik az elektromágneses hullámoknál tanultakkal. Az egyetlen különbség az, hogy most a rugalmas (hullám) módusok egy $\hbar\omega$ energiaadagját "fononnak" nevezzük.

Kvantumstatistikai fogalmakban gondolkodva szemléletesen azt mondhatjuk, hogy T hőmérsékletű szilárd testben, zérus kémiai potenciálú fonongáz van jelen, amelynek tulajdonságait a Bose-Einstein féle statisztikai törvények határozzák meg.

OROSZ L. Kvantummechanika 86. oldal

Ezek után a T hőmérsékletű fonongáz összenergiája kiszámítható. Az összenergia értéke függeni fog a $g(\omega)$ állapotsűrűségben megjelenő ω_D Debye frekvenciától is. Ezen frekvencia helyett inkább a $\hbar\omega_D = k\theta_D$ összefüggéssel definiált θ_D ún. Debye hőmérsékletet szokás használni. Ha a T hőmérséklet sokkal kisebb mint a Debye hőmérséklet, akkor az összenergia a T hőmérséklet 4-ik hatványával lesz arányos.

OROSZ L. Kvantummechanika 87. oldal

Az eddigiek segítségével kiszámíthatjuk a szilárd testek fajhőjét. Az ilyen módon kapott elméleti eredmények a kísérleti tapasztalatokkal összehasonlíthatók és így számot adhatunk az elméleti modell helyességéről.

Tekintsünk egy mólnyi mennyiségű szilárd testet. Számítsuk ki ennek a testnek a mólhőjét (moláris hőkapacitását) a klasszikus statisztikus fizika szerint. A szilárd test N_A (Avogadro számnyi) iontörzsből és (az egyszerűség végett) ugyanennyi elektronból áll. Modellezzük a szilárd testünket, mint az iontörzsek és az elektronok egymással termikus egyensúlyban lévő rendszerét. Az ekvipartíció tétele (klasszikus statisztika!) segítségével ki tudjuk számolni a teljes rendszer összenergiáját. Az iontörzsek rezgő mozgást végeznek, tehát a termodinamikai szabadságfokuk 6. Az elektronok közel szabadon mozognak, így a termodinamikai szabadságfokuk 3. A rendszer összenergiájára így $9/2 RT$ érték adódik. Az állandó térfogaton mért mólhőre ezért $9/2R$ -et kapunk. A mérések szerint azonban ez az érték $6/2R$. Ezt nevezik Dulong-Petit [kiejtése: "dülong-pit"] törvénynek.

A klasszikus statisztikus fizika tehát helytelen eredményt ad. De ez még nem minden! A termodinamika harmadik főtétele szerint minden fajhőnek az abszolút zérus közelében zérushoz kell tartani. Mindezt a mérések is igazolják. Ugyanakkor a klasszikus statisztikus fizika szerint a részecskék szabadságfoka független a hőmérséklettől és így a fajhőnek is állandónak kellene maradnia. Mindezek az ellentmondások már jóval a kvantummechanika megszületése előtt ismeretesek voltak és jelezték azt, hogy valami itt nincs rendben. A helyes választ mindkét kérdésre csak a kvantumstatistikák tudtak adni.

A szilárd test mólhőjét az iontörzsekből álló rendszer mólhőjének és a szabadelektronok mólhőjének az összege adja. Határozzuk meg először az iontörzsek mólhőjárulékát. Az előző oldalon már a kvantummechanika segítségével kiszámítottuk a rezgő rendszer összenergiáját. Így a mólhő ennek a hőmérséklet szerinti első deriváltjaként számítható. Az eredmény az, hogy az iontörzsek mólhőjáruléka alacsony hőmérsékleten T^3 hatvány szerint valóban zérushoz tart. Magasan a Debye hőmérséklet fölött pedig a klasszikus $6/2R$ eredményt adja. Látható, hogy csak akkor kapunk a tapasztalattal egyező eredményt, ha feltételezzük, hogy az elektronok fajhőjáruléka elhanyagolható. Ezt a szilárdtestfizikai részben bizonyítani is fogjuk.

A szilárd testek fajhőjének a helyes kiszámítása a kvantumstatistikák alkalmazásának egyik igen szép sikere.

OROSZ L. Kvantummechanika 88. oldal

1.6. A kovalens kémiai kötés

A kovalens kémiai kötésről, már a középiskolai (sőt az általános iskolai!) kémia tantárgyban részletesen volt szó. Ennek a fejezetnek az a célja, hogy megteremtse a kapcsolatot az eddig tárgyalt precíz kvantummechanikai ismereteink és a kémiában tanultak között.

1.6.1. A molekulapályák

1.6.1.1. Egydimenziós modell

Két atom között létrejövő kovalens kémiai kötést már egydimenziós modellen is szemléltetni tudjuk. Az egydimenziós atomot egy potenciálgödörrel fogjuk modellezni. Legyen ebben az "atomban" az elektron energiája E_o . Ha két atom egymástól nagyon nagy távolságra van, akkor a két Ψ_A és Ψ_B elektronfelhő nem zavarja egymást, azaz két független atomunk van. Ha a két "atom" elegendően közel kerül egymáshoz, akkor már egy kvantummechanikai rendszernek kell őket tekinteni. Egy kettős potenciálgödört kapunk. Felrajzolhatjuk a kötött állapothoz tartozó megoldásokat. Az egydimenziós Schrödinger egyenlet általános matematikai tulajdonságainak az ismeretében ez könnyen megtehető.

Látható, hogy lesz egy olyan Ψ_K kötött állapot amelynek az E_K energiája egy kissé az E_o alá fog esni. Ennek az oka a következő. Mivel E_K valamivel kisebb, mint E_o , ezért a potenciál gödörben az elektron impulzusa kisebb, tehát a Ψ_K hullámfüggvény lassabban fog változni. De ez azt jelenti, hogy a két gödört elválasztó falban a Ψ_K hullámfüggvény a szabad atomi hullámfüggvények (Ψ_A, Ψ_B) felett fog menni. A szimmetria miatt Ψ_K a potenciálgát középpontjára nézve egy páros függvény lesz.

Láthatóan lesz egy Ψ_L állapot is, amelynek az E_L energiája egy kissé az E_K fölé fog kerülni. Ennek az oka a következő. Mivel E_L valamivel nagyobb, mint E_o , ezért a potenciál gödörben az elektron impulzusa nagyobb, tehát a Ψ_L hullámfüggvény gyorsabban fog változni. De ez azt jelenti, hogy a két gödört elválasztó falban a Ψ_L hullámfüggvény a szabad atomi hullámfüggvények (Ψ_A, Ψ_B) alatt fog menni. A szimmetria miatt Ψ_L a potenciálgát középpontjára nézve egy páratlan függvény lesz.

Ψ_K állapot esetén az elektron felhő a két atom közötti térben (a potenciálgátban) véges értékű, ezért ez egy ún. "kötő pálya" lesz. A Ψ_L állapot esetén az elektron felhő a két atom közötti térben (a potenciálgát középpontjában) zérus értékű, ezért ez nem hozhat létre kötést. Ezt hívják "lazító (vagy nem kötő) pályának". Mivel mind a Ψ_K mind pedig a Ψ_L állapot mind a két atomra kiterjed, ezért ezeket "molekula pályáknak" is hívják.

Látható, hogy a molekula pályák a molekulát alkotó két atom Ψ_A és Ψ_B atompályáiból alkalmas lineáris kombinációval közelítőleg létrehozhatók.

Általánosságban is elmondhatjuk, hogy két atom közelítésekor a szabad atomi energiaszint két közeli energiaszintre hasad fel. Az alacsonyabb energiájú a kötő pályákat, a magasabb energiájú a lazító pályákat adja.

1.6.1.2. A hidrogén molekula ion

Most egy reális fizikai feladat kapcsán bevezetjük a kémiában gyakran használt és a molekulapályákkal kapcsolatos, fontosabb jelöléseket és elnevezéseket. A lehető legegyszerűbb, a természetben létező molekula a H_2^+ hidrogén molekula ion. Ez két atommagot (jelesül protont) tartalmaz (ettől lesz molekula) de csak egyetlen elektronja van (ezért tudjuk elvileg pontosan kiszámolni). Az elektron két, egymástól R távolságra lévő proton terében mozog. Kezdetben tekintsük R értékét adottnak. Az elektron Hamilton operátora egyszerűen megadható. Az ennek alapján felírt Schrödinger egyenlet megoldásai lesznek a keresett molekulapályák.

A feladat pontosan megoldható, ha ún. hengersizmetrikus konfokális koordináta rendszerben dolgozunk. Itt a koordináta felületek konfokális (=azonos fókuszú) forgási ellipszoidok illetve forgási hiperboloidok. A koordinátákat pedig $\{\nu, \mu, \phi\}$ betűkkel jelöljük. Látható, hogy $R \rightarrow 0$ esetben a koordináta rendszerünk a gömbi koordináta rendszerbe megy át.

A hullámfüggvény szeparálható és a Schrödinger egyenlet a polinom módszerrel megoldható. A megoldás során három kvantumszám jelenik meg, az (n, l, m_l) . Ezek ugyanolyan értékeket vesznek fel mint a hidrogén atom esetén és a fizikai tartalmuk is ugyanaz. Van azonban egy lényeges különbség. Ez pedig az, hogy amíg a hidrogén atom gömbszimmetrikus, addig a hidrogénmolekula ion egy hengersizmetrikus molekula. A

két proton által definiált egyenes lesz a "z" tengely. Így a perdület vektornak e tengely irányába számított vetülete lesz az L_z komponens. Az $|m_l| = 0, 1, 2, \dots$ különböző értékeinél fellépő állapotokat most betűjellel látjuk el, ezek lesznek (sorrendben) a $\sigma, \pi, \delta, \dots$ pályák.

A különböző molekulapályák energiáját a R protontávolság függvényében felrajzolva ellenőrizhetjük az eredményeink helyességét. Ugyanis $R=0$ esetén a két proton egy helyen van, tehát egy hélium iont kapunk. Az $R \rightarrow \infty$ esetén pedig egy hidrogén atomból és egy tőle független protonból álló rendszerhez jutunk. Mindkettő megoldásait már az előzőekből is merjük. Ezeket kell, hogy visszakapjuk most is. A H_2^+ molekula ion teljes energiáját úgy kapjuk meg, hogy az elektron energiájához hozzáadjuk a két proton között fellépő taszításból származó potenciális energiát is. Ezek után felrajzolható a rendszer összenergiája mint a protonok közötti R távolság függvénye. A két legalacsonyabb energiájú ($1s\sigma$ és $2p\sigma$) állapothoz tartozó jellegzetes görbe az $R \rightarrow \infty$ esetén ugyanahhoz az energiaszinthez tart. Ennek a fizikai tartalma könnyen megérthető. Helyezzünk el egymástól nagyon nagy R (kb. végtelen) távolságra egy hidrogén atomot és egy protont. Ekkor a két objektum olyan távol van egymástól, hogy közöttük nem lép fel kölcsönhatás. A rendszer energiája a hidrogén atom alapállapotú energiájával fog megegyezni. Ha csökkentjük az R távolságot, akkor az elektron érezni kezdi a másik proton hatását is. A kezdeti szabad atomi energiaszint felhasad (ugyanúgy, ahogyan azt az egydimenziós és eléggé "mesterkelt" bevezető modellben láttuk). Tovább csökkentve az R távolságot az $1s\sigma$ kötőpálya esetén a rendszer egy minimális energia értéket vesz fel. Ez lesz a rendszer (stabil) alapállapota. Ha megvizsgáljuk a két pályához tartozó elektronfelhőt, akkor azt tapasztaljuk, hogy lazító pálya esetén a két protont összekötő egyenes felezősíkjában az elektronfelhő zérus lesz. Ugyanígy, mint az egydimenziós modell esetén.

OROSZ L. Kvantummechanika 90. oldal

1.6.2. A molekulapályák felépítése atompályákból

A molekulapályák kiszámítása legtöbbször igen nehéz feladat. Ezért közelítő módszereket szoktunk használni. Már az egydimenziós modell esetén láttuk, hogy a molekulapályák atomi pályákból közelítőleg felépíthetők. Ezt szoktuk használni a reális molekula számítások esetén is.

Az ábrán azt mutattuk be, hogy hogyan lehet atomi "s" és "p" állapotokból kötő és lazító " σ " és " π " molekulapályákat létrehozni.

A lazító pályák jellegzetessége az, hogy a molekulát alkotó két atom közötti felezősíkjában az elektronfelhő zérus lesz.

Kémiai tanulmányainkból ismeretes, hogy a " π " kötés fontos szerepet játszott a benzolmolekula (szabályos hatszög alakú) szerkezetének a magyarázatában.

OROSZ L. Kvantummechanika 91. oldal

1.6.3. A hidrogénmolekula

A hidrogénmolekula számításánál ismét felmerül ugyanaz a súlyos nehézség, amely minden többelektronos tartalmazó rendszerrel fellép. Nevezetesen az, hogy az elektronok közötti kölcsönhatás miatt a rendszer állapotfüggvénye nem szeparálható. Ha az elektronok közötti kölcsönhatást elhanyagoljuk, akkor a szeparálás ugyan végrehajtható, de a számolásunk igencsak pontatlan lesz.

Ha a spinpálya kölcsönhatástól eltekintünk, akkor csak a pályaalapotokat kell meghatározni. A szeparálás során kiszámolt egyelektron molekulapályákkal lehet a rendszer teljes (antiszimmetrikus) állapotfüggvényét megadni. Ez vagy a pályaalapot függvényben, vagy pedig a spinállapot függvényben lesz antiszimmetrikus. A rendszer energiája akkor lesz minimális, ha a legkisebb energiájú molekulapálya állapotban van mind a két elektron, de a spinjük ellentétes (Pauli elv).

Az elektronok közötti kölcsönhatás közelítő figyelembevételére a kvantumkémiaiban számtalan módszer és eljárást fejlesztettek ki. Ezek segítségével bálumok pontosságokat érnek el még viszonylag bonyolult molekulák esetén is.

A kvantumkémia ma az alkalmazott kvantummechanika külön tudománya. Az elmúlt évtizedekben hatalmasat fejlődött, köszönhetően a hatalmas gyógyszergyártó cégek anyagi támogatásának, amelyet kvantumkémiai számítások igen sikeres gyakorlati felhasználhatósága motivált.

VÉGE A KVANTUMMECHANIKAI RÉSZNEK
FOLYTATÁSA KÖVETKEZIK :
SZILÁRDTESTFIZIKA