

Η ΕΠΙΜΕΡΙΣΤΙΚΗ ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ (PARTITION FUNCTION)

Τα σωματίδια ενός συστήματος σε θερμοδυναμική ισορροπία σε θερμοκρασία T καταλαμβάνουν τις ενεργειακές στάθμες i με πιθανότητα που καθορίζεται από παράγοντες Boltzmann $\exp(-\varepsilon_i/kT)$. Όσο υψηλότερη η ενεργειακή στάθμη τόσο μικρότερη η πιθανότητα κατάληψης (τόσο λιγότερα σωματίδια θα έχουν αυτήν την ενέργεια σε συγκεκριμένη θερμοκρασία T). Αντίστροφα εάν αυξηθεί η θερμοκρασία ο αριθμός των σωματιδίων μειώνεται στις χαμηλότερες στάθμες και πληθαίνει στις υψηλότερες. Προηγούμενα κενές στάθμες τώρα μπορεί να αποκτήσουν πληθυσμό. Σε κάθε περίπτωση όμως ο πληθυσμός μιας στάθμης είναι μικρότερος από αυτόν της αμέσως χαμηλότερης.

Συνήθως μας ενδιαφέρει ο σχετικός αριθμός κατάληψης (n_i/n_0) ως προς την βασική κατάσταση με ενέργεια ε_0 . Δηλαδή $n_i/n_0 = \exp[-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/kT]$. Έστω ότι ο συνολικός αριθμός των σωματιδίων είναι N και $n_0, n_1, n_2 \dots$ είναι οι αριθμοί των σωματιδίων στην βασική, στην πρώτη διηγευμένη, στην δεύτερη διηγευμένη κ.ο.κ κατάσταση του συστήματος. Ο συνολικός αριθμός των σωματιδίων θα είναι:

$$N = n_0 + n_1 + n_2 + \dots \quad \text{Εξ. 1}$$

Σύμφωνα με τα παραπάνω $n_1 = n_0 \exp[-(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/kT]$, $n_2 = n_0 \exp[-(\varepsilon_2 - \varepsilon_0)/kT]$, κ.ο.κ. Γράφοντας $\Delta\varepsilon_i = \varepsilon_i - \varepsilon_0$ έχουμε:

$$N = n_0 + n_0 \exp(-\Delta\varepsilon_1/kT) + n_0 \exp(-\Delta\varepsilon_2/kT) + n_0 \exp(-\Delta\varepsilon_3/kT) + \dots \quad \text{Εξ. 2}$$

ή

$$Q = N/n_0 = 1 + \exp(-\Delta\varepsilon_1/kT) + \exp(-\Delta\varepsilon_2/kT) + \exp(-\Delta\varepsilon_3/kT) + \dots \quad \text{Εξ. 3}$$

Το μέγεθος που ορίζεται από το παραπάνω άθροισμα (στην Εξ. 3) ονομάζεται επιμεριστική συνάρτηση (partition function).

Δηλαδή η επιμεριστική συνάρτηση μας δίνει το πόσες φορές είναι μεγαλύτερος ο συνολικός αριθμός των σωματιδίων από αυτόν της βασικής κατάστασης (η οποία είναι η πολυπληθέστερη). Βλέπουμε, ότι επειδή μειώνεται το n_0 με την θερμοκρασία, το Q θα μεγαλώνει. Μπορούμε να θεωρήσουμε την επιμεριστική συνάρτηση ως ένα μέτρο του πόσο μοιράζονται τα σωματίδια στις διάφορες ενεργειακές στάθμες. Δεχόμενοι ότι οι ενέργειες αναφέρονται ως προς την

ενέργεια της βασικής κατάστασης, συχνά παραλείπεται το σύμβολο Δ στην Εξ. 3 και η Q γράφεται ως:

$$Q = \sum_i \exp(-\varepsilon_i/kT)$$

Εάν θεωρήσουμε τον πληθυσμό των σωματιδίων στην βασική κατάσταση ως την μονάδα μέτρησης των σωματιδίων, τότε η επιμεριστική συνάρτηση δίνει τον ολικό αριθμό των σωματιδίων από όλες τις ενεργειακές καταστάσεις.

$$Q = 1 + \exp(-\varepsilon_1/kT) + \exp(-\varepsilon_2/kT) + \exp(-\varepsilon_3/kT) + \dots \quad \text{Εξ. 4}$$

Ο πληθυσμός της βασικής κατάστασης θεωρείται 1 και οι πληθυσμοί των άλλων ενεργειακών καταστάσεων εκφράζονται ως κλάσματα του πληθυσμού της βασικής κατάστασης. Με αυτή την οπτική η επιμεριστική συνάρτηση μπορεί να θεωρηθεί ως ένα άθροισμα των σχετικών καταλήψεων των καταστάσεων, εξ ου και το άλλο της όνομα *Zustandsumme* (άθροισμα επί των καταστάσεων).