

Poglavje 11

Statistična fizika

V makroskopskem kosu snovi - plina, tekočine ali trdne snovi - je število atomov ali molekul zelo veliko. V enem kilomolu jih je Avogadrovo število $N_A = 6 \cdot 10^{26}$. Zato je nemogoče opistai stanje snovi tako, da bi v klasičnem opisu navedli za vsak delec v vsakem trenutku njegov položaj in hitrost ali v kvantnem primeru valovno funkcijo za vse delce, ki bi tako bila funkcija koordinat vseh delcev. Tak opis bi bil ne le praktično nemogoč, bil bi tudi povsem nekoristen. Za sistem velikega števila enakih delcev želimo poznati predvsem makroskopsko merljive količine, ki so povprečja mikroskopskih količin, povezanih s posameznimi delci. To so na primer notranja energija, gostota pri danem tlaku in temperaturi, specifična toplota, entropija, električna polarizacija v danem zunanjem električnem polju, ...Kako iz mikroskopskih lastnosti delcev dobimo makroskopske količine, je naloga *statistične fizike*.

Povprečja računamo iz ustreznih verjetnosti. Tako na primer znamo izračunati notranjo energijo snovi, če poznamo verjetnostno porazdelitev za energijo posameznih delcev v snovi. Kako izračunati take verjetnosti, je prvo vprašanje statistične fizike.

11.1 Klasični idealni plin

Kot primer, ki nam je že nekoliko poznan, se spomnimo se nekaterih lastnosti klasičnega enoatomnega idealnega plina. Velja plinska enačba

$$pV = \frac{m}{M}RT$$

Ker je $N_A m/M$ število vseh delcev v plinu in je $R/N_A = k_B$ Boltzmanova konstanta, lahko plinsko enačbo zapišemo v obliki

$$p = nk_B T$$

kjer je n gostota atomov. Tlak je posledica trkov atomov ob steno in če izračunamo povprečni prenos gibalne količine atomov pri trkih s steno in rezultat primerjamo s plinsko enčbo (glej Strnad, Fizika,...), dobimo, da je povprečna kinetična energija atoma v plinu $\bar{w} = 3/2 k_B T$. To je poseben primer ekviparticijskega izreka, ki pravi, da je povprečna termična energija na vsak člen v izrazu za energijo, v katerem nastopa koordinata ali hitrost v kvadratu, $1/2 k_B T$.

Za idealni plin je značilno, da je medsebojna potencialna energija med delci zanemarljiva, zato je notranja energija idealnega plina le vsota kinetičnih energije vseh atomov in je odvisna le od temperature: $W_n = 3/2 (m/M)RT$. Od tod sledi še, da je specifična toplota na kilomol pri konstantnem volumnu $c_V = 3/2 R$, na posamezen atom pa $3/2 k_B$.

Več lahko izvemo iz porazdelitvene funkcije atomov po hitrostih, to je verjetnostne gostote, ki pove, kolikšna je verjetnost dP , da ima atom hitrost med \mathbf{v} in $\mathbf{v}+d\mathbf{v}$:

$$dP = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

Porazdelitevno funkcijo f je prvi izračunal Maxwell. Ima obliko

$$\begin{aligned} f(v_x, v_y, v_z) &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2k_B T)} = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-w/k_B T} \end{aligned}$$

kjer je w kinetična energija atomov. Izraz pred eksponentno funkcijo poskrbi, da je $\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = 1$, to je, da je vsota

vseh verjetnosti 1. Maxwellovo porazdelitev bomo izpeljali v nadaljevanju. Sedaj si pogledjmo le, kako z njeno pomočjo računamo povprečja.

Izračunajmo povprečni kvadrat hitrosti $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$. Očitno so vsa tri povprečja kvadratov komponent hitrosti enaka, zato je dovolj, da izračunamo $\overline{v_x^2}$:

$$\begin{aligned}\overline{v_x^2} &= \int v_x^2 f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-mv_x^2/(2k_B T)} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-mv_y^2/(2k_B T)} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-mv_z^2/(2k_B T)} dv_z\end{aligned}$$

Z uvedbo nove spremenljivke $u = v_y \sqrt{m/k_B T}$ vidimo, da sta zadnja dva integrala enaka $2\pi k_B T/m$, z enako substitucijo pa še, da je prvi integral $\sqrt{2\pi} (k_B T/m)^{3/2}$. (Spomnimo se, da je $\int_{-\infty}^{\infty} e^{x^2/2} dx = \sqrt{2\pi}$ in $\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{x^2/2} dx = \sqrt{2\pi}$.) Tako je

$$\overline{v_x^2} = \frac{k_B T}{m}$$

Rezultat je seveda že znan, ker vemo, da je $1/2 m \overline{v_x^2} = 1/2 k_B T$. Tako je

$$\overline{v^2} = 3 \frac{k_B T}{m}$$

Ta rezultat lahko dobimo tudi tako, da obravnavamo f kot funkcijo le velikosti hitrosti. Pri tem moramo paziti, da pri integraciji uporabimo ustrezen element volumna v prostoru hitrosti. Namesto $dv_x dv_y dv_z$ moramo vzeti volumen tanke krogelne lupine z radijem v , torej $4\pi v^2 dv$. Tako na primer lahko izračunamo povprečno *velikost* hitrosti

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

11.2 Kanonična porazdelitev

Lotimo se tegale vprašanja. Imamo N enakih kvantnih fizikalnih sistemov, ki ima vsak m lastnih stanj energije. Zanima nas verjetnost, da se izbrani sistem nahaja v k -tem lastnem stanju energije. Število sistemov N naj bo zelo veliko in sistemi naj med seboj le toliko interagirajo, da

se med njimi lahko vzpostavi toplotno ravnovesje, sicer pa je energija njihove medsebojne interakcije zanemarljiva. Odgovor na zastavljeno vprašanje je osnovni rezultat statistične fizike.

Za začetek vzemimo, da je $m = 3$ in $N = 6$. Energijski nivoji naj bodo razmaknjeni za eno enoto energije. Recimo, da je energija skupnega sistema 2. To lahko dosežemo ali tako, da je energija enega sistema 2, preostalih pa 0, ali pa da je energija dveh sistemov 1, ostalih pa 0. Prvo stanje lahko dobimo na 6 načinov, drugo pa $6 \cdot 5/2 = 15$. Stanjem, kjer natanko vemo, kateri sistem ima koliko energije, recimo mikrostanje. Tako je na primer eno mikrostanje, če je energija prvega sistema 2, ostalih pa 0. Stanju, kjer vemo le, da imata katerakoli dva sistema energijo 1, ostali pa 0, pa recimo makrostanje. V mikrostanju imamo podrobno informacijo o vseh sistemih, v makrostanju pa ne. Očitno lahko isto makrostanje dobimo z več mikrostanki. Vsa mikrostanja za dano makrostanje so povsem enakovredna, zato je smiselna predpostavka, da so vsa mikrostanja, ki tvorijo dano makrostanje, enako verjetna. Ta predpostavka je osnova statistične fizike. Iz nje sledi, da je verjetnost za izbrano makrostanje sorazmerna s številom mikrostanki, ki to makrostanje tvorijo. V našem primeru je torej verjetnost, da se energija enega sistema 2, ostalih pa nič, enaka $6/(6 + 15) = 2/7$.

Vrnimo se k splošnemu primeru. Vsako makrostanje je določeno z naborom števil $\{n_k\}$, kjer vsak n_k pove, koliko sistemov je v stanju k . Očitno mora veljati

$$\sum n_k = N \quad . \quad (11.1)$$

Poleg tega predpišimo, da je skupna energija vseh sistemov W . Veljati mora

$$W = \sum W_k n_k \quad , \quad (11.2)$$

kjer je W_k energija k -tega stanja vsakega sistema. Prešteti moramo, s koliko mikrostanki, to je stanji, kjer natanko vemo, v katerem stanju je kateri sistem, lahko dobimo izbrano makrostanje $\{n_k\}$. Naj bo to število $P(\{n_k\})$. Dobimo ga takole: n_1 sistemov lahko postavimo v stanje 1 na P_1 načinov, kjer je

$$P_1 = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!}$$

Nato lahko n_2 sistemov od preostalih $N - n_1$ postavimo v stanje 2 na

$$P_2 = \frac{(N - n_1)!}{n_2!(N - n_1 - n_2)!}$$

načinov. Naslednjih n_3 sistemov od $(N - n_1 - n_2)$ preostalih lahko postavimo v stanje 3 na

$$P_3 = \frac{(N - n_1 - n_2)!}{n_3!(N - n_1 - n_2 - n_3)!}$$

načinov in tako naprej. $P(\{n_k\})$ je produkt $P_1 P_2 P_3 \dots$, torej

$$P(\{n_k\}) = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots}$$

Če ne bi bilo pogojev 11.1 in 11.2, bi bil to že željeni rezultat, oba pogoja pa delo otežita. Razmislimo takole. Želimo izračunati verjetnost, da se posamezen sistem nahaja v stanju k , pri čemer morata biti izpolnjena oba pogoja. To dobimo, če povprečje \bar{n}_k po vseh makrostanjih delimo z N . Število N je zelo veliko, zato so velika tudi števila n_k . Tedaj pa ima število mikrostanj $P(\{n_k\})$ izrazit maksimum okoli najverjetnejšega makrostanja. Zato so povprečja \bar{n}_k zelo blizu tistemu makrostanju $\{n_k\}$, pri katerem ima $P(\{n_k\})$ maksimum.

Namesto da poiščemo maksimum $P(\{n_k\})$, je lažje poiskati maksimum $\ln P(\{n_k\})$, ki je zaradi monotonosti logaritemske funkcije pri istem makrostanju. Oba pogoja 11.1 in 11.2 upoštevamo tako, da iščemo vezan ekstrem. Poiskati moramo torej ekstrem funkcije spremenljivk $\{n_k\}$

$$\Phi = \ln P(\{n_k\}) - \alpha \left(\sum n_k - N \right) - \beta \left(\sum W_k n_k - W \right)$$

kjer sta α in β Lagrangeova multiplikatorja, katerih vrednosti moramo na koncu izračunati tako, da sta oba pogoja izpolnjena.

Ker so vsa števila n_k velika, pri računu uporabimo Stirlnigov približek za fakulteto: $x! \simeq x^x e^{-x}$ in je približno

$$\Phi = N \ln N - 1 - \sum n_k (\ln n_k - 1) - \alpha \left(\sum n_k - N \right) - \beta \left(\sum W_k n_k - W \right)$$

Pogoj za ekstrem je

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Phi}{\partial n_k} &= 0 \\ 0 &= \ln n_k + \alpha + \beta W_k\end{aligned}$$

Tako imamo za najverjetnejše n_k , za katere smo rekli, da so zelo blizu povprečnim,

$$n_k = e^{-\alpha} e^{-\beta W_k}$$

Verjetnost, da se izbrani sistem nahaj v stanju k , je potem

$$P_k = \frac{n_k}{N} = \frac{e^{-\alpha}}{N} e^{-\beta W_k} = \frac{1}{Z} e^{-\beta W_k} \quad (11.3)$$

Namesto konstante $\frac{e^{-\alpha}}{N}$ smo vpeljali novo konstanto $1/Z$, ki jo moramo izračunati tako, da je

$$\sum_{k=1}^m P_k = 1$$

torej

$$Z = \sum_{k=1}^m e^{-\beta W_k}$$

Dobljena verjetnost se imenuje *kanonična porazdelitev* in je osnovna verjetnostna porazdelitev v statistični fiziki. Nič nismo rekli, kakšen mora biti posamezen sistem, tako da formula 11.3 velja za vsak sistem v ravnovesju z rezervoarjem drugih sistemov. V računu nismo prav nič potrebovali, koliko je vseh stanj energije posameznega sistema, tako da je m lahko tudi neskončno.

Določiti moramo še konstanto β . Določiti bi jo morali tako, da je skupna enenrgija vseh sistemov W . Vendar navadno tega ne naredimo, ker je β povezan s pomembno drugo količino. Parameter β je tudi enak za vse sisteme, ki os med seboj v ravnovesju. Po ničtem zakonu termodinamike ima to lastnost temperatura, torej mora biti β zvezan s T . Iz izraza 11.3 vidimo, da je verjetnost, da je nek sistem v stanju z visoko energijo, tem manjša, čim večji je β , zato mora biti ta obratno sorazmeren s temperaturo. Primerjava z izrazom za Maxwelllovo porazdelitev hitrosti nam pove še, da je sorazmernostna konstanta k_B , tako da je

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

11.3 Vibracija in rotacija molekul

Kanonično porazdelitev lahko takoj uporabimo za račun prispevka energije nihanja in vrtenja k notranji energiji in specifični toploti dvoatomnega plina. Če vzamemo za sistem posamezne molekule v plinu, so predpostavke, s katerimi smo izpeljali kanonično porazdelitev, izpolnjene. Molekule si med seboj s trki le izmenjujejo energijo, v redkem plinu pa je sicer njihova medsebojna interakcijska energija zanemarljiva.

11.3.1 Vibracije

Lotimo se najprej nihanja. Lastne vrednosti energije nihanja dvoatomne molekule so

$$W_n = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Energijo osnovnega stanja $1/2\hbar\omega_0$ lahko izpustimo, ker le spremeni normalizacijsko konstanto $1/Z$. Verjetnost, da ima molekula pri temperaturi T energijo W_n je po formuli 11.3

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} n}$$

Da bo $\sum P_n = 1$, mora biti

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} n}$$

Ta izraz je geometrijska vrsta, zato je

$$Z = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}}}$$

Povprečna energija molekule zaradi nihanja je

$$\overline{W}_{vib} = \sum W_n P_n = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} \hbar\omega_0 n e^{-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} n}$$

To vrsto zlahka izračunamo z majhnim trikom. Dobimo jo, če vrsto za Z odvajamo po β :

$$\overline{W}_{vib} = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = \left(1 - e^{-\beta\hbar\omega_0} \right) \frac{d}{d\beta} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}} =$$

$$\begin{aligned}
&= (1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}) \frac{\hbar\omega_0 e^{-\beta\hbar\omega_0}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega_0})^2} = \\
&= \frac{\hbar\omega_0}{e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} - 1}
\end{aligned}$$

Prispevek k notranji energiji plina je seveda $N\overline{W}_{vib}$, kjer je N število vseh molekul v plinu. Faktor $1/\left(e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} - 1\right) = \overline{n}$ pove povprečno vzbujenost molekule. Ker je $\hbar\omega_0$ reda velikosti 0.1 eV in je pri sobni temperaturi $k_B T = 0.025$ eV, je $\overline{n} = 0.02$, kar pomeni, da so skoraj vse molekule v osnovnem stanju in je prispevek k notranji energiji plina pri sobni temperaturi majhen.

Pri visokih temperaturah, $k_B T \gg \hbar\omega_0$ lahko eksponentno funkcijo razvijemo in je

$$\overline{W}_{vib} \simeq \hbar\omega_0 \frac{1}{1 + \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} - 1} = k_B T$$

kar je rezultat, ki ga pričakujemo po klasičnem ekvipartičnem izreku, ker imamo v izrazu za energijo nihala dva kvadratna člena: $W = 1/2 Kx^2 + 1/2 mv^2$. No, pogoj $k_B T \gg \hbar\omega_0$ je izpolnjen pri temperaturah, pri katerih molekule že razpadejo, tako da praktično te limite ni mogoče opaziti.

Prispevek k specifični toploti na molekulo dobimo takole:

$$c_{Vvib} = \frac{d\overline{W}_{vib}}{dT} = k_B \left(\frac{\hbar\omega_0}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

Zaradi velikega eksponentnega faktorja je pri sobni temperaturi ta prispevek zelo majhen in ga navadno zanemarimo, le pri nekaterih težjih dvoatomnih plinih, na primer pri I_2 ga lahko opazimo pri nekoliko povišani temperaturi. Za molekulo I_2 je $\hbar\omega_0 = 0.027$ eV, tako da je pri sobni temperaturi $c_{Vvib} \simeq 0.28 k_B$ ali približno četrtno klasične vrednosti.

11.3.2 Rotacija

Povprečno energijo rotacije molekul in ustrežni prispevek k specifični toploti dobimo na podoben način. Energija rotacijskih stanj je

$$W_l = \frac{\hbar^2}{2J} l(l+1)$$

kjer je $l = 0, 1, 2, \dots$, J pa vztrajnostni moment molekule. Pri zapisu verjetnosti, da je molekula v stanju z danim l , moramo upoštevati še, da so ta stanja degenerirana in jih je $2l + 1$, zato je

$$P_l = \frac{1}{Z} (2l+1) e^{-\beta W_l}$$

$$Z = \sum_l (2l+1) e^{-\beta W_l}$$

$$\begin{aligned} \bar{W}_{rot} &= \frac{1}{Z} \sum_l W_l (2l+1) e^{-\beta W_l} \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} \end{aligned}$$

Poglejmo najprej nizke temperature, ko je torej $k_B T \ll \frac{\hbar^2}{2J}$. V prejšnjem poglavju smo videli, da je $\frac{\hbar^2}{2J} \sim 0.001$ eV, zato je ta približek dober le pri zelo nizkih temperaturah, pri katerih se večina plinov utekočini. Vodikova molekula ima zaradi majhne mase $\frac{\hbar^2}{2J} = 7,6 \cdot 10^{-3}$ eV in se utekočini pri 21 K in je tako za vodik ta približek uporaben, za druge pline pa ne. Pri nizkih temperaturah, to je velikih vrednostih $\beta \frac{\hbar^2}{2J}$, členi v vrsti za Z hitro padajo in lahko obdržimo le prva dva člena:

$$Z = 1 + 3e^{-\beta \frac{\hbar^2}{J}}$$

Potem je

$$\bar{W}_{rot} = \frac{3 \frac{\hbar^2}{J} e^{-\beta \frac{\hbar^2}{J}}}{1 + 3e^{-\beta \frac{\hbar^2}{J}}} = 3 \frac{\hbar^2}{J} e^{-\frac{\hbar^2}{J k_B T}}$$

Zanemarili smo še drugi člen v imenovalcu, ker da prispevek višjega reda v $e^{-\beta \frac{\hbar^2}{J}}$. Spet vidimo, da je verjetnost za zasedenost vzbujenih stanj pri nizkih temperaturah eksponentno majhna.

Rotacijski del specifične toplote na molekulo je

$$c_{Vrot} = \frac{d\overline{W}_{rot}}{dT} = 3k_B \left(\frac{\hbar^2}{J k_B T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar^2}{J k_B T}}$$

V nasprotni limiti, ko je $k_B T \gg \frac{\hbar^2}{2J}$ se zaporedni členi v vrsti za Z le počasi spreminjajo. Zato lahko vsoto nadomestimo z integralom:

$$Z = \int_0^\infty (2x + 1) e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2J} x(x+1)} dx$$

Vpeljimo novo stpremenljivko $u = \beta \frac{\hbar^2}{2J} x(x+1)$. Potem je $du = \beta \frac{\hbar^2}{2J} (2x+1) dx$ in je

$$Z = \frac{2J}{\beta \hbar^2} \int_0^\infty e^{-u} du = \frac{2J}{\beta \hbar^2}$$

Povprečna energija je

$$\overline{W}_{rot} = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = \frac{\beta \hbar^2}{2J} \frac{2J}{\beta^2 \hbar^2} = k_B T$$

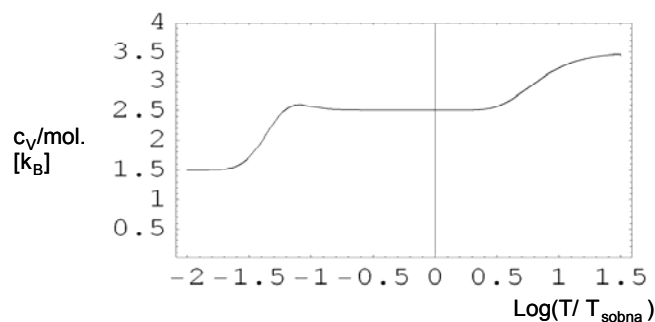
Ta rezultat je spet v skladu z ekvipartičnim izrekom, ker se klasično molekula lahko vrti okoli dveh pravokotnih osi in imamo zato v izrazu za rotacijsko kinetično energijo dva člena, ki vsakemu pripada povprečna energija $\frac{1}{2}k_B T$.

Rotacijski del specifične toplote na molekulo je

$$c_{Vrot} = k_B$$

Specifično toploto na kilomol dobimo tako, da množimo ta rezultat z Avogadrovim številom in dobimo, da je rotacijski prispevek $N_A k_B = R$, na kilogram pa tako, da delimo še z maso kilomola.

Sedaj znamo opisati obnašanje specifične toplote dvoatomnega plina pri vseh temperaturah. Kaže ga spodnja slika.



Odvisnost približno ustreza molekulam vodika. Pri najnižjih temperaturah prispevajo le translacijske prostostne stopnje $3/2 k_B$. Nato se vzbudijo rotacijska stanja in pri sobni temperaturi je $c_V = 5/2 k_B$. Pri temperaturah okoli 1000 K pa začnejo prispevati tudi vibracijska stanja in pri dovolj visoki temperaturi bi bila $c_V = 7/2 k_B$. Pri tej temperaturi so molekule že blizu razpada. Za večino drugih plinov je temperatura, pri kateri se začnejo vzbujati rotacijska stanja, precej pod vreliščem pri normalnem tlaku in je zato spodnjo stopnico težko opaziti.

11.4 Kvantni idealni plin

Videli smo, da za porazdelitev po hitrostih delcev v klasičnem plinu velja Maxwellova porazdelitev. Ta je kar poseben primer kanonične, verjetnost, da ima molekula translacijsko kinetično energijo w_{kin} , je sorazmerna z $e^{-w_{kin}/k_B T}$. V nekaterih pomembnih primerih pa je potrebno delce obravnavati kvantno, na primer elektrone v kovini. Tedaj delci tudi ob predpostavki, da je njihova medsebojna potencialna energija zanemarljiva, niso več med seboj neodvisni, ker moramo za enake delce upoštevati, da so ali fermioni (imajo polovičen spin) ali bosoni (imajo celoštevilčen spin), torej, da mora biti mnogodelčna valovna funkcija ali antisimetrična ali simetrična na zamenjavo dveh delcev. Zahteva,

da mora biti valovna funkcija fermionov antisimetrična, nam je dala Paulijevo izključitveno načelo.

Preden nadaljujemo, še pojasnilo. Tudi za plin fermionov ali bosonov velja kanonična porazdelitev, težava je, da bi za to, da jo lahko uporabimo, morali poznati lastna stanja skupne energije vseh delcev v plinu in njihovo stopnjo degeneracije. Da se temu izognemo, uberemo drugo pot, ki je tudi bolj nazorna.

11.4.1 Fermi-Diracova statistika

Lotimo se najprej plina fermionov. Zamislimo si, da imamo v pravokotni posodi N fermionov, ki so med seboj enaki. V kolikor so ti fermioni neenostavni delci, na primer atomi s polovično skupno vrtilno količino, so enaki, če so z ozirom na notranje prostostne stopnje vsi v istem stanju, to je v osnovnem elektronskem stanju. V nadaljevanju bomo obravnavali predvsem plin elektronov, ki notranje strukture nimajo.

Stanje posameznega delca v posodi opišemo kot stoječe valovanje z določeno energijo W_k . Ker obravnavamo fermione s spinom $1/2$, lahko v vsako stanje postavimo le en delec. Naj bo skupna energija (to je notranja energija plina) vseh delcev W_n . Zanima nas, kakšna je verjetnost, da je izbrano enodelčno stanje zasedeno.

Opomba: na prvi pogled se zdi, da je vprašanje enako kot pri izpeljavi kanonične porazdelitve. Vendar je bistvena razlika v tem, da je energija plina vsota energij vseh zasedenih enodelčnih stanj. Verjetnost, da ima ves plin v posodi energijo W , je kanonična, vendar s tem še ne vemo, kaksna je verjetnost za zasedenost enodelčnih stanj.

Postopamo takole. Ker je število delcev N zelo veliko in obravnavamo fermione, ki so lahko samo po en v enodelčnem stanju, je tudi pri zelo nizkih energijah zasedenih zelo veliko enodelčnih stanj z energijami W_k . Razdelimo enodelčne energije na intervale, tako da bo v vsakem intervalu g_j stanj. Števila g_j naj so dovolj velika, pri čemer pa naj imajo vsa stanja v izbranem intervalu še vedno skoraj enako energijo W_j . Če ugotovimo, koliko stanj v danem intervalu je v povprečju zasedenih, lahko izračunamo verjetnost za zasedenost posameznega stanja.

Naj so makrostanja, recimo jim tudi konfiguracije, določena z množico

števil $\{N_j\}$, ki povedo, kako je vseh N delcev porazdeljenih po intervalih energije g_j . Posamezno konfiguracijo lahko dobimo z različnimi razporeditvami delcev znotraj posameznih intervalov, to je, z različnimi mikrostanji. Vsa mikrostanja, ki dajo enako konfiguracijo $\{N_j\}$, so enako verjetna, zato bo naverjetnejša tista konfiguracija, ki jo tvori največ mikrostanj. Najti moramo torej število $P(\{N_j\})$ mikrostanj, ki tvorijo izbrano konfiguracijo.

V posameznem intervalu z g_j stanji lahko N_j delcev razporedimo na toliko načinov, kolikor je kombinacij N_j elementov iz množice z g_j elementi, to je $g_j!/N_j!(g_j - N_j)!$. Število vseh mikrostanj je produkt števila razporeditev po posameznih intervalih:

$$\begin{aligned} P(\{N_j\}) &= \frac{g_1!}{N_1!(g_1 - N_1)!} \frac{g_2!}{N_2!(g_2 - N_2)!} \cdots = \\ &= \prod_j \frac{g_j!}{N_j!(g_j - N_j)!} \end{aligned}$$

Upoštevati moramo še, da je število vseh delcev N :

$$\sum_j N_j = N$$

in da je skupna energija W_n

$$\sum_j N_j W_j = W_n$$

Ker je število vseh delcev zelo veliko, lahko spet namesto povprečne konfiguracije poiščemo najbolj verjetno, to je tisto, za katero je pri obeh pogojih $P(\{N_j\})$ največje. Spet raje iščimo maksimum $\ln P(\{N_j\})$, ob pogoja pa upoštevajmo z vezanim ekstremom. Poiskati moramo torej ekstrem po spremenljivkah $\{N_j\}$ funkcije

$$\Phi = \ln \prod_j \frac{g_j!}{N_j!(g_j - N_j)!} - \alpha \left(\sum_j N_j - N \right) - \beta \left(\sum_j N_j W_j - W_n \right)$$

kjer sta α in β Lagrangeova multiplikatorja, ki ju moramo na koncu določiti tako, da sta izpolnjena oba pogoja. Uporabimo Stirlingov približek:

$$\Phi = \sum_j g_j (\ln g_j - 1) - \sum_j N_j (\ln N_j - 1) - \sum_j (g_j - N_j) (\ln (g_j - N_j) - 1)$$

$$-\alpha \left(\sum_j N_j - N \right) - \beta \left(\sum_j N_j W_j - W_n \right)$$

Pogoji za ekstrem so

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial N_j} &= 0 \\ -\ln N_j + \ln(g_j - N_j) - \alpha - \beta W_j &= 0 \end{aligned}$$

Od tod dobimo za najverjetnejše vrednosti N_j

$$\frac{g_j - N_j}{N_j} = e^{\alpha + \beta W_j}$$

in

$$N_j = \frac{g_j}{e^{\alpha + \beta W_j} + 1}$$

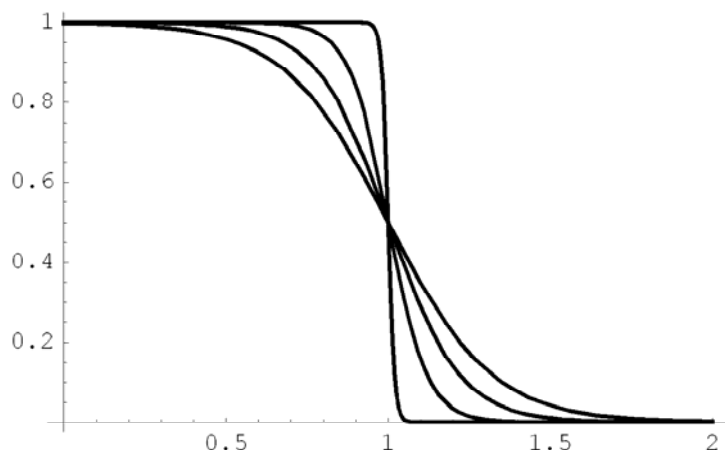
Verjetnost za zasedenost posameznega stanja z energijo W znotraj intervala g_j je

$$f(W) = \frac{N_j}{g_j} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta W} + 1}$$

Paramter α moramo določiti tako, da bo vsota f po vseh energijah enaka N , parameter β pa tako, da bo skupna energija vseh delcev W_n . Vendar spet z enako utemeljitvijo kot pri kanonični porazdelitvi velja $\beta = 1/k_B T$. Skoraj vedno imamo podano temperaturo in ne natančne vrednosti energije, tako da nam običajno β niti ni treba določati. V zapisu f smo tudi izpustili indeks energije. Enodelčne energije so namreč za skoraj vsa zasedena stanja zelo blizu skupaj, ker je N zelo velik, tako da lahko f obravnavamo kot zvezno funkcijo W . Prepišimo je še v nekoliko drugačno obliko:

$$f(W) = \frac{1}{e^{(W - W_F)/k_B T} + 1} \quad (11.4)$$

Namesto α smo uvedli *Fermijevo energijo* $W_F = -\alpha/\beta$. Funkciji 11.4 pravimo Fermi-Diracova porazdelitev. Ponovimo še enkrat njen pomen: je verjetnost, da je enodelčno stanje z energijo W zasedeno. Fermi-Diracovo funkcijo pri nekaj temperaturah kaže naslednja slika.



Pri nizkih temperaturah, $k_B T \ll W_F$, je $f(W)$ ostra stopnica pri W_F , ki postane pri višjih temperaturah bolj postopna. To obnašanje pričakujemo, saj mora biti pri $T = 0$ zasedenih N najnižjih enodelčna stanja, vsa višja stanja pa so prazna. Širina območja prehoda okoli W_F je reda velikosti $k_B T$.

Notranja energija plina fermionov je vsota energij enodelčnih stanj, pomnoženih z verjetnostjo, da je stanje zasedeno:

$$W_n = \sum W f(W)$$

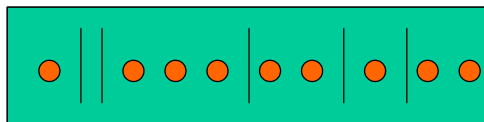
Seveda moramo po vseh enodelčnih stanjih. Ker je teh zelo veliko in so njihove energije zelo blizu skupaj, je treba vsoto preoblikovati v integral. Preden pogledamo, kako to naredimo, poiščimo še porazdelitveno funkcijo za bosone.

11.4.2 Bose-Einsteinova statistika

Pri bosonih, to je delcih s celoštevilčnim spinom, ni omejitev, koliko delcev je lahko v enem enodelčnem stanju. Kljub temu pa delci med seboj niso neodvisni, ker mora biti skupna valovna funkcija simetrična glede na zamenjavo delcev. Videli bomo, da je zaradi te zahteve celo več bosonov v istem stanju, kot bi jih bilo, če bi bili med seboj povsem neodvisni.

Postopajmo podobno kot pri fermionih. Energije enodelčnih stanj grupirajmo v intervale s po g_j stanji. Makrostanje sistema - konfiguracija - je podano z množico števil $\{N_j\}$, ki povedo, koliko delcev je v

intervalu j . Spet lahko vsako konfiguracijo dobimo na mnogo načinov, ki so vsi enako verjetni, zato je verjetnost izbrane konfiguracije podana s številom načinov - mikrostanj, ki jo tvorijo. Ker je število delcev zelo veliko, lahko namesto povprečne konfiguracije vzamemo najbolj verjetno, to je tisto, ki jo tvori največ mikrostanj.



$g_j - 1 + N_j$ elementov

Da preštejemo vse načine, kako lahko porazdelimo delce po stanjih v intervalih, vzemimo, da je v posameznem intervalu $g_j - 1 + N_j$ elementov, ki so ali meje med stanji ali delci. Na sliki imamo tako razporeditev, ko je v 6 stanjih 9 delcev in sicer tako, da je v prvem stanju 1 delec, v drugem 0, v tretjem 3, v četrtem 2, v petem 1 in v šestem 2. Vsa možna mikrostanja v enem intervalu dobimo kot število vseh kombinacij, kako iz $g_j - 1 + N_j$ elementov (mej in delcev) izberemo N_j elementov (delcev), to je

$$\frac{(g_j - 1 + N_j)!}{N_j! (g_j - 1)!}$$

Če so g_j dovolj velika števila, lahko enice izpustimo. S tem, da smo šteli le vse možne kombinacije, smo že upoštevali, da so bosoni med seboj neločljivi in je zato vseeno, v kakšnem vrstnem redu nastopajo.

Število vseh mikrostanj $P(\{N_j\})$, ki tvorijo dano makrostanje, je produkt vseh števil razporeditev v posameznih intervalih:

$$P(\{N_j\}) = \prod_j \frac{(g_j + N_j)!}{N_j! g_j!}$$

Iščemo maksimum logaritma tega števila pri pogojih, da je število vseh delcev N in da je njihova skupna energija W_n , torej ekstrem funkcije

$$\begin{aligned} \Phi(\{N_j\}) &= \sum_j \{(g_j + N_j) [\ln(g_j + N_j) - 1] - N_j (\ln N_j - 1) - g_j (\ln g_j - 1)\} - \\ &\quad - \alpha \left(\sum_j N_j - N \right) - \beta \left(\sum_j W_j N_j - W_n \right) \end{aligned}$$

Spet smo uporabili Stirlingov približek. Za ekstrem mora veljati

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Phi}{\partial N_j} &= 0 \\ \ln(g_j + N_j) - \ln N_j - \alpha - \beta W_j &= 0\end{aligned}$$

Ot tod je

$$\begin{aligned}\frac{g_j + N_j}{N_j} &= e^{\alpha + \beta W_j} \\ N_j &= \frac{g_j}{e^{\alpha + \beta W_j} - 1}\end{aligned}$$

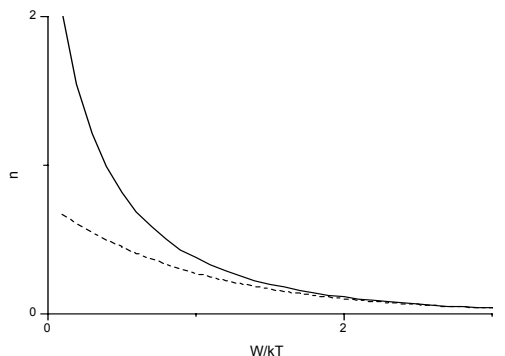
Zanima nas povprečna zasedenost posameznega enodelčnega stanja $n_j = N_j/g_j$

$$n_j = \frac{1}{e^{\alpha + \beta W_j} - 1} \quad (11.5)$$

Dobljeni porazdelitvi povprečne zasedenosti, ki je lahko večja od 1, pravimo Bose-Einsteinova porazdelitev. Lagrangeov multiplikator α določimo tako, da je $\sum n_j = N$, drugi multiplikator pa je spet povezan s temperaturo:

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

Spet lahko ugotovimo, da za velike W zasedenost pada eksponentno, pri nizkih energijah pa je zasedenost večja kot bi bila po eksponentni porazdelitvi, torej taki, pri kateri so delci neodvisni.



Razliko med ekpONENTNO in Bose-Einsteinovo porazdelitvijo kaže slika.

11.4.3 Gostota stanj

Da bomo lahko izračunali povprečja fizikalnih količin, na primer energije plina, moramo izračunati vsote oblike

$$\begin{aligned} N &= \sum_j f(W_j) \\ W_n &= \sum_j W_j f(W_j) \end{aligned}$$

kjer seštevamo po vseh energijah enodelčnih stanj. Ta stanja in njihove energije poznamo. Delci (fermioni ali bosoni) so zaprti v votlini v obliki kocke s togimi stenami, ki jo lahko obravnavamo kot tridimenzionalno neskončno globoko potencialno jamo. Naj bo dolžina roba L . Stanja v jami so stoječi ravni valovi, določeni z valovnim vektorjem

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L} (n_x, n_y, n_z) \quad (11.6)$$

kjer so (n_x, n_y, n_z) poljubna pozitivna cela števila. Ustrezne energije so

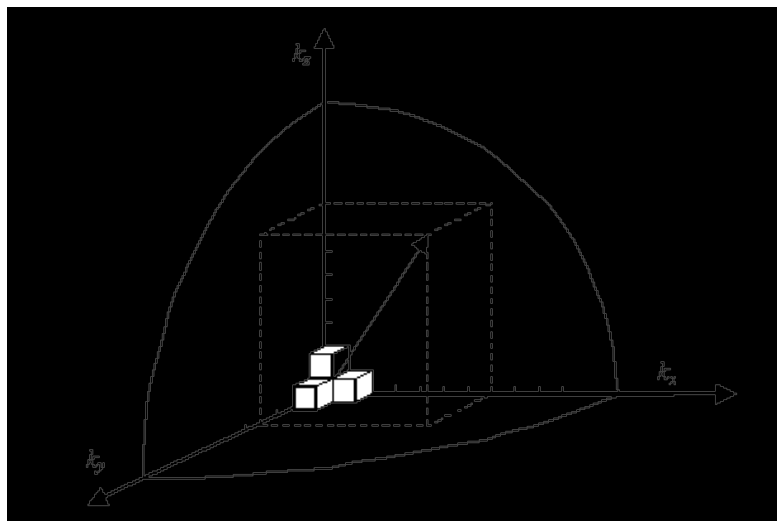
$$W_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (11.7)$$

Pri računanju povprečij bi morali tako seštevati po (n_x, n_y, n_z) , kar je težavno. Ker je delcev v plinu veliko in ker ima posoda običajno makrosopske razsežnosti, so za veliko večino zasedenih stanj števila (n_x, n_y, n_z) zelo velika, zaporedne energije pa zelo blizu skupaj, zato želimo vsoto preoblikovati v integral. Pri tem pa moramo upoštevati, da pri vseh energijah stanja niso enako gosta. Naj bo v okolici energije W število stanj dg . Potem je

$$\sum_j f(W_j) = \int f(W) dg$$

Ugotoviti moramo, kako se izraža dg .

Začnimo tako, da preštejemo, koliko je enodelčnih stanj - stoječih valov - z velikostjo valovnega vektorja med k in $k + dk$.



Volmen take krogelne lupine v pozitivnem oktantu je

$$\frac{1}{8}4\pi k^2 dk$$

Možni valovni vektorji tvorijo v prostoru (k_x, k_y, k_z) mrežo, v kateri so po enačbi 11.6 točke razmaknjene za $\frac{\pi}{L}$, zato pripada enemu stanju volumen $\left(\frac{\pi}{L}\right)^3$. Število stanj v lupini med k in $k + dk$ je tedaj razmerje med volumnom lupine in volumnom, ki pripada enemu stanju:

$$dg = \frac{L^3}{\pi^3} \frac{\pi}{2} k^2 dk$$

V kolikor imamo opravka z elektroni, moramo upoštevati še, da ima vsak elektron lahko dve projekciji spina, zaradi česar moramo dg pomnožiti še z 2 in imamo

$$dg = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk \quad (11.8)$$

kjer je $V = L^3$ volumen posode. S tem smo gostoto stanj izrazili z velikostjo valovnega vektorja. Obe porazdelitveni funkciji sta funkciji energije, zato dg raje izrazimo z energijo, ki je funkcija velikosti valovnega vektorja:

$$W = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\begin{aligned}
 k &= \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mW} \\
 dk &= \frac{\sqrt{m}}{\hbar\sqrt{2}} \frac{dW}{\sqrt{W}} \\
 k^2 dk &= \frac{1}{2\hbar^3} (2m)^{3/2} \sqrt{W} dW
 \end{aligned}$$

Tako imamo *gostoto stanj*

$$dg = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{W} dW = \rho(W) dW \quad (11.9)$$

Tako lahko na primer izrazimo število vseh delcev

$$\begin{aligned}
 N &= \sum_j f(W_j) = \int_0^\infty f(W) \rho(W) dW = \\
 &= \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{W} dW}{e^{(W-W_F)/k_B T} + 1}
 \end{aligned}$$

Ker ne poznamo W_F , število delcev pa je predpisano, je to enačba, s katero izračunamo Fermijevo energijo W_F .

11.4.4 Klasična limita

Pri dovolj visoki temperaturi mora postati obnašanje plina fermionov ali bosonov klasično, to je, porazdelitev delcev po hitrosti mora biti Maxwelllova. Tedaj je verjetnost, da ima delec dano energijo, eksponentna, kot pričakujemo za neodvisne delce. Poglejmo, kako dobimo to limito iz Fermi-Diracove ali Bose-Einsteinove porazdelitve.

Obe porazdelitve se razlikujeta le za znak v imenovalcu:

$$f_{F,B}(W) = \frac{1}{e^{\alpha+\beta W} \pm 1}$$

Ne vemo še, kolikšen je parameter α . Privzemimo, da je $\alpha \gg 1$. Tedaj lahko 1 v imenovalcu zanemarimo in že imamo pričakovani klasični rezultat. Preveriti moramo še, pri kolikšni temperaturi je privzetez izpolnjen. α izračunamo iz pogoja za število delcev

$$N = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{W} dW}{e^{\alpha+\beta W} \pm 1} \simeq \quad (11.10)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} e^{-\alpha} \int_0^\infty \sqrt{W} e^{-\beta W} dW = \\
&= \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} (k_B T)^{3/2} e^{-\alpha} \int_0^\infty \sqrt{\beta W} e^{-\beta W} d\beta W = \\
&= \frac{2V (2\pi m)^{3/2}}{h^3} (k_B T)^{3/2} e^{-\alpha}
\end{aligned}$$

Od tod lahko izračunamo e^α :

$$e^\alpha = \frac{2(2\pi m)^{3/2}}{h^3} (k_B T)^{3/2} \frac{V}{N}$$

Količina $h/\sqrt{2mk_B T}$ predstavlja de Broglieovo valovno dolžino delca z energijo $k_B T$ in ji rečemo tudi termična valovna dolžina λ_T . Tako lahko zapišemo

$$e^\alpha = 2\pi^{3/2} \frac{V}{N\lambda_T^3}$$

Če naj bo $e^\alpha \gg 1$, mora torej biti volumen na delec dosti večji od λ_T^3 .

Vzemimo za primer He, ki je plin, kjer se kvantni pojavi najbolj izraziti, ker se utekočini pri najnižji temperaturi, to je pri okoli 4 K. Pri tlaku 1 bar in $T = 300$ K je $\lambda_T = 0.08$ nm, $V/N = k_B T/p = 4$ nm³ in je $e^\alpha = 3 \cdot 10^4$. Klasična limita je v tem primeru popolnoma upravičena. Pri temperaturi 3 K pa je $\lambda_T = 0.8$ nm, $V/N = k_B T/p = 0,04$ nm³, tako da je $e^\alpha = 0.3$. V resnici postane tekoči He pri 2,7 K superfluiden, to je, njegova viskoznost postane enaka 0, kar je neposredna posledica tega, da so atomi helija bosoni - imajo celoštevilčen spin.

Ko smo v klasični visokotemperaturni limiti izračunali e^α , lahko izračunamo še notranjo energijo plina

$$\begin{aligned}
\overline{W} &= \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} e^{-\alpha} \int_0^\infty W \sqrt{W} e^{-\beta W} dW = \\
&= \frac{3}{2} \frac{2V (2\pi m)^{3/2}}{h^3} (k_B T)^{5/2} e^{-\alpha} = \\
&= \frac{3}{2} N k_B T
\end{aligned}$$

Upoštevali smo enačbo 11.10 in da je $\int_0^\infty x^{3/2} e^{-x} dx = \frac{3}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{2}$. Rezultat za \overline{W} seveda že poznamo.

11.4.5 Tlak

Delo pri počasnem stiskanju adiabatno izoliranega plina je enako spremembi notranje energije plina:

$$dW_n = -pdV$$

Če je stiskanje dovolj počasno, da je reverzibilno, je sprememba entropije 0 in je

$$p = -\frac{\partial W_n}{\partial V}$$

Notranjo energijo zapišimo spet kot vsoto po vseh enodelčnih stanjih

$$W_n = \sum W_j f_{F,B}(W_j)$$

Pri počasnem reverzibilnem stiskanju plina ostanejo delci na istih stanjih, to je, v vsoti se $f_{F,B}(W_j)$ ne spremeni. Pač pa so od volumna posode odvisne lastne vrednosti energije enodelčnih stanj, tako da je

$$p = -\sum \frac{dW_j}{dV} f_{F,B}(W_j)$$

Energije enodelčnih stanj so

$$\begin{aligned} W_j &= \frac{\hbar^2 k_j^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \\ &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) V^{-2/3} \end{aligned}$$

tako da je

$$\begin{aligned} \frac{dW_j}{dV} &= -\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \frac{2}{3} V^{-5/3} = \\ &= -\frac{2}{3} \frac{W_j}{V} \end{aligned}$$

Tako je tlak

$$p = \frac{2}{3} \frac{1}{V} \sum W_j f_{F,B}(W_j) = \frac{2}{3} \frac{W_n}{V} \quad (11.11)$$

Ta zveza velja tako za fermione kot za bosone in seveda tudi za klasični plin, za katerega iz $W_n = 3/2 Nk_B T$ dobimo

$$p = \frac{N}{V} k_B T$$

Izpeljali smo torej plinsko enačbo.

Opomba: Pri izpeljavi enačbe 11.11 smo uporabili nerelativistično zvezo med giblano količino $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ in energijo: $W = \hbar^2 k^2 / 2m$. Zato je za plin, v katerem imajo delci relativistične energije, zveza med tlakom in energijo drugačna, kar ima pomembne posledice za stabilnost zvezd.

11.4.6 Degeneriran Fermijev plin

Obravnavajmo sedaj plin fermionov. Primer takega plina so elektroni v kovini, kjer pozitivni ioni dovolj dobro zsenčijo odbojno interakcijo med elektroni, da se ti obnašajo kot skoraj prosti delci in v preporstih kovinah, kot so na primer alkalni elementi z enim elektronom, je obravnava s Fermijevim plinom zelo dober približek.

Da določimo vrednost Fermijeve energije W_F , moramo izračunati integral v zvezi

$$N = \int f(W) \rho(W) dW = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{W} dW}{e^{(W-W_F)/k_B T} + 1}$$

Ta integral ni elementarno izračunljiv, zato napravimo približek. Pri $k_B T \ll W_F$ je Fermijeva funkcija f ostra stopnica pri W_F . Pod njo je $f = 1$, nad njo pa $f = 0$. Zato je približno

$$\begin{aligned} N &= \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^{W_F} \sqrt{W} dW = \\ &= \frac{8\pi V (2m)^{3/2}}{3h^3} W_F^{3/2} \end{aligned}$$

Fermijev energija je

$$W_F = \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

Vzemimo za primer natrij. V njem je gostota elektronov enaka kot gostota atomov in je približno $N/V = 25/\text{nm}^3$. Tako je

$$W_F = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \frac{1240^2 (\text{eVnm})^2}{10^6 \text{eV}} (25)^{2/3} \text{nm}^{-2} = 3.3 \text{eV}$$

Torej pri 300 K še zelo dobro velja $k_B T \ll W_F$ in je naš približek upravičen. Dober je tudi še pri precej višjih temperaturah, to je, dokler so kovine sploh trdne ali tekoče, če nas ne zanima temperaturna odvisnost kake količine. Ker smo postavili, da je $T = 0$, pravimo, da je Fermijev plin degeneriran. V takem plinu so vsa stanja do W_F zasedena, vsa nad W_F pa prazna.

Ko poznamo W_F , lahko izračunamo še notranjo energijo Fermijevega plina:

$$\begin{aligned} W_n &= \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^{W_F} W \sqrt{W} dW = \\ &= \frac{2}{5} \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} W_F^{5/2} = \\ &= \frac{3}{5} N W_F \end{aligned}$$

Spet smo namesto integracije s Fermijevo funkcijo od 0 do ∞ integrirali le do W_F . Povprečna energija vseh zasedenih stanj je torej $3/5 W_F$.

Izračunajmo še tlak degeneriranega Fermijevega plina.

$$p = \frac{2}{3} \frac{W_n}{V} = \frac{2}{5} \frac{N W_F}{V} = \frac{2}{5} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} \left(\frac{N}{V}\right)^{5/3} \quad (11.12)$$

Tlak degeneriranega Fermijevega plina je različen od nič, kljub temu, da je $T = 0$. To seveda razumemo. Zaradi Paulijevega načela dva fermiona ne moreta biti na istem mestu, če pa posamezni delec stisnemo v manjši prostor, se mu zaradi Heisenbergovega načela nedoločenosti poveča kinetična energija. To povečevanje kinetične energije delca pri zmanjševanju volumna seveda da tlak.

Primer: Tlak degeneriranega Fermijevega plina elektronov preprečuje, da bi se razdalja med ioni v kovini zaradi elektrostatičnega privlaka med njimi in elektroni zmanjšala. Tako je stisljivost elektronskega plina

glavni prispevek k stisljivosti kovin. Stisljivost je določena z zvezo

$$\frac{dV}{V} = -\chi dp$$

Z uporabo enačbe 11.12 imamo

$$\begin{aligned} dp &= -\frac{2}{3} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m} \left(\frac{N}{V} \right)^{5/3} \frac{dV}{V} = \\ &= -\frac{2}{3} W_F \frac{N}{V} \frac{dV}{V} = -\frac{1}{\chi} \frac{dV}{V} \end{aligned}$$

ali

$$\chi = \frac{3}{2} \frac{V}{W_F N}$$

Stisljivost je povezana s hitrostjo zvoka v plinu, ki jo lažje merimo kot stisljivost:

$$\begin{aligned} v_z &= \sqrt{\frac{1}{\rho\chi}} = \\ &= \sqrt{\frac{2W_F N}{3\rho V}} \end{aligned}$$

V enoelektronskih kovinah, kot na primer v natriju, je številčna gostota atomov enaka kot številčna gostota elektronov, zato je masa atoma $m_a = \rho V / N$ in je

$$v_z = \sqrt{\frac{2W_F}{3m_a}}$$

Za natrij dobimo

$$v_z = c \sqrt{\frac{2 \cdot 3.3 \text{ eV}}{3 \cdot 2,3 \cdot 10^{10} \text{ eV}}} = 10^{-5} c = 3000 \text{ m/s}$$

kar je blizu izmerjene vrednosti.

Primer: Tlak degeneriranega Fermijevega plina je pomemben tudi za ravnotežje nekaterih nebesnih teles. V belih pritlikavkah, to je ostankih zvezd z maso $M < 1,4M_{sonca}$, tlak elektronov vzdržuje sredi zvezde zadosten tlak, da se ta ne sesede zaradi lastne gravitacije. V

nevtronskih zvezdah pa so fermioni, katerih tlak vzdržuje ravnovesje s težo, nevtroni, ki imajo kot protoni spin $1/2$.

Ocenimo, kakšen je radij nevtronske zvezde z $M = M_{sonca}$. Hidrostatični tlak sredi zvezde, ki je posledica teže vseh plasti zvezde v lastnem gravitacijskem polju, mora biti enak tlaku Fermijevega plina nevtronov. Predpostavimo, da je gostota nevtronov po vsej zvezdi enaka (glavna poenostavitev). Potem je gravitacijski pospešek na danem radiju znotraj zvezde

$$g(r) = \kappa \frac{4\pi\rho r^3}{3r^2} = \frac{4\pi}{3} \kappa \rho r$$

Sprememba tlaka med r in $r - dr$ je

$$dp = \rho g(r) dr$$

tako da je tlak v središču zvezde

$$\begin{aligned} p(0) &= \int_0^R \frac{4\pi\kappa\rho^2}{3} r dr = \frac{2\pi\kappa\rho^2}{3} R^2 = \\ &= \frac{3}{8\pi} \kappa \frac{M^2}{R^4} \end{aligned}$$

To izenačimo s tlakom Fermijevega plina:

$$\frac{3}{8\pi} \kappa \frac{M^2}{R^4} = \frac{2}{5} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m_N} \left(\frac{3N}{4\pi R^3} \right)^{5/3}$$

Tu je m_N masa nevtrona, N pa število vseh nevtronov v zvezdi. Upoštevamo še, da je $M = Nm_N$ in dobimo zvezo med radijem in maso zvezde

$$R = \frac{1}{5 \cdot 2^{2/3}} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{7/3} \frac{h^2}{\kappa m_N^{8/3} M^{1/3}}$$

Numeričnega faktorja zaradi predpostavke o konstantni gostoti ne smemo vzeti resno. Za $M = M_{sonca} = 2 \cdot 10^{30}$ kg dobimo $R \simeq 1$ km. Gostota nevtronske zvezde je zelo velika, taka kot gostota atomskega jedra.

11.4.7 Toplotna kapaciteta Fermijevega plina

Toplotna kapaciteta je

$$C_V = \frac{\partial W_n}{\partial T}$$

Da lahko ta odvod izračunamo, moramo poznati vedenje W_n pri končni T , ne le pri $T = 0$. Točen račun prvega popravka W_n za nizke, a končne T , je dokaj zamuden (glej Strnad, Fizika IV), zato napravimo le oceno. Če je $T \neq 0$, Fermijeva funkcija ni več stopnica, temveč se zvezno spreminja v območju $k_B T$. Tako lahko ocenimo, da delež

$$\delta N = N \frac{k_B T}{W_F}$$

pridobi termično energijo $k_B T$. Zato je povečanje notranje energije

$$\delta W_n = \delta N k_B T = N \frac{(k_B T)^2}{W_F}$$

Klasično bi pričakovali, da je prispevek elektronov k notranji energiji $\frac{3}{2} N k_B T$, dobili pa smo oceno, da je za faktor $k_B T / W_F \simeq 0.01$ manjši. Toplotna kapaciteta je torej

$$C_V = \frac{\partial \delta W_n}{\partial T} = N \frac{k_B^2}{W_F} T$$

C_V ni konstantna, kot za klasični plin in je spet za faktor $k_B T / W_F$ manjša. Zakaj je prispevek elektronov k specifični toploti kovin tako majhen, je bila do odkritja kvantne statistike uganka.

11.5 Sevanje črnega telesa

Poglejmo sedaj primer plina bosonov, to je fotone. Fotoni - svetloba - v votlini, ki so v ravnovesju pri dani temperaturi, dajo sevanje črnega telesa, njegov spekter in Stefanov zakon.

Popvrčna zasedenost enodelčnih stanj za bosone je podana z Bose-Einsteinovo porazdelitvijo

$$n(W) = \frac{1}{e^{\alpha + \beta W} - 1}$$

Lagrangeov multiplikator je potreben, da lahko predpišemo število delcev v plinu. Fotoni pa so brezmasni delci, katerih število se ne ohranja: lahko imamo na primer dva fotona pri izbrani energiji, ki se pretvorita v en foton pri dvojni energiji. S tem se energija ohrani, število fotonov pa ne. Zato za fotone lahko postavimo $\alpha = 0$.

Zanima nas skupna notranja energija vse svetlobe v votlini. Po naših predpisih to dobimo kot vsoto energij vseh enodelčnih stanj, pomnoženih z zasedenostjo stanj:

$$W_n = \sum_k W_k n(W_k)$$

Energije fotonov so

$$W_k = \hbar\omega_k = \hbar ck$$

Možne velikosti valovnega vektorja k so določene s tem, da mora biti lastno stanje energije stoječe valovanje v votlini. Naj ima ta spet obliko kocke z robom L . Tedaj so možne vrednosti valovnega vektorja

$$\mathbf{k} = \frac{\pi}{L} (n_x, n_y, n_z)$$

Vsoto za energijo fotonov v votlini želimo spet preoblikovati v integral. Zato moramo poznati gostoto stanj na interval energije ali v primeru fotonov raje frekvence ω :

$$W_n = \int_0^\infty \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} dg$$

Ker so stanja spet stoječi valovi, ki imajo pri danem \mathbf{k} lahko dve polarizaciji, je enako kot za elektrone

$$dg = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk$$

Ker je $\omega = ck$, je gostota stanj na interval frekvence

$$dg = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

Tako je energija

$$W_n = \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

Iz tega izraza že lahko izluščimo pomemben rezultat. Delež energije sevanja na interval frekvence je

$$\frac{dW_n}{d\omega} = \frac{V \hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

Ta količina je *spekter črnega telesa*, ki ga je prvi izračunal Planck. Pri nizkih frekvencah ($\hbar\omega \ll k_B T$) lahko eksponentno funkcijo razvijemo do linearne člena in vidimo, da spekter narašča kot ω^2 , pri visokih frekvencah pa spekter eksponentno pojema, kar je seveda posledica kvantizacije energije. Vrh spektra dobimo s tem, da ugotovimo, kje ima funkcija $x^3/(e^x - 1)$ maksimum. Z odvajanjem dobimo

$$\frac{3x^2(e^x - 1) - x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} = 0$$

$$x = 3(1 - e^{-x})$$

Ta transcendentna enčba ima rešitev $x = 2,82$, ki jo lahko dobimo z iteracijo. Ker je $x = \hbar\omega/k_B T$, dobimo tako Wienov zakon $\omega_{\max} = 2,82 k_B T/\hbar$.

Vrnimo se k skupni notranji energiji. V integral vpeljimo novo spremenljivko $x = \hbar\omega/k_B T$:

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

Zadnji integral je le število in je enak $\pi^4/15$. Energija je tako

$$W_n = \frac{\pi^2 V k_B^4}{15 c^3 \hbar^3} T^4$$

Ta rezultat je skoraj Stefanov zakon, edina razlika je, da smo dobili skupno energijo sevanja črnega telesa v votlini, ne pa izsevanega toka na enoto ploskve. Obe količini sta seveda sorazmerni. Zvezo med njima dobimo z naslednjim premislekom. V votlini so fotoni enakomerno porazdeljeni po vseh smereh, zato je gostota toka v izbrani smeri gostota energije, pomnožena s hitrostjo svetlobe in razmerjem izbranega prostorskega kota proti celotnemu prostorskemu kotu:

$$dj = wc \frac{d\Omega}{4\pi}$$

Moč, ki se izseva skozi majhno odprtino površine S , dobimo tako, da seštejemo vso gostoto toka, ki pade na odprtino iz polovice prostorskega kota, pri čemer moramo upoštevati, da se za tok, ki pada na odprtino pod kotom θ , površina zmanjša za faktor $\cos \theta$:

$$\begin{aligned} P &= \frac{S w c}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \cos \theta \, 2\pi \, d(\cos \theta) = \\ &= \frac{S w c}{2} \int_0^1 x \, dx = \frac{S w c}{4} \end{aligned}$$

Izsevana gostota toka je torej

$$j^* = \frac{w c}{4} = \frac{\pi^2}{60} \frac{k_B^4}{c^2 \hbar^3} T^4$$

kar je Stefanov zakon. Stefanova konstanta je

$$\sigma = \frac{\pi^2}{60} \frac{k_B^4}{c^2 \hbar^3} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$$

11.5.1 Tlak plina fotonov

Fotoni v votlini na stene delujejo s tlakom. Vendar ne smemo uporabiti zveze med gostoto energije in tlakom, ki smo jo dobili za nerelativistične delce, ker smo tam uporabili zvezo med valovnim vektorjem in energijo $W_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, ki za fotone ne velja. Zanje imamo

$$W_k = \hbar c k = \frac{\hbar c \pi}{L} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$$

Tlak je

$$p = -\frac{\partial W_n}{\partial V} = -\sum \frac{dW_k}{dV} n(W_k)$$

Spet smp privzeli, da je sprememba volumna reverzibilna, zato se zasedenost stanj ne spremeni. Ponovno moramo izračunati

$$\begin{aligned} \frac{dW_k}{dV} &= \frac{d}{dV} \frac{\hbar c \pi}{V^{1/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2} = \\ &= -\frac{1}{3} \hbar c \pi (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2} V^{-4/3} = \\ &= -\frac{1}{3} \frac{W_k}{V} \end{aligned}$$

tako da je tlak

$$p = \frac{1}{3} \sum \frac{W_k}{V} n(W_k) = \frac{1}{3} \frac{W_n}{V}$$

Za plin fotonov je torej tlak le 1/3 gostote energije, ne 2/3 kot za nerelativističen plin. To velja tudi za druge delce, katerih polna energija je velika v primerjavi z mirovno. To relativno zmanjšanje tlaka za relativistične energije je krivo, da pri preveliki masi bele pritlikavke in nevtronske zvezde niso stabilne, temveč se zaradi lastne teže skrčijo v črne luknje. To se zgodi, kadar Fermijeva energija elektronov ali nevtronov v središču zvezde znatno preseže mirovno energijo.

Zanimivo je izračunati, kolikšen je tlak svetlobe v središču Sonca. Temperatura je $T = 3 \cdot 10^7$ K.

$$p = \frac{1}{3} \frac{W_n}{V} = \frac{4}{3} \frac{j^*}{c} = \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} T^4 = 2 \cdot 10^{14} \text{ N/m}^2$$

To moramo primerjati s hidrostatičnim tlakom sredi Sonca, ki je reda velikosti (glej primer nevtronske zvezde zgoraj)

$$p_g \sim \frac{1}{8} \kappa \frac{M^2}{R^4} = 1,4 \cdot 10^{14} \text{ N/m}^2$$

Svetlobni tlak je torej zadosten za vzdrževanje ravnovesja v središču Sonca.

11.5.2 *Bose-Einsteinova kondenzacija

Kot bosoni se obnašajo tudi atomi s celoštevilčno skupno vrtilno količino. Za razliko od fotonov se seveda število atomov ohranja, zato Lagrangeovega multiplikatorja α ne moremo postaviti na 0. Pri dovolj nizki temperaturi pride do zelo zanimivega pojava *Bose-Einsteinove kondenzacije*.

Da določimo α pri znanem številu delcev, moramo izpolniti pogoj

$$N = \sum n_k \quad (11.13)$$

kjer je povprečna zasedenost stanja k

$$n_k = \frac{1}{e^{\alpha + \beta W_k} - 1}$$

Na j bo za osnovno stanje $W_0 = 0$. Zasedenost tega stanja je tedaj

$$n_0 = \frac{1}{e^\alpha - 1}$$

Videli smo, da α pada s padajočo temperaturo. Če postane dovolj majhen, je število bosonov v osnovnem stanju primerljivo s številom vseh delcev N . Tedaj vsote 11.13 ne moremo preprosto pretvoriti v integral, temveč moramo visoko zasedeno osnovno stanje obravnavati posebej:

$$N = n_0 + AV \int_0^\infty \frac{\sqrt{W} dW}{e^{\alpha + \beta W} - 1}$$

Pri tem je $A = \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3}$. Ko smo posebej zapisali prispevek osnovnega stanja, lahko za vsa ostala vsoto prevedemo v integral, kjer še vedno lahko integriramo od 0 naprej, ker v integralu posamezno stanje prinese inifnitezimalno malo. V integral uvedemo novo spremenljivko $u = \beta W$, tako da je integral odvisen le še od α :

$$N = n_0 + AV (k_B T)^{3/2} G(\alpha)$$

kjer je

$$G(\alpha) = \int_0^\infty \frac{\sqrt{u} du}{e^{\alpha + u} - 1}$$

Ta integral ni elementarno izračunljiv. Njegova vrednost pri 0 je

$$G(0) = 2,6 \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

za $\alpha \gg 1$ pa $\frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-\alpha}$. Za dovolj nizke temperature je tako

$$n_0 = N - AV (k_B T)^{3/2} G(0)$$

Zasedenost osnovnega stanja je tako primerljiva z N , dokler je $n_0 > 0$. Tej veliki zasedenosti osnovnega stanja pravimo Bose-Einsteinova kondenzacija. Prične se pri temperaturi T_{BE} , ki je določena z zvezo

$$\frac{N}{V} = A (k_B T_{BE})^{3/2} G(0)$$