

### 3. METODE KLASIČNE I KVANTNE STATISTIKE

#### 3.1 Uvod

U ovom poglavlju razmotrit ćemo makroskopska svojstva određene vrste materijala (komad metala, nekoliko grama plemenitog plina, i sl.) sa stanovišta njegove mikroskopske strukture. Razumljivo je da je nemoguće napisati jednadžbe gibanja (drugi Newtonov aksiom) za  $N$  čestica koje čine materijal, gdje je broj  $N$  reda veličine Avogadrovog broja ( $N_A = 6.022 \times 10^{23}$  atoma/molekula) u desetak grama tvari ( $\sim 1$  mol). Prema tome, potrebno je odrediti neke druge metode i parametre pomoću kojih će se moći opisati ponašanje čestica kao i druge metode koje će uz pomoć tih parametara dati opis ponašanja datog fizikalnog sustava. Dio fizike zvan *statistička mehanika* povezuje makroskopska svojstva nakupine (velikog broja) čestica (volumen, temperatura, tlak, masa, broj čestica) s njihovim mikroskopskim svojstvima. Prema tome, metodama statistike, oplemenjenim fizikalnim opisom sustava (početni uvjeti, rubni uvjeti, zakoni očuvanja, simetrije) može se na zadovoljavajući način opisati klasični plin (idealni plin), kvantnomehanički sustav (velikog broja) elektrona u metalu, fotona u (izotermnoj) šupljini, fonona u kristalnoj rešetci itd. i na taj način doći do makroskopskog opisa tvari u njenom plinovitom, tekućem ili krutom (kristalnom) obliku.

U klasičnoj statističkoj mehanici pretpostavit ćemo da su čestice identične ali da ih je moguće međusobno razlikovati. Time su postavljena dva uvjeta na klasičnu raspodjelu (klasičnih) objekata: *razlikovanje čestica* i *statistička nezavisnost* energijskih stanja.

Prvo ćemo prostudirati od ranije poznat primjer statističkog tretiranja idealnog plina sa stanovišta molekularno-kinetičke teorije. Također ćemo obraditi neka toplinska svojstva idealnog plina ali i krutog tijela što će biti posebno važno pri razmatranju toplinskih svojstava materijala sa kvantnomehaničkog stanovišta.

Temelje molekularno-kinetičke teorije, a time i statističke mehanike, postavio je D. Bernoulli<sup>†</sup> još 1738. godine, no njegov je rad bio zaboravljen, a kasniji pokušaji u duhu njegovih ideja bili su dugo vremena odbacivani kao neprihvatljivi. Ipak, konačnu afirmaciju ideja kinetičko-molekularne teorije postigli su Joule, Clausius<sup>‡</sup>, Maxwell i Boltzmann<sup>§</sup>, a nakon njih otkrivene su Bernoullijeve ideje, te je on prihvaćen kao osnivač kinetičko-molekularne teorije.

Za opis (termodinamičkog) sustava, raniju opću predodžbu zvanu *idealni plin* sada, prema Bernoulliju, opisujemo kao nakupinu molekula točno određenih svojstava, koje se nalaze u posudi - spremniku i koje interagiraju međusobno i sa stjenkama posude. Iz skupa tih pretpostavki o plinu i njegovom međudjelovanju, uz ranije određene jednadžbe stanja i promjena, moguće je na fundamentalnoj razini razumjeti cijeli spektar termodinamičkih procesa, zajedno s parametrima koji ih opisuju.

<sup>†</sup> Daniel Bernoulli (1700-1782) švicarski fizičar i matematičar.

<sup>‡</sup> Rudolf Julius Emanuel Clausius (1822-1888) njemački fizičar.

<sup>§</sup> Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906) austrijski fizičar.

### 3.2 Idealni plin u molekularno-kinetičkoj teoriji plinova

Kao sustav koji ćemo razmatrati uzet ćemo idealni plin koji se sastoji od određenog broja (mikroskopskih) atoma-molekula, a pretpostavke koje taj plin čine idealnim su sljedeće:

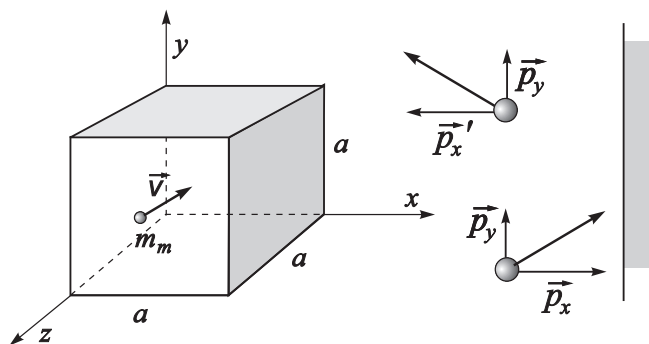
- volumen molekula/atoma možemo zanemariti u odnosu na volumen posude/spremnika u kojoj se nalazi idealni plin;
- međudjelovanje čestica zanemarujemo, tj. ako jedna čestica plina ima ukupnu energiju  $U$  koja je općenito jednaka zbroju kinetičke i potencijalne energije onda je  $U = E_k$ , tj. potencijalna energija jednaka je nuli. Jedine sile koje se javljaju su (impulsne) sile koje (trenutačno) djeluju prilikom (savršeno) elastičnih sudara molekula s molekulom odnosno molekulom i zidova spremnika. Kao posljedica toga, molekule se gibaju po isprekidanim pravcima. Vremenski razmak između dva sudara zove se *vrijeme relaksacije* (vidi kasniji odjeljak), a prosječna duljina puta prijeđena između dva sudara zove se *srednji slobodni put* (vidi također kasniji odjeljak);
- zbog samo savršeno elastičnih sudara vrijedi zakon očuvanja količine gibanja i zakon očuvanja kinetičke energije.
- smjerovi brzina su potpuno proizvoljni, pa je *srednja* brzina pojedine molekule (u svim smjerovima) jednaka nuli.
- vrijeme sudara (raspršenja) zanemarivo je u odnosu na vrijeme (slobodnog) gibanja između dva sudara, tj. u odnosu na vrijeme relaksacije.
- sve čestice istog plina imaju istu masu, a srednja gustoća čestica se ne mijenja u vremenu.

Realni plinovi ispunjavaju gornje uvjete (te ih možemo tretirati kao idealne plinove) kada je tlak plina vrlo mali, jer u tom slučaju možemo zanemariti međudjelovanje molekula.

### 3.3 Tlak idealnog plina. Unutarnja energija. Temperatura

Neka se  $N$  molekula (ili  $n$  molova) idealnog plina (gdje je  $N = n \cdot N_A = N_A(m/M)$ , a  $N_A$  je Avogadrov broj i  $M$  je molna masa) nalazi u posudi - kocki stranice  $a$  i neka je masa molekule jednaka  $m_m$  (vidi sliku 3.1). Ako uočimo jednu ( $i$ -tu) molekulu i razmotrimo komponente njenog gibanja duž osi  $x$ , onda je njena količina gibanja ( $x$  komponenta) prije udara u stjenku jednaka  $\vec{p}_x = m_m \vec{v}_x$ , a poslije (elastičnog) sudara jednaka je  $\vec{p}_x' = -m_m \vec{v}_x$ , pa je iznos promjene količine gibanja (za  $i$ -tu česticu) jednak

$$\Delta p_{x/i} = 2m_m v_{x/i}. \quad (3-1)$$



Slika 3.1 - Idealni plin u posudi i elastični sudari molekula plina sa stjenkama posude.

Gibajući se brzinom  $v_{x/i}$ , molekula udaljenost  $a$  (duljinu brida kocke) prijeđe za vrijeme  $t$ , tj.  $a = v_{x/i}t$ . To znači da će vrijeme između dva sudara u istu stjenku biti  $t_2 = 2a/v_{x/i}$ , a broj udara u jednoj sekundi je  $b = 1s/t_2 = v_{x/i}/2a$ . Dakle, za vrijeme  $\Delta t$  čestica prenese na (istu) stjenku ukupnu količinu gibanja  $\Delta p_x$ , koja je jednaka

$$\begin{aligned}\Delta p_x &= b \cdot \Delta p_{x/i} \Delta t = \frac{v_{x/i}}{2a} \cdot 2m_m v_{x/i} \cdot \Delta t \\ &= \frac{m_m v_{x/i}^2}{a} \Delta t.\end{aligned}\quad (3-2)$$

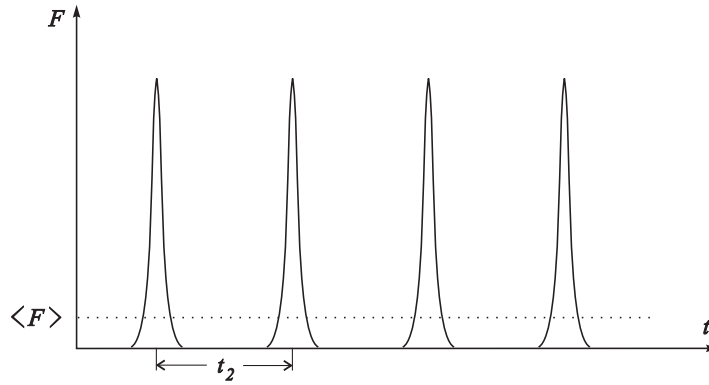
Sila te molekule na stjenku je jednaka vremenskoj promjeni količine gibanja (2. Newtonov aksiom), tj.

$$F_{x/i} = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{m_m v_{x/i}^2}{a}, \quad (3-3)$$

a ukupna sila od svih čestica je

$$F_x = \sum_{i=1}^{i=N} F_{x/i} = \frac{m_m}{a} \sum_{i=1}^N v_{x/i}^2. \quad (3-4)$$

Zbog ranijih pretpostavki o plinu, *impulsna sila* čestice na stjenku ima specifičan oblik, prema slici 3.2.



Slika 3.2 - Impulsne sile kojima djeluje čestica plina na stjenke posude u razmacima  $\Delta t = t_2$ . Srednja sila također je prikazana.

Tlak na stjenku okomitu na smjer osi  $x$  je  $p = F_x/S$ , odnosno

$$p = \frac{F_x}{a^2} = \frac{m_m \sum_i v_{x/i}^2}{a^3} = \frac{m_m \sum_i v_{x/i}^2}{V}, \quad (3-5)$$

ili

$$p = \frac{m_m}{V} \sum_i v_{x/i}^2. \quad (3-6)$$

Sve molekule nemaju istu brzinu, pa, uzevši u obzir pretpostavke o brzinama, možemo uvesti *srednju vrijednost kvadrata brzine* svih molekula u  $x$ - smjeru

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{x/i}^2. \quad (3-7)$$

Ovdje se valja podsjetiti osnovnih pretpostavki molekularno-kinetičke teorije iz kojih je jasno da je  $\overline{v_{x,y,z}} = 0$ . S obzirom na kaotično gibanje molekula, svi su smjerovi brzina ravnopravni, pa je

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}. \quad (3-8)$$

Zato možemo napisati tlak ovako

$$\begin{aligned} p &= \frac{m_m}{V} N \cdot \frac{1}{N} \cdot \left( \sum_{i=1}^N v_{x/i}^2 \right) = N \frac{m_m}{V} \frac{1}{3} \overline{v^2} \\ &= \frac{N}{3V} \cdot 2 \left( \frac{1}{2} m_m \overline{v^2} \right) = \frac{2N}{3V} \cdot \overline{E_k}, \end{aligned} \quad (3-9)$$

gdje smo uveli srednju kinetičku energiju molekula  $\overline{E_k}$ . Ako gornju jednadžbu

$$\boxed{pV = \frac{2N}{3} \overline{E_k}.} \quad (3-10)$$

povežemo s jednadžbom stanja idealnog plina  $pV = nRT = NkT$ , dobijemo dva izuzetno važna rezultata:

$$\boxed{\overline{E_k} = \frac{3}{2} kT} \quad \boxed{T = \frac{2}{3k} \overline{E_k}.} \quad (3-11)$$

Relacije (3-10) i (3-11) opisuju na fundamentalni način karakter tlaka i temperature: tlak, odnosno temperatura je (u stvari) srednja kinetička energija molekula, odnosno temperatura je mjera srednje brzine molekula. Nadalje, iz izraza (3-9) možemo izračunati brzinu gibanja pojedine molekule, točnije, uvodimo *srednju kvadratnu brzinu*

$$v_{\text{skb}} \equiv \sqrt{\overline{v^2}} \quad (3-12a)$$

i iz (3-9) ona je jednaka

$$\boxed{v_{\text{skb}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_m}}.} \quad (3-12b)$$

**Primjer 3.2** *Kolika je srednja kvadratna brzina molekule kisika na sobnoj temperaturi (20 ° C)?*

RJEŠENJE Masa molekule kisika je (vidi primjer 3.1)  $m_m = M_r m_u = 5,312 \times 10^{-26}$  kg, pa je srednja kvadratna brzina jednaka

$$v_{\text{skb}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_m}} = 478 \text{ m/s}.$$



Gledajući po komponentama

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m_m \overline{v_x^2} &= \frac{1}{2} kT, \quad \frac{1}{2} m_m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} kT, \quad \text{ i } \quad \frac{1}{2} m_m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} kT, \quad \text{ jer je } \\ \frac{1}{2} m_m \overline{v^2} &= \frac{1}{2} m_m (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) kT. \end{aligned} \quad (3-13)$$

vidimo da je za svaki translatorski doprinos kinetičkoj energiji (translacije) doprinos jednak  $kT/2$ . Kažemo da je broj doprinosa ukupnoj (ovdje samo kinetičkoj) energiji jednak *broju stupnjeva slobode*, tj. broj stupnjeva slobode je broj podataka koje moramo znati da bismo potpuno odredili ukupnu energiju. Kod jednoatomne molekule (plemeniti plinovi npr.) ukupna kinetička energija jednaka je (samo) kinetičkoj energiji translacije, a za njeno određenje moramo znati *tri* komponente brzine (translacije).

Može se naime pokazati pomoću jednostavnih kvantno-mehaničkih razmatranja da rotaciona kinetička energija  $E_K^{(\text{rot})} = I\omega^2/2$  može imati najnižu vrijednost

$$\frac{1}{2} I\omega^2 = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (3-14)$$

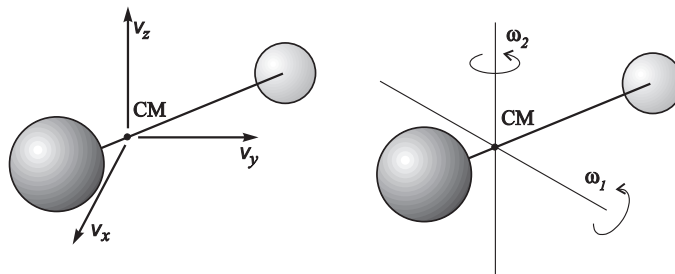
gdje je  $h$  Planckova konstanta, a  $I$  je moment inercije (tromosti). Taj izraz dobijemo iz tzv. *Bohrovog kvantnog uvjeta* koji izgleda ovako

$$|\vec{L}| = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar \quad (n = 1, 2, 3, \dots).$$

Tu je uvedena tzv. reducirana Planckova konstanta  $\hbar \equiv h/2\pi$ , a  $n$  je (glavni) kvantni broj u Bohrovom modelu atoma. Kako je kinetička energija rotacije za neku os oko koje je moment tromosti jednak  $I$  jednaka

$$E_k = \frac{1}{2} I \omega^2$$

dobijemo iz  $L = I\omega$  izraz (3-14). Ako uzmemo da je atom kuglica polumjera  $R \simeq 10^{-14}$  m (polumjer jezgre) i ako uzmemo da je molna masa  $M = 100$  g/mol, onda je masa (jedne) čestice jednaka  $m = M/N_A = 1,7 \times 10^{-25}$  kg.  $N_A$  je Avogadrov broj. Kinetička energija rotacije je jednaka  $E_K^{(\text{rot})} \simeq 10^{-15}$  J. U slučaju molekule plina manje molne mase rotaciona energija bit će još veća. Istodobno je srednja kinetička energija translacije na temperaturi  $T$  jednaka  $E_K^{(\text{tr})} \simeq 2 \times 10^{-23}$  T J. Očigledno je  $E_K^{(\text{rot})} \gg E_K^{(\text{tr})}$ , što znači da na području temperatura gdje su molekule pobuđene na translaciju jednostavno nema dovoljno energije da se čestica pobudi na rotaciju. Dakle, kod jednoatomnog plina nemamo doprinos ukupnoj energiji od energije rotacije!



Slika 3.3 - Translatorno gibanje (dvoatomne) molekule (njenog centra masa - CM) i rotacija oko dvije osi kroz CM.

No ako imamo dvoatomnu molekulu, tada se broj stupnjeva slobode povećava zbog kinetičke energije rotacije: dvoatomna molekula može rotirati oko dvije osi koje su (međusobno) okomite na spojnici atoma. Rotacija (vrtnja) oko treće osi (osi  $z$  npr.) koja prolazi spojnicom atoma nije pobuđena kao što je to kvantitativno pokazano kod jednoatomnih plinova. Prema tome, za kinetičku energiju rotacije (jedne molekule) imamo dva doprinosa

$$E_K^{(\text{rot})} = \frac{1}{2} I \omega_x^2 + \frac{1}{2} I \omega_y^2. \quad (3-15)$$

To znači da dvoatomna molekula ima ukupno *pet* stupnjeva slobode, pa je i ukupna energija  $U$  jednaka ukupnom broju stupnjeva sloboda pomnoženom s *energijom po stupnju slobode*  $\frac{1}{2}kT$ , tj.

$$U_{2 \text{ at.}} = \frac{5}{2} kT \quad (3-16)$$

Za troatomni odnosno višeatomni plin postoji doprinos i od rotacije oko  $z$  osi, pa je ukupan broj stupnjeva slobode jednak šest. Sada je ukupna energija (jedne molekule) jednaka

$$U_{3 \text{ at.}} = \frac{6}{2} kT = 3kT. \quad (3-17)$$

**Teorem o ekviparticipiji energije** Iz gornjih razmatranja možemo formulirati *teorem o ekviparticipiji energije* koji je formulirao L. Boltzmann: *energija sustava u toplinskoj ravnoteži jednoliko je podijeljena na sve stupnjeve slobode*. Za  $N$  čestica i  $i$  stupnjeva slobode, odnosno  $n$  molova, uz  $Nk = nR$ , ukupna je energija jednaka

$$U = \frac{i}{2} NkT \quad (3-18)$$

gdje je  $k$  Boltzmanova konstanta jednaka  $k = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ , a  $T$  je apsolutna temperatura.

Osim translacione i rotacione energije, atomi vezani u molekulu mogu imati i *vibracionu energiju* (energiju titranja). Na taj se način mogu pojaviti još dva stupnja slobode koji odgovaraju kinetičkoj energiji titranja (1) i potencijalnoj energiji titranja (1). Vibracioni stupnjevi slobode javljaju se kod visokih temperatura  $T \gtrsim 10^3 \text{ K}$ , pa na tim temperaturama govorimo o unutarnjoj energiji jednako

$$U_{T \gtrsim 10^3 \text{ K}} = \frac{7}{2} kT. \quad (3-19)$$

Na temperaturama ispod  $10^3 \text{ K}$  vibracioni stupnjevi slobode su "smrznuti" (nisu pobuđeni) pa imamo  $i = 5$  (samo) za dvoatomnu molekulu, tj.

$$U_{T < 10^3 \text{ K}} = \frac{5}{2} kT. \quad (3-20)$$

### 3.4 Toplinski kapaciteti plinova u molekularno kinetičkoj teoriji

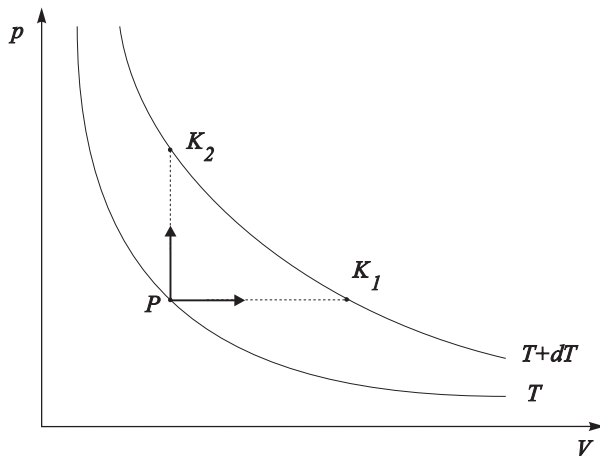
Jedna od vrlo važnih veličina pri razmatranju toplinskih pojava jest *toplinski kapacitet* odnosno specifični ili molarni toplinski kapacitet, koji je već ranije definiran u termodinamici, tj.

$$C_{p,V} = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{p,V}. \quad (3-21)$$

Poznavajući, dakle, unutarnju energiju lako izračunamo eksperimentalno mjerljivu veličinu  $C_V$ . Ovdje se valja sjetiti i *Mayerova relacije* koja je uvedena u termodinamici i koja povezuje razliku molarnih/specifičnih toplinskih kapaciteta kod stalnog tlaka odnosno kod stalnog volumena (za jedan mol):

$$C_p - C_V = R \quad \text{ili} \quad c_p - c_V = \frac{n}{m} R = R/M. \quad (3-22)$$

Fizikalna pozadina Mayerove relacije, odnosno nejednakost  $C$ -ova opisana je u termodinamici, a predstavljena je i na slici 3.4, gdje horizontalni pomak ( $P \rightarrow K_1$ ) odgovara  $C_p$ -u, a vertikalni ( $P \rightarrow K_2$ )  $C_V$ -u. Jasno je da će za "horizontalan" prijelaz trebati više energije jer se pri tome vrši i rad, pa je i  $C_p$  veći! Promjena temperature je ista u oba smjera i jednaka je  $dT$ .



Slika 3.4 - Mayerova relacija prikazana u  $p, V$  dijagramu.

Ako sada uzmemo općenit izraz za unutarnju energiju izraženu preko broja stupnjeva slobode (3-18) (za jedan mol plina), odmah dobijemo, deriviranjem unutarnje energije po temperaturi, da je (uz  $Nk = nR$ )

$$C_V = \frac{i}{2}R \quad \text{ i } \quad C_P = \left(1 + \frac{i}{2}\right)R, \quad (3-23)$$

pa je adijabatska konstanta  $\kappa \equiv C_P/C_V$  onda jednaka

$$\boxed{\kappa = 1 + \frac{2}{i}}. \quad (3-24)$$

Jednostavan račun daje (vidi i tablicu 3.1)

jednoatomni plin :

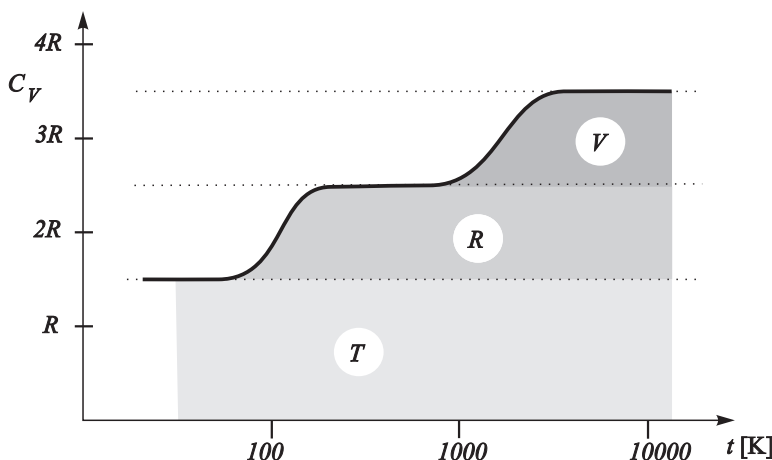
$$C_p = \frac{5}{2}R \quad C_V = \frac{3}{2}R \quad \kappa_1 = 1,667$$

dvoatomni plin :

$$C_p = \frac{7}{2}R \quad C_V = \frac{5}{2}R \quad \kappa_2 = 1,400 \quad (3-25)$$

troatomni plin :

$$C_p = \frac{8}{2}R \quad C_V = 3R \quad \kappa_3 = 1,333.$$



Slika 3.5 - Ovisnost molarog toplinskog kapaciteta (vodika) o temperaturi.

$T$  - translacija,  $R$  - rotacija,  $V$  - vibracija.

Usporedba s eksperimentalnim vrijednostima (tablica 3.2) daje uglavnom izvrsno slaganje s gornjim teoretskim rezultatom! Odstupanje eksperimentalnih rezultata od teoretskih vrijednosti pokazuje, međutim, da valja oprezno prihvaćati rezultate ovdje opisane *klasične teorije* plinova. Sasvim je jasno da predodžba atoma plina kao kuglice koja se elastično sudara sa svojim susjedima itd. predstavlja pojednostavljenje koje sigurno ne može opisati niz fundamentalnih procesa na mikroskopskoj razini. Takva slika ne može opisati ovisnost toplinskog kapaciteta o temperaturi, kao što je to (za vodik) prikazano na slici 3.5. Kvalitativno možemo razumjeti sliku 3.5 tako da ocijenimo energiju potrebnu za pobuđenje pojedinih stupnjeva slobode. Prema slici (čija je apscisa prikazana u logaritamskom mjerilu) jasno je da će na temperaturama ispod 100 K biti pobuđeni samo translacijski stupnjevi slobode ( $C_V \sim 3R/2$ ) a između 100 K i 1000 K pobuđeni su i rotacijski stupnjevi slobode. Iznad 1000 K javljaju se doprinosi i vibracijskih stupnjeva slobode, pa je  $C_V = 7R/2$ .

Broj stupnjeva slobode $i$	$C_V$ [J/mol K]	$\kappa =$ $1 + 2/i$
3	$\frac{3}{2}R = 12,47$	1,667
5	$\frac{5}{2}R = 20,79$	1,400
6	$3R = 24,95$	1,333
7	$\frac{7}{2}R = 29,11$	1,286

Tablica 3.1 - Teoretske vrijednosti molarnih kapaciteta  $C_V$  i adijabatskih konstanti  $\kappa$  za različite brojeve stupnjeva slobode  $i$ . Te vrijednosti valja usporediti s eksperimentalnim vrijednostima iz tablice 3.2a. kao i s vrijednostima iz tablice 3.2b

Plin	Broj atoma	Mol. kapacitet $C_V$ [J/mol K]	Adijabatska konst. $\kappa$
Ar	1	12,47	1,667
He	1	12,47	1,667
H <sub>2</sub>	2	20,39	1,405
H Cl	2	21,39	1,400
N <sub>2</sub>	2	20,64	1,401
O <sub>2</sub>	2	21,10	1,396
Cl <sub>2</sub>	2	24,82	1,355
Zrak	$\sim 2$	20,75	1,400
V. para	3	25,41	1,330
SO <sub>2</sub>	3	31,52	1,273
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6	35,11	1,237
CO <sub>2</sub>	3	28,26	1,300

Tablica 3.2a - Eksperimentalne vrijednosti toplinskih kapaciteta i adijabatskih konstanti plinova (na 300 K). Te rezultate valja usporediti s teoretskim vrijednostima iz tablice 3.1.

Ekstrapolacija ovdje danih razmatranja vodi na "pravu" teoriju - kvantnu teoriju, koja zahtijeva rafiniran matematički aparat ali i potpuno novi fizikalno-filozofijski pristup razmatranju mikroskopske strukture tvari i međudjelovanja.

### 3.5 Molarni kapaciteti krutih tijela

Od ranije znamo da je za kruta tijela razlika između (specifičnih) toplinskih kapaciteta pri stalnom tlaku i stalnom volumenu vrlo mala i da toplinski kapaciteti aproksimativno slijede *Dulong-Petitovo pravilo* na temperaturama bliskim sobnoj temperaturi (vidi sliku 3.6). Da bismo u kinetičko molekularnoj teoriji plinova dobili izraz za toplinski kapacitet moramo opisati unutarnju energiju krutog tijela. Za razliku od idealnog plina, ovdje ne možemo zanemariti međudjelovanje molekula, odnosno, moramo u okviru nekog modela krutog tijela izračunati ukupnu (kinetičku i potencijalnu) energiju.

Kruto (kristalno) tijelo predstavljamo kao skup harmoničkih oscilatora, tj. atomi su smješteni unutar pravilnih struktura i oni titraju određenim (vlastitim) frekvencijama oko ravnotežnih položaja u



Tablica 3.2b

Plin	$C_p$	$C_V$	$C_p - C_V$	$\kappa = C_p/C_V$
Monoatomni plinovi				
Helij	20,78	12,46	8,32	1,67
Argon	20,78	12,46	8,32	1,67
Dvoatomni plinovi				
H <sub>2</sub>	28,73	20,41	8,32	1,41
N <sub>2</sub>	29,06	20,74	8,32	1,40
O <sub>2</sub>	29,40	21,08	8,32	1,39
CO	29,31	20,99	8,32	1,40
Cl <sub>2</sub>	34,67	25,72	8,95	1,35
Višeatomni plinovi				
CO <sub>2</sub>	36,92	28,43	8,49	1,30
SO <sub>2</sub>	40,35	31,36	8,99	1,29
H <sub>2</sub> O	35,38	27,01	8,36	1,31
CH <sub>4</sub>	35,50	27,10	8,41	1,31

Molarni toplinski kapaciteti plinova  $C_{p,V}$ , Mayerova relacija i adijabatske konstante  $\kappa = C_p/C_V$ ; (na  $T = 300$  K)

kristalnoj rešeci. Pri tome je kinetička energija dana preko tri doprinosa, tj.

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2), \quad (3-26a)$$

pa na taj način kinetička energija doprinosi s tri stupnja slobode ukupnoj unutarnjoj energiji tijela. *Potencijalna energija* harmoničkog oscilatora u jednoj dimenziji je  $E_p = kx^2/2$ , a ukupna potencijalna energija jednaka je

$$E_p = \frac{1}{2}kr^2 = \frac{1}{2}k(x^2 + y^2 + z^2), \quad (3-26b)$$

pa istim brojem tri doprinosi i potencijalna energija ukupnom broju stupnjeva slobode. Prema tome, za jednu molekulu imamo

$$U_1 = \frac{3+3}{2}kT, \quad (3-27a)$$

a za  $n$  molova, odnosno  $N$  čestica ukupna unutarnja energija jednaka je

$$U = 3NkT = 3nRT, \quad (3-27b)$$

što odmah vodi na molarni toplinski kapacitet (za jedan mol)

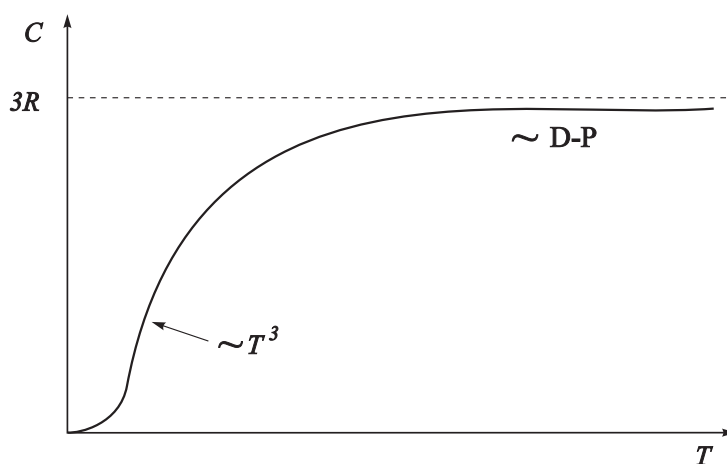
$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R, \quad (3-28)$$

što je upravo Dulong-Petitovo (D-P) pravilo! Eksperimentalna krivulja, međutim, pokazuje ponašanje molarnog toplinskog kapaciteta na niskim temperaturama koje se drastično razlikuje od (ove) teorije, tj. od D-P pravila: krivulja pada na nulu za  $T \rightarrow 0$ , što ova (klasična) teorija krutog tijela ne može objasniti. Ponovno će pravo rješenje problema valjati potražiti u kvantnoj teoriji čvrstog tijela, koja će dati pravo ponašanje molarnog toplinskog kapaciteta -  $C$  pada s trećom potencijom (apsolutne) temperature  $T$ , tj.  $C \sim T^3$ .

### 3.6 Prijenosne (transportne) pojave

	Toplinski kapacitet			
Metal	Sobna temp. (300 K)		Niska temp. (25 K)	
	J/g K	J/mol K	J/g K	J/mol K
Al	0,904	24,4	0,0175	0,473
Ag	0,235	25,3	0,0287	3,100
Au	0,129	25,4	0,0263	5,18
Cu	0,387	24,6	0,016	1,00
Fe	0,450	25,1	0,0075	0,42
Pb	0,128	26,5	0,0681	14,1
Sn	0,222	26,3	0,058	6,9

Tablica 3.3a - Eksperimentalne vrijednosti toplinskih kapaciteta metala na sobnoj temperaturi (D-P pravilo) i na niskoj temperaturi ( $\sim T^3$  ponašanje). Vidi i tablicu 3.3b.



Slika 3.6 - Molarni toplinski kapacitet krutog tijela

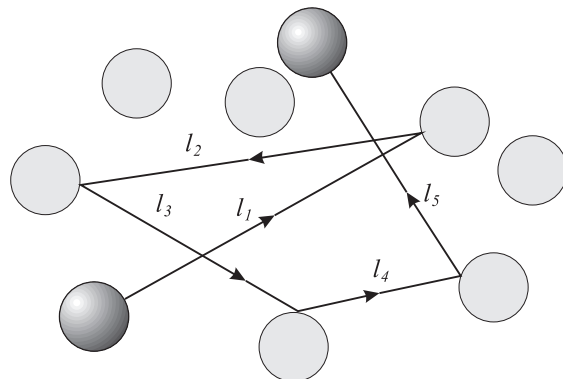
Kruta tvar	$T$ [K]	$C$
Al	400	3,05 R
Au	300	2,99 R
Jod	240	3,09 R
Pb	300	3,09 R
Fosfor	300	2,96 R
Ag	400	3,06 R

Tablica 3.3b - Toplinski kapaciteti krutih tvari na (relativno) visokim temperaturama. Sve tvari vrlo dobro slijede Dulong-Petiteovo pravilo, no to prestaje biti tako na niskim temperaturama gdje  $C$  pada kao  $T^3$ . Ponašanje  $C$ -a na niskim temperaturama objašnjava samo kvantna fizika. (Vidi i tablicu 3.3a.)

Razmatranje plina kao nakupine molekula čija su svojstva određena prema zahtjevima idealnog plina dovelo je do objašnjenja temperature i tlaka preko mikroskopskih svojstava pojedine molekule i poopćenja tih svojstava na sve molekule, usrednjenjem preko svih njih. Ovdje ćemo pažljivije istražiti dinamiku gibanja pojedine molekule što će, nakon poopćenja na cijeli plin voditi na objašnjenje pojava

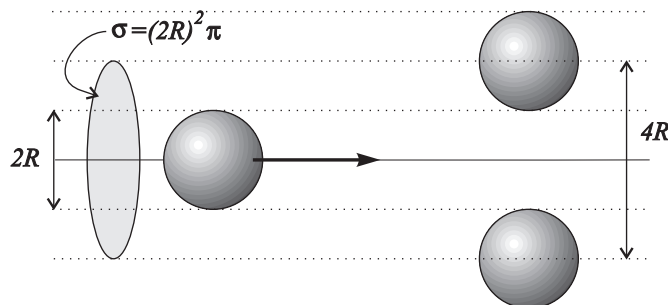
poput širenja mirisa, objašnjenje toplinske vodljivosti, viskoznosti, difuzije itd. Te pojave zajednički zovemo *prijenosne*, odnosno, *transportne* pojave. Također bi se u okviru tog istraživanja moglo objasniti i odvijanja kemijskih reakcija poput  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  itd.

Razmotrimo sada gibanje istovrsnih molekula plina.<sup>†</sup> Molekule se gibaju slobodno (po pravcima) između dva savršeno elastična sudara, prema slici 3.7. Nadalje, uzet ćemo da se giba samo "naša" molekula, dok druge miruju.



Slika 3.7 - Slobodno gibanje molekula plina između dva savršeno elastična sudara.

Srednja udaljenost između dva sudara zove se *srednji slobodni put*. Do sudara molekula dolazi kada se one nalaze "preblizu", a to je određeno njihovom veličinom i razmakom: kada se molekula giba ona "prebrisuje" valjak polumjera baze  $2R$ , gdje je  $R$  polumjer molekule (kuglice), a molekule će se sudariti ako su razmaci između njihovih središta manji od  $2R$ , odnosno ako se središta nalaze unutar valjka polumjera baze  $2R$  (vidi sliku 3.8).



Slika 3.8 - Udarni presjek

Unutar valjka volumena  $V_v$  nalazi se  $N$  molekula, tj.

$$\begin{aligned} N &= \rho_N \cdot V_v = \rho_N \cdot \ell \cdot S_B = \rho_N \cdot \ell (2R)^2 \pi \\ &= \rho_N \cdot \ell \sigma_B, \end{aligned} \quad (3-29)$$

gdje smo, uz gustoću čestica  $\rho_N$  uveli i *udarni presjek*, odnosno površinu baze valjka  $\sigma_B = (2R)^2 \pi$  unutar koje dolazi do sudara čestica.  $V_v$  je volumen koji prebrisuje molekula gibajući se *srednjom kvadratnom brzinom* (v. jednadžbu (3-12b) i primjer 3.1) u vremenu  $t = 1\text{ s}$ . Ako unutar volumena  $V_v$  ima  $N$

<sup>†</sup> To je posebniji slučaj od onog gdje bi se, prema gornjoj napomeni, gibale npr. molekule vodika i joda.

molekula, onda "naša" molekula doživi  $N$  sudara u  $t = 1$  s. Znači da između dva sudara prođe  $\tau = 1\text{ s}/N$  vremena, tj.

$$\tau = \frac{1\text{ s}}{\rho_N \ell \sigma} = \frac{1}{\rho_N \sigma (v \cdot 1\text{ s})} = \frac{1}{\rho_N \sigma v_{\text{skb}}}. \quad (3-30)$$

Pri tome uzimamo da se "naša" molekula giba srednjom kvadratnom brzinom  $v_{\text{skb}} = \sqrt{\overline{v^2}}$ , (dok druge molekule miruju). Vrijeme  $\tau$  zvano je *vrijeme relaksacije* i ono je dano gornjom formulom. Ta je formula nepotpuna jer ne uzima u obzir gibanje i drugih molekula. Ako izračunamo *relativnu brzinu* molekula (iz Maxwelllove raspodjele - vidi kasniji odjeljak i dodatak poglavlju 3) onda je formula za vrijeme relaksacije jednaka

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{2} \rho_N \sigma \bar{v}}. \quad (3-31)$$

$\bar{v}$  je srednja brzina molekula,  $\rho_N$  je gustoća molekula, tj. broj molekula u  $1\text{ m}^3$ , a  $\sigma$  je udarni presjek, definiran ranije.

Inverzna vrijednost vremena relaksacije jednaka je broju sudara u sekundi, odnosno *frekvenciji sudara* koja je jednaka

$$\nu_\tau = \sqrt{2} \sigma \bar{v} \rho_N. \quad (3-32)$$

Za vrijeme  $\tau$  čestica se giba slobodno (po pravcu - slika 3.7), a udaljenost koju prijeđe između dva sudara (za vrijeme  $\tau$ ) zove se *srednji slobodni put* koji je jednak

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2} \rho_N \sigma}. \quad (3-33)$$

Gornji rezultat je kvalitativno prihvatljiv jer kaže da je razmak koji prijeđe čestica plina bez sudara obrnuto proporcionalan gustoći čestica i udarnom presjeku.

**Primjer 3.3** *Izračunajte srednji slobodni put molekule dušika na temperaturi  $20^\circ\text{C}$  i pri tlaku od  $1\text{ atm}$ , te frekvenciju sudara. Polumjer molekule neka je  $2 \times 10^{-10}\text{ m}$ . (Tlak od  $1\text{ atm}$  jednak je tlaku na standardnim uvjetima tj.  $101\,325\text{ Pa}$ .)*

**RJEŠENJE** Uz pretpostavku da je plin idealan možemo izračunati gustoću broja molekula  $\rho_N$ , tj. iz  $pV = nRT = NkT$  dobijemo

$$\begin{aligned} \rho_N = \frac{N}{V} &= \frac{p}{kT} = \frac{101\,325\text{ Pa}}{1,38 \times 10^{-23}\text{ J/K} \cdot 293\text{ K}} \\ &= 2,5 \times 10^{25} / \text{m}^3. \end{aligned}$$

Onda je srednji slobodni put jednak

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2} \rho_N \sigma} = 2,25 \times 10^{-7}\text{ m}.$$

Srednju kvadratnu brzinu izračunamo iz (3-12b)

$$v_{\text{skb}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_m}} = 510,9\text{ m/s},$$

pa je frekvencija sudara

$$\nu_\tau = \frac{\bar{v}}{\ell} = 2,27 \times 10^9\text{ Hz},$$

što znači da se molekule sudaraju, pri gornjim (tipičnim) uvjetima oko 2 milijarde puta u sekundi!



### 3.7 Maxwellova raspodjela po brzinama

Do sada smo pri razmatranju svojstava plina u molekularno-kinetičkoj teoriji uzimali uvijek srednju brzinu ili srednju kvadratnu brzinu gibanja molekula. S obzirom na pretpostavke o idealnom plinu, za očekivati je da molekule plina mogu imati cijeli raspon iznosa brzina "na raspolaganju", od nule do, formalno, beskonačnosti. Ovdje želimo istražiti kako se raspodjeljuju molekule po brzinama, tj. koliki broj molekula ima brzinu unutar nekog intervala brzina (između 500 m/s i 501 m/s, npr.). Dakle, mi tražimo *funkciju raspodjele* po brzinama.

Razmotrimo sada  $n$  molova idealnog plina u posudi volumena  $V$ , koji se nalazi na nekoj temperaturi  $T$  i pri tlaku  $p$ . Želimo istražiti, ako ima  $N$  čestica plina, kakva je funkcija raspodjele po brzinama, tj. koliko će čestica (od ukupnog broja  $N$ ) imati brzinu između npr. brzine  $v_1$  i brzine  $v_2 = v_1 + \Delta v$ . Valja se sjetiti da čestice u idealnom plinu sudjeluju (samo) u savršeno elastičnim sudarima, kroz koje one mogu poprimiti brzine od nule do velikih vrijednosti. Također, očekujemo da će se čestice po brzinama grupirati oko neke srednje brzine koju ćemo odrediti iz funkcije raspodjele, prema izrazu 3-41.

Maxwell je 1859. godine pokazao da se molekule plina po brzinama raspoređuju prema *funkciji raspodjele*  $N(v)$  koja je dana ovako (vidi dodatak poglavlju 3 za izvod te formule)

$$dN_v = N(v_x, v_y, v_z) d\vec{v} = N(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = A e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z. \quad (3-43)$$

Značenje te funkcije je slijedeće: ona daje broj čestica čije se brzine nalaze između  $v_x$  i  $v_x + dv_x$ ,  $v_y$  i  $v_y + dv_y$  i  $v_z$  i  $v_z + dv_z$ . Poznavanje formalne funkcionalne zavisnosti funkcije raspodjele o brzini  $dN_v \sim e^{-v^2}$  ostavlja za sada neodređenim dvije konstante  $A$  i  $\alpha$ . "Zbrajanje" (integracija) po svim brzinama daje ukupan broj čestica  $N$  u volumenu  $V$ , tj.

$$\int dN_v = N = A \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z, \quad (3-44)$$

a račun srednje vrijednosti brzine još je jedan uvjet koji određuje konstante  $A$  i  $\alpha$ , pa je funkcija  $dN_v$  u Kartezijevim komponentama brzine dana ovako

$$\begin{aligned} dN_v &= N(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = N \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z \\ &= N f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z. \end{aligned} \quad (3-45)$$

Umnožak  $dv_x dv_y dv_z$  možemo shvatiti kao diferencijalni element volumena  $dV_v$  u Kartezijevom prostoru brzina. Ako prijeđemo na iznos brzine  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ , onda taj isti element volumena možemo napisati u sfernim koordinatama ovako

$$dV_v = v^2 dv d\Omega_v = \sin \theta d\theta d\phi v^2 dv, \quad (3-46)$$

gdje je  $d\Omega_v$  diferencijalni element prostornog kuta (u prostoru brzine  $v$ )  $\int d\Omega_v = 4\pi$ . Izraženu preko iznosa brzine, funkciju raspodjele  $dN_v$  možemo napisati ovako

$$\begin{aligned} dN_v(v) &= N(v) d\vec{v} = 4\pi N \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv \\ &\equiv N f(v) \cdot 4\pi v^2 dv, \end{aligned} \quad (3-47)$$

gdje je  $f(v)$  funkcija gustoće vjerojatnosti, odnosno to je *Maxwellova funkcija raspodjele* po brzinama

$$\boxed{f(v) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT}.} \quad (3-48)$$

Ta funkcija ima svojstvo funkcije raspodjele uvedene ranije (vidi (3-35)), tj.

$$\int f(v) d^3v = 4\pi \int_0^\infty f(v) v^2 dv = \frac{1}{N} \int dN_v = 1, \quad (3-49)$$

pa

$$dw = \frac{dN_v}{N} = f(v) \cdot d^3v = f(v) \cdot 4\pi v^2 dv, \quad \int dw = 1 \quad (3-50)$$

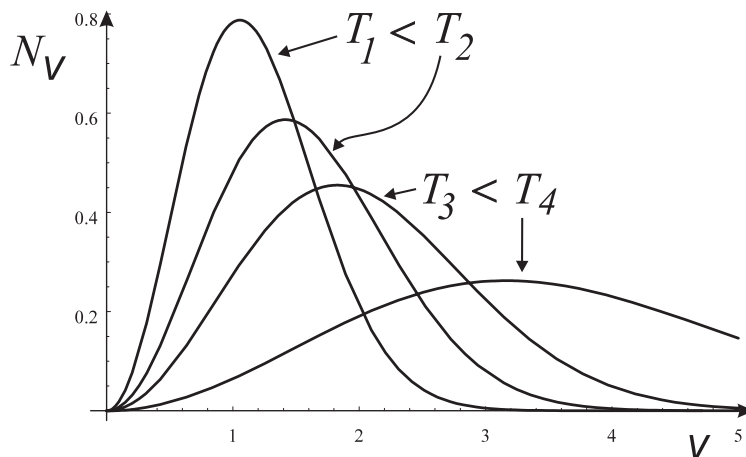
predstavlja vjerojatnost da čestica ima brzinu u rasponu  $v, v + dv$  ( $v \in [0, +\infty)$ ). Funkcija raspodjele  $f$  po Kartezijevim komponentama brzina dana je ovako

$$f(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2kT} \quad (3-51)$$

gdje je sada npr.  $v_x \in (-\infty, +\infty)$ .

Za slučaj rotacionog gibanja molekule momenta tromosti  $I$ , broj molekula koje imaju *kutnu brzinu* između  $\omega$  i  $\omega + d\omega$  jednak je

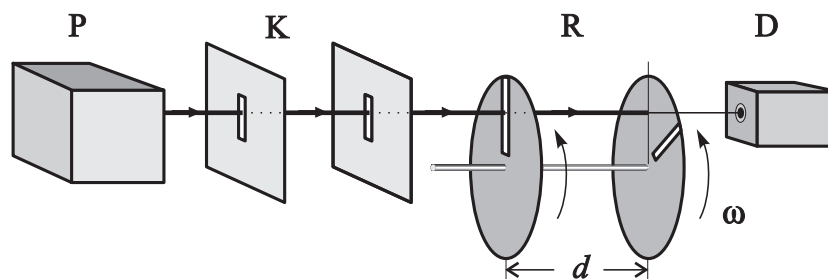
$$dN_\omega = 4\pi N \left(\frac{I}{2\pi kT}\right)^{3/2} \omega^2 e^{-I\omega^2/2kT} d\omega \quad (3-47b)$$



Slika 3.10 - Maxwelllove funkcije raspodjele po brzinama za različite vrijednosti temperatura.

Temperatura ulazi u funkciju raspodjele kao dodatni parametar i za različite vrijednosti temperature funkcija raspodjele je prikazana na slici 3.10.

Eksperimentalni uređaj kojim se može odrediti raspodjela čestica po brzinama prikazan je na slici 3.11. Iz poznate kutne brzine  $\omega$  može se uz poznatu kutnu razliku između dvije pukotine na rotirajućim diskovima, odrediti brzina čestica koje izađu iz peći  $P$  i kolimirane (usmjerene) pukotinama (kolimatorima)  $K$  dođu, prošavši kroz dvije pukotine na rotoru  $R$ , do detektora  $D$ . Detektor broji čestice određene brzine. Zatim se promijeni kutna brzina (ili kut među zarezima) i mjerenje se ponovi. Rezultati u potpunosti slijede krivulju prikazanu na slici 3.10.



Slika 3.11 - Skica uređaja za eksperimentalno utvrđivanje raspodjele čestica po brzinama.

**Primjer 3.5** Koliki mora biti kut između kotača na rotoru  $R$  (prema slici 3.11) ako se želi propustiti snop čestica brzine  $400 \text{ m/s}$ ? Kotači se okreću stalnom brzinom od  $4800 \text{ okr./min}$ , a razmak između kotača je  $60 \text{ cm}$ .

**RJEŠENJE** Čestica prijeđe razmak  $d$  između dva kotača za vrijeme  $t_d$ , koje je jednako

$$t_d = \frac{d}{v}.$$

Za to se vrijeme mora zakrenuti rotor za kut  $\alpha$  da bi čestica mogla proći kroz drugi prorez, tj.

$$\alpha = \omega \cdot t_d, \quad \text{pa je}$$

$$\frac{d}{v} = \frac{\alpha}{\omega} \quad \text{odnosno}$$

$$\alpha = \frac{\omega d}{v}.$$

Uvrštavanjem podataka dobijemo

$$\alpha = \frac{96\pi}{v} = 43,20^\circ = 43^\circ 12'.$$

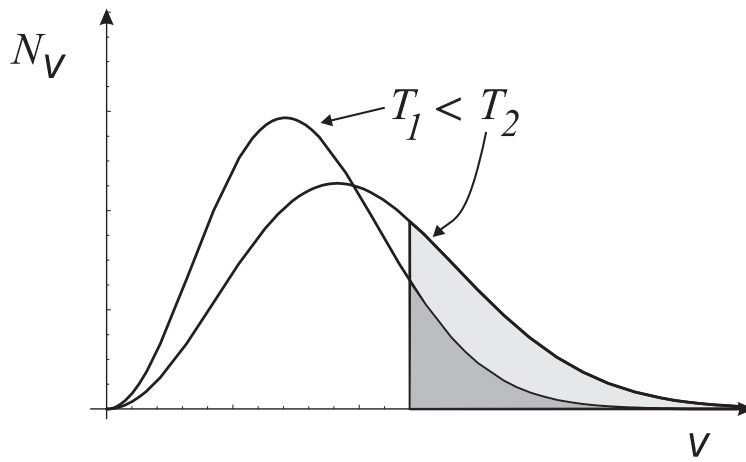


**Energija aktivacije** Kemijske reakcije se odvijaju vrlo često u otopinama u kojima su brzine molekula raspoređene prema Maxwelllovoj raspodjeli. Do kemijske reakcije će doći samo ako molekule imaju dovoljno kinetičke energije koja mora biti viša od *minimalne* energije zvane *energija aktivacije*, a koja je karakteristična za pojedinu reakciju. Iz prakse je poznato da će se reakcija odvijati brže ako je temperatura (otopine) viša, a iz slike 3.12 vidljivo je i objašnjenje: ako je temperatura viša, krivulja raspodjele pomiče se nadesno, a to znači da ima više molekula s energijom većom od energije aktivacije, pa tako ima više molekula koje stupaju u kemijsku reakciju. (Broj tih molekula prikazan je površinom ispod krivulje u području apscise veće od energije aktivacije!)

**Računi karakterističnih veličina** Poznavajući funkciju raspodjele  $f(v)$  odnosno funkciju  $dN_v$ , možemo prema ranijem razmatranju primjera 3.1 izračunati srednje vrijednosti funkcija brzine.

Srednju vrijednost neke komponente brzine,  $v_x$  npr. možemo izračunati na slijedeći način

$$\begin{aligned} \overline{v_x} &\equiv \langle v_x \rangle = \int_{V_v} v_x f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \\ &= \int_{V_v} v_x \frac{dN_v}{N} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m(v_y^2+v_z^2)/2kT} dv_y dv_z. \end{aligned} \quad (3-52)$$

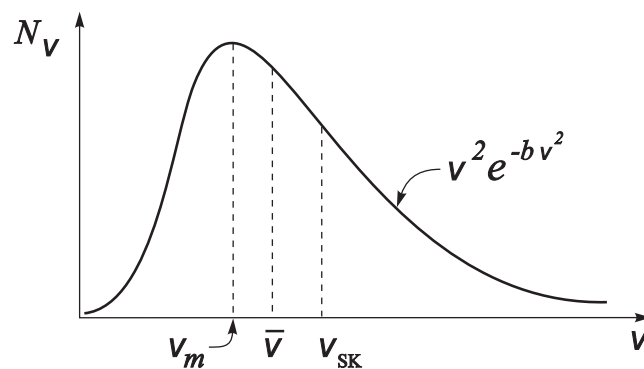


Slika 3.12 - Maxwellova funkcija raspodjele po brzinama  
- uz objašnjenje energije aktivacije.

Integrali su tzv. *Gaussovog tipa* i njihove su vrijednosti dane u tablici 3.5. Prvi integral je integral neparne funkcije po simetričnom području, pa je on jednak nuli. Prema tome  $\bar{v}_x = 0$ . To je, naravno, od ranije poznat rezultat ovdje provjeren pomoću izvedene funkcije raspodjele.

Srednju vrijednost (iznosa) brzine nađemo na sličan način, pomoću tablice 3.5:

$$\begin{aligned}\bar{v} &\equiv \langle v \rangle = \int_V v f(v) dV = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty v \cdot e^{-mv^2/2kT} \cdot v^2 dv \\ &= \frac{2}{\sqrt{2}} \left( \frac{2kT}{m} \right)^{1/2} = 1,13 \left( \frac{2kT}{m} \right)^{1/2}.\end{aligned}\quad (3-53)$$



Slika 3.13 - Maxwellova gustoća raspodjele po brzinama. Prikazane su  
i maksimalna  $v_m$ , srednja  $\bar{v}$  i srednja kvadratna  $v_{SK}$  brzina.

Za srednju vrijednost kvadrata brzine možemo ponoviti gornji račun uz  $v \rightarrow v^2$ , što, uz drugu vrijednost integrala vodi na izraz za srednju kvadratnu brzinu izvedenu ranije, tj.

$$\begin{aligned}v_{skb} &= \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3}{2}} \left( \frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \\ v_{skb} &= 1,22 \left( \frac{2kT}{m} \right)^{1/2}.\end{aligned}\quad (3-54)$$



Ovdje je zanimljivo iz funkcije raspodjele izračunati *najvjerojatniju brzinu*  $v_m$ , tj. brzinu za koju funkcija gustoće  $N(v)$  iz (3-47) ima maksimum, prema slici 3.13:

$$\left. \frac{d}{dv}(v^2 f(v)) \right|_{v=v_m} = 0 = \left. \frac{d}{dv}(v^2 e^{-mv^2/kT}) \right|_{v=v_m} = 0$$

$$\boxed{v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}}. \quad (3-55)$$

Prema tome između tri karakteristične brzine postoji ovakav odnos

najvjerojatnija brzina:	srednja brzina:	srednja kv. brzina:
$v_m = \sqrt{2} \left( \frac{kT}{m} \right)^{1/2}$ $= 1 \cdot \sqrt{2} \left( \frac{kT}{m} \right)^{1/2}$	$\bar{v} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \left( \frac{kT}{m} \right)^{1/2}$ $= 1,13 \cdot \sqrt{2} \left( \frac{kT}{m} \right)^{1/2}$	$v_{\text{skb}} = \sqrt{3} \left( \frac{kT}{m} \right)^{1/2}$ $= 1,22 \cdot \sqrt{2} \left( \frac{kT}{m} \right)^{1/2}$

(3-56)

$$v_m < \bar{v} < v_{\text{skb}} \quad \text{ili}$$

$$v_m : \bar{v} : v_{\text{skb}} = 1 : 1,13 : 1,22.$$

Za račun prosječne vrijednosti *kinetičke energije* zbog gibanja u npr.  $x$ -smjeru pišemo

$$E_{K/x} = \int_{-\infty}^{\infty} E(v_x) f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{mv_x^2}{2} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (3-54a)$$

i pomoću integrala iz tablice 3.5 lako dobijemo

$$\overline{E}_{K/x} = \frac{1}{2} kT, \quad (3-54b)$$

u skladu s teoremom o ekviparticipiji energije. Za račun srednje vrijednosti ukupne kinetičke energije jedne molekule, dobro je prijeći s varijable  $v$  na varijablu  $E$ , a pri tome se možemo rukovoditi općim pravilom kako napraviti zamjenu varijabli kod funkcija raspodjele:

- (•) Valja pronaći matematičku vezu između stare i nove varijable (npr.  $E = mv^2/2$ );
- (•) Valja diferencirati gornju jednadžbu i dobiti vezu između diferencijala (npr.  $dE = mv dv = \sqrt{2mE} dv$ );
- (•) Valja supstituirati novu varijablu (prema prvoj točki) i njen diferencijal (prema drugoj točki).

Dakle, za račun srednje vrijednosti kinetičke energije imamo

$$E_k = \frac{1}{2} mv^2; \quad dE_k = mv dv; \quad dv = \frac{dE_k}{\sqrt{2mE_k}};$$

$$f(E_k) dE_k = \frac{1}{\sqrt{\pi(kT)^3}} \sqrt{E_k} e^{-E_k/kT} dE_k \quad (3-55)$$

Pomoću te funkcije raspodjele lako izračunamo  $\overline{E}_k$ :

$$\overline{E}_k = \frac{2}{\sqrt{\pi(kT)^3}} \int_0^{\infty} e^{-E_k/kT} E_k^{3/2} dE_k. \quad (3-56a)$$

Tablica integrala $I_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx$	
$n$	Vrijednost integrala
0	$\frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$
1	$\frac{1}{2a}$
2	$\frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{1/2}$
3	$\frac{1}{2a^2}$
4	$\frac{3}{8} \left(\frac{\pi}{a^5}\right)^{1/2}$
5	$\frac{1}{a^3}$
$2n+1$	$\frac{n!}{2a^{n+1}}$
$2n$	$\frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$

Tablica 3.5: Vrijednosti čestih integrala kod Maxwellove raspodjele

Gornji integral možemo svesti na poznati oblik ako uvedemo novu varijablu  $y = \sqrt{E_k}$ . Rezultat je također poznat od ranije:

$$\overline{E_k} = \frac{3}{2} kT \quad (3-56b)$$

Za dalje razumijevanje pojma funkcije raspodjele i računa vjerojatnosti, razmotrimo i slijedeće primjere!

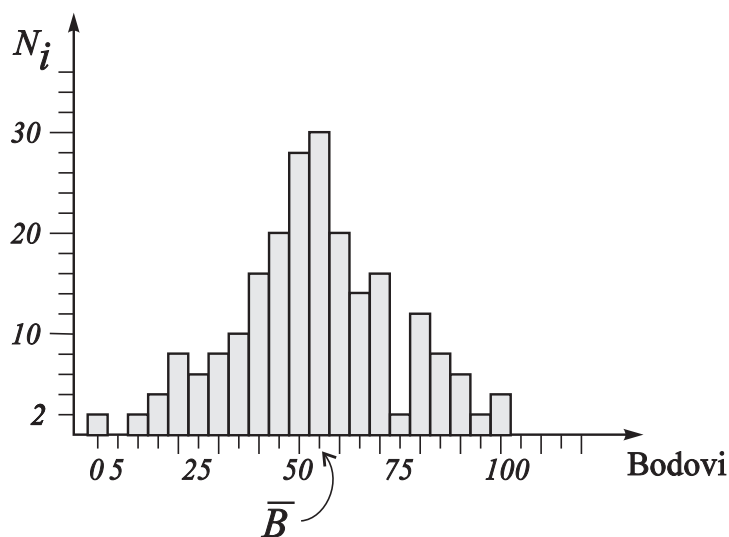
**Primjer 3.6** *Kontrolnoj zadaći (iz fizike) pristupilo je 218 studenata. Za potpuna ili djelomična rješenja dobivalo se po 5 bodova, s tim da je maksimalni broj bodova mogao biti 100. Postignuti rezultati dani su u tablici. Izračunajte srednju ocjenu (srednji broj bodova), srednju kvadratnu ocjenu, najvjerojatniju ocjenu i srednje kvadratno odstupanje (standardnu devijaciju) i standardnu devijaciju aritmetičke sredine.*

Broj stud.	Broj bodova	Broj stud.	Broj bodova	Broj stud.	Broj bodova
4	100	14	65	8	30
2	95	20	60	6	25
6	90	30	55	8	20
8	85	28	50	4	15
12	80	20	45	2	10
2	75	16	40	0	5
16	70	10	35	2	0

Tablica uz primjer 3.6: Rezultati kolokvija

**RJEŠENJE** Na najjednostavniji način srednju ocjenu  $\overline{B}$  (srednji broj bodova) izračunali bismo tako da izračunamo ukupan zbroj bodova i podijelimo s ukupnim brojem studenata  $N$ . Dakle

$$\overline{B} = \frac{\sum_i B_i}{\sum_i n_i} = \frac{11\,720}{218} = 53.76.$$



Slika 3.11b - Grafički prikaz podataka (histogram) uz primjer 3.6

Međutim, možemo uvesti *funkciju raspodjele*  $f(B)$  npr. koja govori koliko studenata ima određen broj bodova, tj. kako su bodovi raspodijeljeni po studentima. Nadalje, ta funkcija raspodjele za određenu vrijednost broja bodova  $B_i$  kaže kolika je *vjerojatnost* da će nasumce odabran student imati taj broj bodova. Pomoću funkcije raspodjele, gornji račun postaje

$$\bar{B} = \sum_{j=1}^{j=21} B_i f(B_i) = \frac{100 \cdot 4 + 95 \cdot 2 + 90 \cdot 6 + \dots}{N} = 53.76.$$

Srednju kvadratnu ocjenu mogli bismo izračunati ponovno na dva načina: direktno računajući srednju vrijednost zbroja kvadrata broja bodova

$$\overline{B^2} = \frac{100^2 + 95^2 + 90^2 + \dots}{N} = 3\,286.24,$$

iz čega sada izračunamo srednju kvadratnu ocjenu

$$B_{sk} = \sqrt{\overline{B^2}} = 57.33.$$

Vidimo neznatnu razliku između srednjeg kvadratnog broja bodova  $B_{sk}$  i srednjeg broja bodova  $\bar{B}$ . Pomoću funkcije raspodjele gornji račun postaje

$$B_{sk} = \sqrt{\sum_i f(B_i) B_i^2} = 57.33.$$

To nam pokazuje univerzalnost funkcije raspodjele pri računima srednjih vrijednosti.

*Standardnu devijaciju* broja bodova  $\sigma_B$  izračunamo prema izrazu

$$\sigma_B = \sqrt{\overline{B^2} - \bar{B}^2} = 19.90.$$

Standardna devijacija pokazuje koliko jako rezultati odstupaju od srednje vrijednosti. Gornji račun lako bismo napisali pomoću ranijih izraza s funkcijom raspodjele!

*Standardna devijacija aritmetičke sredine*  $\sigma_{AS}$  jednaka je

$$\sigma_{AS} = \frac{\sigma_B}{\sqrt{n(n-1)}} = 0.09,$$

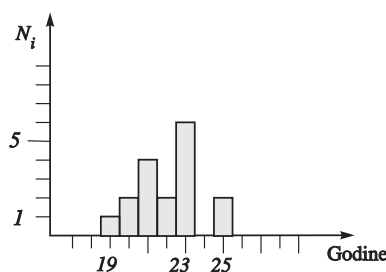
a relativna pogreška dana je ovako

$$\Delta B = \frac{3\sigma_{AS}}{B} \cdot 100 = 0.5 \, \%.$$

**Primjer 3.7** U čekaonici se nalazi 16 studenata. Raspored njihovih godina je sljedeći

jedan student ima	19 godina	$N(19) = 1$
dva studenta imaju	20 godina	$N(20) = 2$
tri studenta imaju	21 godinu	$N(21) = 3$
dva studenta imaju	22 godine	$N(22) = 2$
šest studenata imaju	23 godine	$N(23) = 6$
dva studenata imaju	25 godina	$N(25) = 2$

Valja razmotriti sve aspekte statističke raspodjele godina po studentima.



Slika 3.11c - Grafički prikaz podataka (histogram) uz primjer 3.7

**RJEŠENJE** Na desnoj strani podataka odmah su dane funkcije raspodjele broja studenata po godinama. Iz funkcije raspodjele odmah dobijemo ukupan broj studenata

$$N = \sum_j N(j) = 16.$$

Tražimo, nadalje, odgovor na sljedeće pitanje: ako se nasumce izabere jedan student, kolika je vjerojatnost da on ima 20 godina? S obzirom da je jednostavna definicija vjerojatnosti “povoljno-kroz-moguće”, dobijemo odgovor

$$P(j = 20) = \frac{N(20)}{N} = \frac{2}{16} = 0.125 \quad \text{ili} \quad 12\%,$$

gdje je, dakle, funkcija  $P(j)$  gustoća vjerojatnosti. Ako funkciju gustoće vjerojatnosti “pozbrajamo” preko svih mogućih vrijednosti, moramo dobiti ukupnu vjerojatnost koja je jednaka 1, tj.

$$P = 1 = \sum_j P(j) = \sum_j \frac{N(j)}{N} = \frac{1}{N} \sum_j N(j) = \frac{1 + 2 + 3 + 2 + 6 + 2}{16} = 1.$$

Odgovaramo i na sljedeća pitanja: koja je najvjerojatnija godina starosti? Odgovor: s obzirom da funkcija raspodjele ima maksimum na  $j = 23$ , najvjerojatnija godina starosti je 23! Kolika je srednja godina starosti? Odgovor: srednja godina starosti odgovara aritmetičkoj sredini godina, tj. to je zbroj svih godina podijeljen s brojem studenata, a to pišemo ovako

$$\begin{aligned} \langle j \rangle &= \frac{\sum_j j N(j)}{\sum_j N(j)} = \frac{1}{N} \sum_j j N(j) = \sum_j j P(j) \\ &= \frac{354}{16} = 22,12. \end{aligned}$$

Kolika je srednja vrijednost kvadrata godina? Odgovor: prema gornjem računu, dobijemo

$$\begin{aligned}\langle j^2 \rangle &= \frac{\sum_j j^2 N(j)}{\sum_j N(j)} = \frac{1}{N} \sum_j j^2 N(j) = \sum_j j^2 P(j) \\ &= 492,25 \text{ godina}^2.\end{aligned}$$

Općenito, ako imamo neku funkciju godina  $f(j)$ , njenu srednju vrijednost računamo prema gornjem modelu

$$\langle f(j) \rangle = \frac{\sum_j f(j) N(j)}{N} = \sum_j f(j) P(j).$$

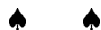
Na osnovu računa  $\langle j \rangle$  i  $\langle j^2 \rangle$ , možemo izračunati standardnu devijaciju, koja nam, kao i kod obrade rezultata eksperimentalnih mjerenja, pokazuje "raspršenje" pojedinih podataka (godina u našem primjeru) oko srednje vrijednosti. Standardna devijacija je jednaka srednjoj vrijednosti kvadrata odstupanja tj.

$$\begin{aligned}\sigma_j &= \sqrt{\langle (\Delta j)^2 \rangle} = \sqrt{\sum_j (\Delta j)^2 P(j)} = \sqrt{\sum_j (j - \langle j \rangle)^2 P(j)} \\ &= \sqrt{\sum_j [j^2 P(j)] - 2 \langle j \rangle \sum_j j P(j) + \langle j \rangle^2 \sum_j P(j)} \\ &= \sqrt{\langle j^2 \rangle - 2 \langle j \rangle \langle j \rangle + \langle j \rangle^2}, \quad \text{tj.}\end{aligned}$$

$$\boxed{\sigma_j = \sqrt{\langle j^2 \rangle - \langle j \rangle^2}}.$$

Standardnu devijaciju aritmetičke sredine dobijemo iz standardne devijacije pomoću izraza

$$\sigma_j(\langle j \rangle) = \sqrt{\frac{\sigma_j^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{\sum_j (\Delta j)^2}{N(N-1)}}.$$



Iz gornjih primjera valja uočiti da je broj bodova raspoređen "u koracima" po 5 (i slično za broj godina), tj. kažemo da je taj broj *diskretan*. Za razliku od broja bodova ili godina starosti, brzine se, u slučaju Maxwellove raspodjele mijenjaju *kontinuirano*. Zato će i funkcija raspodjele brzina biti neprekinuta i glatka funkcija brzine, ili, točnije, iznosa brzine  $|\vec{v}| \propto \sqrt{v^2}$ .

Opća svojstva funkcije raspodjele  $f_i(s)$  diskretne (ne-kontinuirane) varijable  $s$  od  $N$  objekata jest

$$\sum_{i=1}^N f_i(s) = 1 = \sum_{i=1}^N \frac{n_i}{N}; \quad \sum_{i=1}^N n_i = N,$$

$$\boxed{\bar{s} = \sum_{i=1}^N s_i f_i(s)}.$$

Ovdje pišemo za srednju vrijednost i crtu iznad odgovarajuće veličine, što je također vrlo česta notacija, koju ćemo također rabiti. Vrijednost funkcije raspodjele  $f_i(s)$  za  $i = i_0$  kaže kolika je vjerojatnost da će se realizirati varijabla  $s_{i_0}$ . Jasno je da je zbroj vrijednosti funkcije raspodjele preko cijelog niza vrijednosti jednak 1, što kaže da je *ukupna vjerojatnost* jednaka 1 (tj. 100%). Općenito, za neku funkciju  $g(s)$  diskretne varijable  $s_i$  srednja je vrijednost dana ovako

$$\boxed{\overline{g(s)} = \sum_{i=1}^N g(s_i) f_i(s)},$$

pa ako je npr.  $g(s) = s^2$ , onda je *srednja vrijednost kvadrata s* jednaka

$$\overline{s^2} = \sum_{i=1}^N s_i^2 f_i(s).$$

Standardna devijacija za varijablu  $s$  je

$$\sigma_s = \left[ \sum_{i=1}^N (s_i - \bar{s})^2 f_i(s) \right]^{1/2} \quad \text{ili}$$

$$\sigma = (\overline{s^2} - \bar{s}^2)^{1/2}.$$

Standardna devijacija prikazuje odstupanje (devijaciju) od srednje vrijednosti. Jasno je npr. da je rezultat (prema gornjem primjeru) kada svih 280 studenata postigne 50 bodova (od 100 mogućih) sasvim različit od situacije kada bi polovica studenata imala 0 bodova, a druga polovica 100. Srednja vrijednost broja bodova ista je u oba slučaja, a standardna devijacija će pokazati da u drugom slučaju postoji veliko odstupanje od prosjeka, dok ga u prvom neće biti.

Diskretnu varijablu - broj bodova ili godine starosti, zamijenit će u nizu slučajeva kontinuirana varijabla  $x$  ( $x = v$  u ranijem slučaju), pa gornje formule više neće imati zbrajanje preko diskretnih vrijednosti već "zbrajanje" preko kontinuuma vrijednosti, tj. imat ćemo integriranje preko područja vrijednosti  $V$  varijable  $x$ . Dakle,

$$\sum_i f_i = 1 \longrightarrow \int_V f(x) dx = 1.$$

Ta jednakost ujedno kaže da je ukupna vjerojatnost jednaka 1, s obzirom da funkcija raspodjele  $f(x_0)$  daje vjerojatnost da se ostvari varijabla  $x_0$ , tj.  $f(x_0) = n(x_0)/N$ . Ukupan broj  $N$  jednak je

$$N = \int n(x) dx$$

a srednja vrijednost veličine (varijable)  $x$  je

$$\bar{x} = \int x f(x) = \int x \frac{n(x)}{N} = \frac{1}{N} \int x n(x) dx.$$

Srednja kvadratna vrijednost varijable  $x$  je

$$\overline{x^2} = \int x^2 f(x) dx \quad \text{uz}$$

$$x_{\text{sk}} = \sqrt{\overline{x^2}}.$$

Standardna devijacija i dalje je dana ranijim izrazom, uz odgovarajuće preimenovanje varijabli i funkcija raspodjele!

### 3.8 Klasične i kvantne statističke raspodjele

Razmatranjem problema idealnog plina stekli smo jasnu ideju kako provesti račun opisa sustava velikog broja čestica koje slijede klasičnomehantičke ili kvantnomehantičke zakone. Za provedbu programa zacrtanog u prvim pododjeljcima ovog poglavlja nužno je prirediti nekoliko važnih matematičkih procedura. U tu svrhu slijede dva pododjeljka koja valja pažljivo prostudirati!

### 3.8.1 Uvjetni maksimum funkcije više varijabli

Za provedbu gornjeg zadatka moramo se prvo podsjetiti važnog problema *uvjetnog maksimuma* funkcije više varijabli.

Neka je zadana funkcija više ( $n$ ) varijabli:

$$y = F(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (3-57)$$

i neka je zadano  $m$  uvjeta

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\ &\vdots \\ f_m(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \quad (m < n) \end{aligned} \quad (3-58)$$

Zadatak je pronaći maksimum funkcije  $F(x_1, \dots, x_n)$  uz to da budu ispunjeni uvjeti  $f_i(x_1, \dots, x_n)$ , ( $i = 1, \dots, m$ ).

Prvo uvedemo novu funkciju definiranu ovako

$$U(x_1, \dots, x_n) = F(x_1, \dots, x_n) - \sum_{j=1}^{j=m} \lambda_j f_j(x_1, \dots, x_n) \quad (3-59)$$

Nepoznate konstante  $\lambda_j$  zovu se Lagrangeovi multiplikatori. Sada ćemo ekstrem funkcije  $F$  odrediti iz sustava jednadžbi

$$\frac{\partial U}{\partial x_i} = 0 = \frac{\partial F}{\partial x_i} - \sum_{j=1}^{j=m} \lambda_j \frac{\partial f_j(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_i} \quad (i = 1, \dots, n) \quad \text{i iz (3-58)}. \quad (3-60)$$

Pogledajmo odmah više primjera provedbe gornje procedure.

**Primjer 3.6** *Odrediti dužinu i širinu pravokutnika maksimalne površine, čiji je opseg jednak 20 (jedinica duljine).*

**RJEŠENJE** Prvo napisano funkciju koju valja istražiti, a to je površina koja je jednaka

$$P(x, y) = x \cdot y.$$

Uvjet kaže da opseg  $O(x, y)$  mora biti jednak 20 tj.  $2x + 2y = 0$  ili  $2x + 2y - 20 = 0$ . Formiramo funkciju  $U(x, y)$

$$U(x, y) = P(x, y) - O(x, y) = xy - \lambda(x + y - 10)$$

gdje je  $\lambda$  nepoznati Lagrangeov multiplikator. Sada tražimo parcijalne derivacije prema datom "receptu"

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial x} = y - \lambda &= 0 \quad \Rightarrow \quad y = \lambda \\ \frac{\partial U}{\partial y} = x - \lambda &= 0 \quad \Rightarrow \quad x = \lambda \end{aligned}$$

što uz uvjetnu jednadžbu za opseg  $O(x, y)$  daje

$$x + y = 10 \quad \text{tj.} \quad \lambda + \lambda = 10$$

što daje  $\lambda = 5$  i  $x = 5$ ,  $y = 5$ . Dobijen je kvadrat (što i nije iznenađujući rezultat).



### 3.8.2 Stirlingova formula

Pri računu ekstrema (maksimuma) funkcije koja sadrži faktorijele, potrebno je provesti neki aproksimativni postupak koji bi omogućio da se deriviranje funkcije provede na korektni način. Pri tom se postupku javlja tzv. *Stirlingova formula*. U literaturi se javlja nekoliko verzija Stirlingove formule (različite preciznosti odnosno stupnja aproksimacije), od kojih ćemo mi rabiti onu najpraktičniju za račune maksimuma funkcija raspodjele. Jedna, “naša” verzija Stirlingove formule ovako aproksimira faktorijel

$$\begin{aligned} n! &\simeq n^n e^{-n}, & \text{tako da je} \\ \ln n! &\simeq n \ln n - n. \end{aligned} \quad (3-61)$$

Druga verzija Stirlingove formule izgleda ovako

$$\begin{aligned} n! &\simeq n^n (2\pi n)^{1/2} e^{-n} & \text{pa je} \\ \ln n! &\simeq (n + 1/2) \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi). \end{aligned} \quad (3-62)$$

Tablica 3.4 Stirlingova formula i faktoriјeli

$n!$	$\ln(n!)$	$n \ln n - n$ (3-61)	$n \ln n - n + \ln(2\pi n)/2$ (3-62)
100	363.74	360.52	363.74
$10^3$	5912.13	5907.76	5912.13
$10^4$	82108.9	82103.4	82108.9
$10^5$	$1.0513 \times 10^6$	$1.05129 \times 10^6$	$1.0513 \times 10^6$
$10^6$	$1.28155 \times 10^7$	$1.28155 \times 10^7$	$1.21855 \times 10^7$

Tablica 3.5: Prikaz primjene formula (3-61) i (3-62) za račun prirodnog logaritma  $n$ -faktoriјela. U daljem ćemo tekstu rabiti (isključivo) formulu (3-61)

### 3.9 Maxwell-Boltzmannova raspodjela

U klasičnoj – Maxwell-Boltzmannovoj raspodjeli vrijedi pretpostavka da čestice možemo međusobno razlikovati i da su one raspoređene na raznim (kvantnim) energijskim razinama - stanjima. Nema, nadalje nikakvog ograničenja na broj čestica koje se mogu naći u nekom kvantnom stanju nema, a čestice su međusobno nezavisne.

Pretpostavimo da imamo jednu veliku kutiju koju određenim brojem pregrada podijelimo na  $k$  kutija (energijskih stanja). Imamo i  $N$  kuglica (čestica) koje bacanjem možemo raspodijeliti u  $k$  kutija. Sve kutije su “jednakovrijedne” tj. ne postoji nikakav (dodatni) zahtjev da neku od  $k$  kutija valja “favorizirati”. Ako bismo nasumce bacali kuglice, nakon (jako) mnogo uzastopnih bacanja došli bismo do zaključka da se neke situacije (raspodjele kuglica u kutije) ponavljaju češće nego neke druge, tj. da se neke situacije pojavljuju s *većom vjerojatnošću*. I upravo je zadatak statističke mehanike utvrditi *najvjerojatniju raspodjelu* kuglica u kutije (čestica u energijske razine) uz neke dodatne uvjete.

U klasičnoj statističkoj mehanici pretpostavit ćemo da su čestice identične ali da ih je moguće međusobno razlikovati. Time su postavljena dva uvjeta na klasičnu raspodjelu (klasičnih) objekata: *razlikovanje čestica* i *statistička nezavisnost* energijskih stanja.



Ako je ukupana površina (velike) kutije jednaka  $A$ , a površina  $i$ -te kutije je  $a_i$ , onda vrijedi

$$A = a_1 + a_2 + \dots + a_k = \sum_i^k a_i, \quad (3-63)$$

pa je vjerojatnost da će jedna čestica pasti u  $i$ -tu kutiju biti jednaka (prema definiciji vjerojatnosti  $P = (\text{"povoljno"})/(\text{"moguće"})$ )

$$P_i = \frac{a_i}{A}. \quad (3-64)$$

Pri tome je energija svake od čestica u kutiji  $k$  jednaka  $E_k$ . Ukupna vjerojatnost da će čestica pasti u bilo koju kutiju mora biti jednaka 1 tj.

$$\sum_i^k P_i = \frac{\sum_i a_i}{A} = \frac{A}{A} = 1. \quad (3-65)$$

Vjerojatnost da će dvije kuglice pasti u  $i$ -tu kutiju je (radi se o "i" vjerojatnosti kada se mora realizirati "i" prvi "i" drugi ishod, pa se vjerojatnosti množe<sup>†</sup>)  $P_i \cdot P_i = P_i^2$ . Vjerojatnost da će pasti  $n_i$  čestica u  $i$ -tu kutiju je  $P_i^{n_i}$ , pa je prema tome vjerojatnost da će doći do raspodjele  $N$  kuglica u  $k$  kutija jednaka

$$P_1^{n_1} \cdot P_2^{n_2} \cdot \dots \cdot P_k^{n_k}. \quad (3-66)$$

Očigledno je ukupan broj kuglica/čestica jednak  $\sum_i n_i = n_1 + n_2 + \dots + n_k = N$ . Energija svake čestice u kutiji - (kvantnom) stanju  $i$  je  $E_i$ . Broj kuglica  $N$  možemo izabrati na  $N!$  različitih načina, ali kada je raspoređen određen broj kuglica  $n_i$  u nekoj kutiji, onda neka njihova permutacija ne donosi novu raspodjelu, pa valja ukupan broj permutacija  $N!$  podijeliti s "neprimjetnim" permutacijama unutar kutija  $n_i!$ , tj.

$$\frac{N!}{n_1! n_2! \cdot \dots \cdot n_k!} \quad (3-67)$$

Uzmimo, npr. 9 čestica koje su raspoređene u tri kutije za koje je  $n_1 = 2$ ,  $n_2 = 3$  i  $n_3 = 4$ . Dvije čestice u 1. kutiji mogu tamo biti smještene na  $2!=2$  ekvivalentna načina: ako se čestice "zovu"  $a$  i  $b$  tada je raspored  $(a, b)$  isti kao raspored  $(b, a)$ . U drugoj kutiji ima  $3!=6$  ekvivalentnih načina, pa ako se čestice "zovu"  $c, d$  i  $e$ , tada je npr. raspored  $(c, d, e)$  isti kao npr.  $(d, e, c)$  ili  $(c, e, d)$  itd. i takvih jednakovrijednih rasporeda ima 6. U 3. kutiji ima  $4!=24$  ekvivalentnih načina smještanja čestica. Prema tome, ukupan broj statistički različitih konfiguracija koji odgovaraju smještaju 9 čestica u kutije s brojem čestica  $(2, 3, 4)$  je

$$\frac{9!}{2!3!4!}. \quad (3-67')$$

Ukupnu vjerojatnost  $W = W_{\text{MB}}$  raspodjele dobijemo množenjem gornjeg izraza s vjerojatnošću rasporeda kuglica po kutijama (3-66), tj.

$$W_{\text{MB}} = \frac{N!}{n_1! n_2! \cdot \dots \cdot n_k!} \cdot P_1^{n_1} \cdot P_2^{n_2} \cdot \dots \cdot P_k^{n_k}, \quad (3-5)$$

a može se pokazati da je zbroj vjerojatnosti *svih mogućih rasporeda* jednak 1. Sada smo priredili izraz koji valja u statističkoj mehanici maksimizirati, tj. valja pronaći koja je *najvjerojatnija raspodjela* između svih mogućih. Znači da valja naći maksimum funkcije  $W_{\text{MB}}$  koja ovisi o kombinaciji  $n_i$  tj. o rasporedu kuglica u kutije. Očigledno je da bi direktno deriviranje  $W_{\text{MB}}$  po  $n_i$  dovelo da izuzetno kompliciranog izraza, pa zato valja prije iskoristiti aproksimativnu *Stirlingovu formulu*<sup>†</sup>  $n! \simeq n^n e^{-n}$  iz pododjeljka 3.8.2, iz koje je  $\ln n! \simeq \ln n - n$ . Nalaženje maksimuma funkcije  $W_{\text{MB}}$  sada svodimo na nalaženje maksimuma funkcije  $\ln W_{\text{MB}}$ , što je u potpunosti opravdano, jer je funkcija (prirodnog) logaritma  $\ln x$  neprekidna

---

<sup>†</sup> Vjerojatnost da će pri bacanju dvije kockice pasti "šestice" na obadviije (tj. "i" na jednoj "i" na drugoj) je  $(1/6) \cdot (1/6) = 1/36!$

<sup>†</sup> Više detalja o Stirlingovoj formuli može se naći u dodatku ovom poglavlju DP3.2.

funkcija u nama zanimljivom području, pa će se maksimum funkcije  $W_{\text{MB}}$  i  $\ln W_{\text{MB}}$  naći na istom mjestu, tj. za isti  $n_i$ . Dakle

$$\begin{aligned}\ln W_{\text{MB}} &= \ln N! - \sum_i^k \ln n_i! + \sum_i^k n_i \ln P_i \\ &\simeq N \ln N - N - \sum_i^k n_i \ln n_i + \sum_i^k n_i + \sum_i^k n_i \ln P_i.\end{aligned}\quad (3-69)$$

Na gornju funkciju raspodjele čiji ekstrem (maksimum vjerojatnosti) tražimo, valja nametnuti dva fizikalna dodatna uvjeta: očuvan je broj čestica  $N$ , tj.  $N = \sum_i^k n_i$  i očuvana je ukupna energija  $E$ , tj.  $E = \sum_i^k n_i E_i$ . Ta dva dodatna uvjeta ugradimo u funkciju raspodjele čiji ekstrem tražimo, metodom Lagrangeovih multiplikatora, kako smo pokazali ranije u pododjeljku 3.8.1. Uvedimo dva Lagrangeova multiplikatora  $\alpha$  i  $\beta$  i napišimo (proširenu) funkciju čiji ekstrem tražimo

$$\begin{aligned}U(\{n_i\}) &= \ln W_{\text{MB}} - \alpha \left( \sum_j^k n_j - N \right) - \beta \left( \sum_j^k n_j E_j - E \right) \\ &\simeq N \ln N - N - \sum_j^k n_j \ln n_j + \sum_j^k n_j + \sum_j^k n_j \ln P_j \\ &\quad - \alpha \left( \sum_j^k n_j - N \right) - \beta \left( \sum_j^k n_j E_j - E \right)\end{aligned}\quad (3-70)$$

i njenu derivaciju (koju izjednačimo s nulom)

$$\frac{\partial U}{\partial n_i} = 0 = \ln P_i - \ln n_i - \frac{n_i}{n_i} + 1 - \alpha - \beta E_i \quad (3-71)$$

odakle je

$$\ln \frac{n_i}{P_i} = -\alpha - \beta E_i \quad (3-72)$$

ili

$$\frac{n_i}{P_i} \equiv f_{\text{MB}}(E_i) = e^{-(\alpha + \beta E_i)}. \quad (3-73)$$

Funkcija  $f_{\text{MB}}(E_i)$  daje vjerojatnost da stanje s energijom  $E_i$  bude popunjeno. Dakle, ako uvedemo konstantu  $\exp(-\alpha) = f_0$ , tj.

$$f_{\text{MB}}(E_i) = f_0 e^{-\beta E_i}, \quad (3-74)$$

tu funkciju možemo iskoristiti za npr. račun srednje energije, račun koji smo napravili krenuvši s Maxwelllovom funkcijom raspodjele po brzinama (3-56a,b). Ona odgovara funkciji  $f_i(s)$  prema notaciji ranijih odjeljaka. Gornja jednakost vodi na izraz za vrijednost Lagrangeovog multiplikatora  $\beta = 1/kT$ , gdje je  $k$  Boltzmannova konstanta. Tako možemo napisati Maxwell-Boltzmannovu funkciju raspodjele

$$\boxed{f_{\text{MB}}(E) = f_0 e^{-E/kT}.} \quad (3-75)$$

**Primjer 3.4** Neka se čestice nalaze u “peći” na temperaturi  $T = 500 \text{ K}$ . U nekom stanju imaju energiju  $E_n = 0.1 \text{ eV}$ . Kolika je relativna vjerojatnost između stanja kada je ono zauzeto i kada je prazno?

**RJEŠENJE** Vjerojatnost da se sustav nađe u stanju  $n$  s energijom  $E_N$  je

$$\begin{aligned}P_n &\sim f_{\text{MB}}(E) = f_0 e^{-E_n/kT} \quad \text{ili} \\ P_n &= C e^{-\beta E_n}\end{aligned}$$

gdje je  $C$  normalizaciona konstanta koja osigurava da je ukupna vjerojatnost jednaka 1. Nju ovdje ne moramo eksplicitno napisati jer tražimo relativnu vjerojatnost (omjer vjerojatnosti) pa će se konstanta pokratiti! Ipak,  $C = 1/\sum_n e^{-\beta E_n}$ . Napisat ćemo vjerojatnost da sustav *nije* u stanju  $E_n$  ovako

$$P_0 = C e^{-0 \cdot \beta E_n}$$

pa je omjer vjerojatnosti

$$\frac{P_0}{P_n} = \frac{C e^{-0 \cdot \beta E_n}}{C e^{-1 \cdot \beta E_n}} = e^{2.32} \simeq 10,$$

tj. deset je puta vjerojatnije da će to stanje biti zauzeto od toga da je prazno!



### 3.9.1 Particiona funkcija. Degeneracija

Pri razmatranju kvantnomehaničkih problema naišli smo na situaciju kada je istoj energiji pripadalo više valnih funkcija. Broj funkcija koji pripada istoj energiji zove se *stupanj degeneracije*. Na isti način uvodimo pojam degeneracije i u statističku fiziku. Razmotrimo stoga primjer (kvantnomehaničkog) sustava s dvije energijske razine (nivoa)  $E_0$  i  $E_1$ . Neka, nadalje razini energije  $E_0$  pripadaju dvije moguće konfiguracije (dvije valne funkcije), a energiji  $E_1$  tri konfiguracije (tri valne funkcije). Funkcije koja predstavlja zbroj raspodjele preko svih mogućih stanja zovemo *particiona funkcija* i označimo je sa  $Z$  te pišemo

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\text{stanja}} e^{-\beta E_i} = \sum_{\text{stanja}} e^{-E_i/kT} \\ &= e^{-E_0/kT} + e^{-E_0/kT} + e^{-E_1/kT} + e^{-E_1/kT} + e^{-E_1/kT} = 2e^{-E_0/kT} + 3e^{-E_1/kT} \quad \text{ili} \\ &= g_0 e^{-E_0/kT} + g_1 e^{-E_1/kT}, \quad (g_0 = 2, \quad g_1 = 3) \end{aligned} \tag{3-76}$$

odnosno, općenito

$$Z = \sum_i g_i e^{-E_i/kT}, \tag{3-77}$$

Uveli smo pokratu  $g_i$  koja “mjeri” degeneraciju:  $g_i$  je broj stanja energije  $E_i$ . Vjerojatnost da u termičkoj ravnoteži sustav bude u bilo kojem od 3 (mikro)stanja s energijom  $E_1$  je

$$P(U_1) = \frac{3e^{-\beta E_1}}{Z} = \frac{g_1 e^{-\beta E_1}}{Z}, \tag{3-78}$$

tj. to je vjerojatnost da sustav bude u stanju s energijom  $U_1 = E_1$ . Dakle, općenito, vjerojatnost da sustav u termičkoj ravnoteži bude u bilo kojem od mikrostanja  $g_j$  s energijom  $U_j = E_j$  je

$$P(U_j) = \frac{g_j e^{-\beta E_j}}{Z}, \tag{3-79}$$

Ako se radi o kontinuiranim stanjima, onda, ako uvedemo umjesto  $g_i$  funkciju gustoće stanja  $D(E)$ , particionu funkciju  $Z$  možemo napisati kao “zbroj”-integral po svim energijama ovako

$$Z = \int_0^{\infty} D(E) e^{-\beta E} dE, \tag{3-80}$$

a sada  $D(E) dE$  predstavlja ukupan broj mikrostanja koja imaju vlastite energije u intervalu  $[E, E + dE]$ . Ukupan broj mikrostanja u cijelom rasponu energije je

$$N_E = \int_0^{\infty} D(E) dE, \tag{3-81}$$

a vjerojatnost da se sustav nađe u jednom od stanja koje ima vrijednost energije u intervalu  $[E, E + dE]$  je

$$P dE = D(E) e^{-\beta E} dE / Z. \quad (3-82)$$

**Primjer 3.6** Neka se sustav sastoji od 6 ekvidistantnih energijskih razina, takvih da je  $E_{j,j+1} = \epsilon$ . Izračunajte particionu funkciju i vjerojatnost da je sustav u stanju s energijom  $n\epsilon$ .

RJEŠENJE Uvedimo oznake  $E_0 = 0$ ,  $E_1 = \epsilon$ ,  $E_2 = 2\epsilon$ ,  $E_3 = 3\epsilon$  itd. i  $\theta = \epsilon/k$ . Particiona funkcija je

$$Z = e^0 + e^{-\theta/T} + e^{-2\theta/T} + e^{-3\theta/T} + e^{-4\theta/T} + e^{-5\theta/T}.$$

Vjerojatnost da je sustav u stanju s energijom  $n\epsilon$  je

$$P_n = \frac{e^{-n\epsilon/kT}}{Z}.$$



**Primjer 3.7** Neka se jednodimenzionalni harmonički oscilator nalazi u toplinskoj ravnoteži na temperaturi  $T$ . Energija je dana prema ranijem izlaganju u poglavlju 2 ovako

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots).$$

Izračunajte particionu funkciju za harmonički oscilator, vjerojatnost da se sustav nalazi u stanju s energijom  $E_n$  i srednju vrijednost energije. Izračunajte klasični limes zadnjeg rezultata, tj. pokažite da se rezultat slaže s (klasičnim) rezultatom koji slijedi iz teorema o ekviparticipiji energije  $\overline{U}_{kl.} = kT$

RJEŠENJE Particiona funkcija je

$$Z = \sum_{\text{stanja}} e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega/kT} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_n e^{-n\beta\hbar\omega}. \quad (1)$$

Suma je jednaka, uz  $x = e^{-\beta\hbar\omega}$ , sumi geometrijskog reda

$$\begin{aligned} \sum_n e^{-n\beta\hbar\omega} &= 1 + x + x^2 + x^3 + \dots = \frac{1}{1-x} \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}, \end{aligned} \quad (2)$$

pa je particiona funkcija  $Z$  jednaka

$$Z = \frac{e^{-\hbar\omega/2kT}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{e^{\hbar\omega/2kT}}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \quad (3)$$

Vjerojatnost da je sustav u stanju s energijom  $E_n$  je

$$P_n = \frac{e^{-(n+1/2)\hbar\omega/kT}}{Z} \quad (4)$$

Srednja vrijednost energije je (rabimo izraz za  $Z$  iz jednadžbe (1))

$$\overline{U} = \sum_n P_n E_n = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} (n+1/2) \hbar\omega e^{-(n+1/2)\hbar\omega/kT} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (n+1/2) \hbar\omega e^{-(n+1/2)\hbar\omega/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)\hbar\omega/kT}}. \quad (5)$$

Računamo, uz oznaku  $x = e^{-\beta\hbar\omega}$  slijedeću sumu koja ulazi u gornji izraz

$$\sum_{n=0}^{\infty} n x^n = x \sum_{n=0}^{\infty} n x^{n-1} = x \frac{d}{dx} \left( \sum_{n=0}^{\infty} x^n \right) = x \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{1-x} \right) = \frac{x}{(1-x)^2}, \quad (6)$$

a od ranije znamo da je  $\sum x^n = 1/(1-x)$ , pa je srednja vrijednost energije jednaka

$$\begin{aligned}\overline{U} &= \hbar\omega \left( \frac{1}{2} + \frac{\sum n x^n}{\sum x^n} \right) = \hbar\omega \left( \frac{1}{2} + \frac{x}{(1-x)} \right) \\ &= \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}.\end{aligned}\quad (7)$$

Ako je temperatura visoka, tj. ako je termalna energija  $kT$  puno viša od kvanta energije harmoničkog oscilatora  $kT \gg \hbar\omega$  možemo razviti eksponencijalnu funkciju u nazivniku  $e^y \simeq 1 + y$ , pa dobijemo

$$\overline{U} \simeq \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{1 + \hbar\omega/kT - 1} = \frac{1}{2}\hbar\omega + kT \rightarrow kT. \quad (8)$$

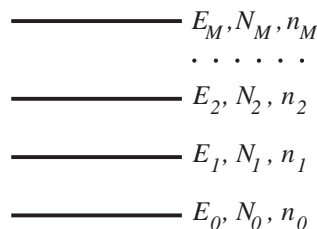
Dobili smo klasični rezultat za energiju harmoničkog oscilatora, prema teoremu o ekviparticipiji energije, jer za kinetičku energiju imamo jedna stupanj slobode i za potencijalnu također jedan stupanj slobode, pa je

$$\overline{U} = (1+1)\frac{kT}{2} = kT. \quad (9)$$



### 3.10 Fermi-Diracova statistička raspodjela

Sustav koji se sastoji od čestica koje opisujemo klasičnom mehanikom slijedi Maxwell-Boltzmannovu statističku raspodjelu. Kvantnomehaničke čestice se razlikuju od klasičnih prvenstveno po tome što ih međusobno ne razlikujemo. Nadalje, te čestice slijede Paulijev princip, koji smo uveli pri razmatranju kvantnomehaničkih sustava i koji kaže da se u vezanom stanju u jednom stanju može naći samo jedna čestica. Također, čestice (i klasične i kvantne) statistički su nezavisne. Kada, dakle, primijenimo te osnovne postavke kvantnomehaničke raspodjele za fermione, dobijemo Fermi-Diracovu statističku raspodjelu. Ona slijedi iz gornjih zahtjeva, ali i iz (dodatnih zahtjeva) očuvanja energije i očuvanja broja čestica.



*Slika 3.2 - Energijske razine  $E_i$ , broj raspoloživih mjesta  $N_i$  i broj čestica na tom nivou  $n_i$*

Pretpostavimo da imamo ukupno  $N$  čestica i da želimo smjestiti u neko stanje  $i$  opisano odgovarajućim kvantnim brojevima (energijom  $E_i$  npr.)  $n_i$  čestica (vidjeti slikovit prikaz na slici 3.2). Ako u tom stanju ima  $N_i$  raspoloživih mjesta, a vrijedi  $N_i > n_i$  (zbog Paulijevog principa), onda prvu česticu možemo smjestiti na  $N_i$  mjesta, drugu na  $N_i - 1$  mjesta, treću na  $N_i - 2$  mjesta itd. Ukupan broj na koji se može posložiti  $n_i$  čestica na  $N_i$  mjesta je

$$N_i \cdot (N_i - 1) \cdot (N_i - 2) \cdot \dots \cdot (N_i - n_i + 1). \quad (3-83)$$

Međutim, čestice međusobno ne razlikujemo, što znači da svaki ukupni broj izračunat gornjim izrazom (3-83) moramo podijeliti s  $n!$ , jer je to broj “neprimjetnih” permutacija  $n_i$  čestica u gornjem rasporedu. Dakle, ukupan broj načina rasporeda  $n_i$  čestica na  $N_i$  stanja je

$$\begin{aligned} b_i &= \frac{N_i \cdot (N_i - 1) \cdot (N_i - 2) \cdot \dots \cdot (N_i - n_i + 1)}{n_i!} \\ &= \frac{N_i \cdot (N_i - 1) \cdot (N_i - 2) \cdot \dots \cdot (N_i - n_i + 1)}{n_i!} \cdot \frac{(N_i - n_i) \cdot (N_i - n_i - 1) \cdot \dots \cdot 1}{(N_i - n_i) \cdot (N_i - n_i - 1) \cdot \dots \cdot 1} \\ &= \frac{N_i!}{(N_i - n_i)! n_i!}, \end{aligned} \quad (3-84)$$

a za sve nivoe je ukupan broj načina rasporeda jednak umnošku preko svih nivoe

$$\begin{aligned} B_{FD} &= \frac{N_0!}{(N_0 - n_0)! n_0!} \cdot \frac{N_1!}{(N_1 - n_1)! n_1!} \cdot \dots \cdot \frac{N_M!}{(N_M - n_M)! n_M!} \\ B_{FD}(n_i) &= \prod_{i=0}^M \frac{N_i!}{(N_i - n_i)! n_i!}. \end{aligned} \quad (3-85)$$

Prema ranijem razmatranju, zadatak statističke fizike je naći najvjerojatniju statističku raspodjelu, uz dodatne uvjete i pravila. Prema tome, moramo naći maksimum funkcije  $B_{FD}(n_i)$  s obzirom na  $n_i$  nakupina čestica, uzevši u obzir očuvanje energije i broja čestica, tj. dodatni uvjeti su

$$E = \sum_{i=0}^M n_i E_i \quad N = \sum_{i=0}^M n_i. \quad (3-86)$$

Deriviranje funkcije  $B_{FD}(n_i)$  po mogućim nakupinama broja čestica  $n_i$  provest ćemo tako da promatramo maksimum kontinuirane funkcije od  $B_{FD}$ , jer će i  $B_{FD}(n_i)$  i  $F(B_{FD}(n_i))$  imati maksimum na istom mjestu, tj. za isti raspored  $n_i$ , a direktno derivirati  $B_{FD}(n_i)$  po  $n_i$  je komplicirano zbog faktorijela kroz koje u  $B_{FD}(n_i)$  ulazi  $n_i$ .

**Zadatak 3.3** Pokažite da funkcije

$$\phi(x) = x^3 e^{-x^2} \quad \text{ i } \quad \chi(x) = \ln(\phi(x))$$

imaju maksimum za isti  $x_0$ !



Dakle, uvodimo funkciju  $\ln(B_{FD}(n_i))$  koja je dana ovako

$$\ln(B_{FD}(n_i)) = \sum_i [\ln N_i! - \ln(N_i - n_i)! - \ln n_i!] \quad (3-86)$$

koja nakon primjene Stirlingove formule (3-61) poprima oblik

$$\ln(B_{FD}(n_i)) = \sum_i [N_i \ln N_i - N_i - (N_i - n_i) \ln(N_i - n_i) + (N_i - n_i) - n_i \ln n_i + n_i], \quad (3-87)$$

a toj funkciji moramo naći maksimum uz uvjete (3-86). To napravimo po “receptu” iz pododjeljka o uvjetnom maksimumu funkcije. Dakle, prema ranijem, formiramo novu funkciju

$$U_{FD}(n_i) = \ln(B_{FD}(n_i)) - \alpha \left( \sum_{i=0}^M n_i - N \right) - \beta \left( \sum_{i=0}^M n_i E_i - E \right) \quad (3-88)$$

uz Lagrangeove multiplikatore  $\alpha$  i  $\beta$ , a koju deriviramo po  $n_i$  i izjednačimo s nulom

$$\begin{aligned}\frac{\partial U_{FD}}{\partial n_i} &= 0 \quad \text{odakle je, nakon sređivanja} \\ 0 &= \ln(N_i - n_i) - \ln n_i - \alpha - \beta E_i \quad \text{ili} \\ \ln \frac{N_i - n_i}{n_i} &= \alpha + \beta E_i\end{aligned}\tag{3-89}$$

Nakon antilogaritmiranja, izrazimo relativnu vjerojatnost zaposjednuća  $n_i/N_i$  koja maksimizira funkciju  $U_{FD}$

$$\frac{n_i}{N_i} = f(E_i) = \frac{1}{1 + e^{\alpha + \beta E_i}}.\tag{3-90}$$

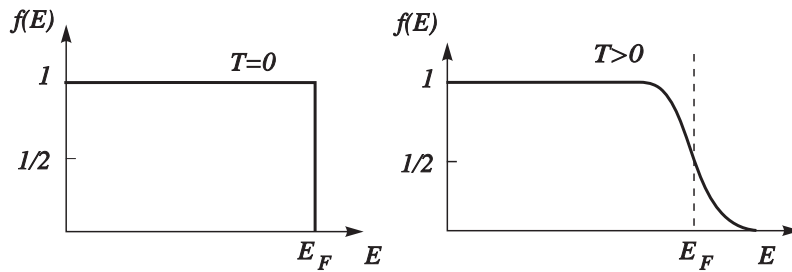
Lagrangeovi multiplikatori  $\alpha$  i  $\beta$  su ovdje još neodređeni. Međutim, za slučaj kada je  $N_i \gg n_i$ , tj. kada nema pravog ograničenja da jedna čestica ide u jedno stanje (ima “puno mjesta”) funkcija  $F(E_i)$  mora postati klasična, Maxwell-Boltzmannova funkcija raspodjele

$$f(E_i) \rightarrow f_{MB} \sim e^{-(\alpha + \beta E_i)}\tag{3-91}$$

može se pokazati da je  $\beta = 1/kT$ , a da  $\alpha$  odgovara energiji (podijeljenoj s  $kT$ ) najvišeg potpuno popunjenog stanja, na temperaturi apsolutne nule ( $T = 0$ ), koju označimo s  $E_F$  i zovemo *Fermijeva energija*. Dakle, (relativna) vjerojatnost da će biti popunjeno stanje energije  $E$  dana je *Fermi-Diracovom funkcijom raspodjele*

$$f_{FD}(E) = \frac{1}{e^{(E - E_F)/kT} + 1}.\tag{3-92}$$

Na temperaturi apsolutne nule i na  $T > 0$  ta je funkcija prikazana na slici 3.5.



Slika U3.5 - Fermi-Diracova funkcija raspodjele vjerojatnosti na temperaturi  $T = 0$  i na  $T > 0$

Vrijednost funkcije na  $T = 0$  pokazuje da je  $E_F$ , tj. Fermijeva energija najviša energija koju popune fermioni (elektroni). Sva druga (niža) energetska stanja su popunjena na  $T = 0$ . Na svim popunjenim razinama nalazi se ukupno  $N$  fermiona. Neka svojstva te funkcije su

a ) Simetrija:

$$f_{FD}(E_F - E') = 1 - f_{FD}(E_F + E')\tag{3-93}$$

b ) Vrijednost na visokoj temperaturi:

$$f_{FD}(E_F - E') \simeq 1 - e^{-E'/kT}\tag{3-94}$$

c ) Vrijednost na  $E = E_F$

$$f_{FD}(E_F) = \frac{1}{2}\tag{3-95}$$

### 3.10.1 Gustoća fermionskih stanja

Da bismo mogli odrediti broj stanja po intervalu energije, tj. funkciju koju smo nazvali *gustoća stanja* pri razmatranju Maxwell-Boltzmannove raspodjele i označili s  $D(E)$  u jednadžbi (3-81), valja krenuti od opisa fermiona u nekom volumenu  $V$  i izbrojati moguća stanja ovisna o energiji, te iz toga izračunati funkciju gustoće stanja po volumenu  $D(E)$ , odnosno funkciju  $Z(E)$  tj. gustoću stanja u volumenu  $V$ .

Schrödingerova jednadžba u tri dimenzije za česticu u trodimenzionalnoj kutiji - kocki dimezije  $a$  odnosno volumena  $V = a^3$  daje rješenje u obliku

$$\psi(x, y, z) \sim \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{a} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{a} z\right) \quad (3-96)$$

a broj mogućih stanja bit će određen kvantnim brojevima  $(n_x, n_y, n_z)$ , gdje je svaki od njih prirodni broj. Broj stanja povezan je s kvantiziranom energijom koja odgovara gornjoj valnoj funkciji, tj.

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2, \quad (3-97)$$

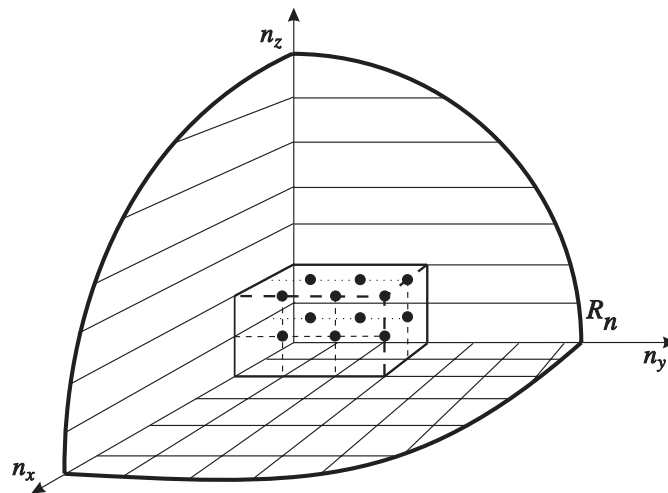
gdje smo napisali  $n^2$  kao duljinu (kvadrat duljine, točnije) “vektora”  $\vec{n}$  u tzv.  $n$ -prostoru koji je određen osima  $n_x, n_y$  i  $n_z$ . Polumjer “kugle” u tom prostoru je  $R_n = n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$  i pomoću njega možemo napisati volumen kugle  $V_n$  u  $n$ -prostoru ovako

$$V_n = \frac{4\pi}{3} R_n^3 \quad (3-98)$$

a iz relacije (3-97) možemo povezati energiju, volumen  $V = a^3$ , polumjer  $R_n$  i volumen  $V_n$  ovako

$$R_n^2 = \frac{2mE}{\hbar^2 \pi^2} V^{2/3} \quad \text{i} \quad V_n = \left( \frac{2mE}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{3/2} \frac{4\pi}{3} V \quad (3-99)$$

Moguće kombinacije trojke  $(n_x, n_y, n_z)$  nalaze su unutar kugle  $V_n$  ali ne unutar njenog cijelog volumena već samo unutar jedne osmine (prvi oktant u  $n$ -prostoru), gdje su samo pozitivni brojevi (vidjeti sliku 1/8 kugle u  $n$  prostoru).



Slika 3.6a - relevantni dio kugle u  $n$  prostoru.



Dakle ukupan broj (prihvatljivih) stanja je

$$\begin{aligned}\bar{\Phi} &= \frac{1}{8} V_n = \frac{1}{8} \frac{4\pi R_n^3}{3} = \frac{\pi}{6} \left( \frac{2mE}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{3/2} V \\ &= \frac{V}{6\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{3/2}.\end{aligned}\quad (3-100a)$$

S obzirom da se radi ovdje o fermionima, onda u svako stanje određeno kvantnim brojevima  $n_i$  stane onoliko čestica koliko se mogu međusobno razlikovati po spinu. Ako se radi o elektronima, u svako stanje stanu po dva fermiona (ili općenito  $2s + 1$  fermion), što znači da broj stanja  $\bar{\Phi}$  moramo pomnožiti s dva, pa pišemo  $\Phi = 2\bar{\Phi}$ , ili

$$\Phi = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{3/2}.\quad (3-100b)$$

Gustoća stanja  $Z(E)$  u volumenu  $V$  jednaka je

$$Z(E) = \frac{d\Phi}{dE}\quad (3-101)$$

što dobijemo diferenciranjem  $\Phi$  po  $E$ , tj.

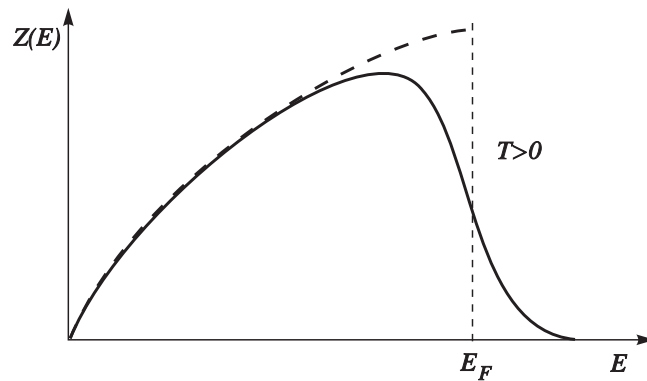
$$d\Phi = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE.\quad (3-102)$$

pa je *gustoća stanja u volumenu*  $V$  jednaka

$$Z(E) = \frac{d\Phi}{dE} = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2},\quad (3-103)$$

a *gustoća stanja po volumenu*  $V$  je  $D(E) = Z(E)/V$ , tj.

$$D(E) = \frac{1}{V} \frac{d\Phi}{dE} = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}.\quad (3-104)$$



Slika 3.2 - Funkcija gustoće vjerojatnosti u volumenu za fermione na  $T > 0$ . Crtkano je prikazana funkcija  $Z(E)$  na  $T = 0$ .

Iz gornjih izraza sada možemo izračunati ukupan broj čestica na temperaturi  $T = 0$  u volumenu  $V$  (što je, naravno, jednako i broju čestica na  $T > 0$ , jer se broj fermiona ne mijenja). Dakle, općenito je

$$N = \Phi = \int_0^{\infty} f_{FD}(E) Z(E) dE, \quad (3-105a)$$

ali na  $T = 0$  je  $f_{FD} = 1$  za  $E < E_F$  i  $f_{FD} = 0$  za  $E > E_F$ , gornju relaciju možemo napisati i izračunati ovako (na  $T = 0$ )

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{\infty} f_{FD}(E) Z(E) dE \rightarrow \int_0^{E_F} Z(E) dE = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{E_F} E^{1/2} dE \\ N &= \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2} \end{aligned} \quad (3-106)$$

gdje bismo morali striktno pisati  $E_F(T = 0)$ , što za sada ne pišemo (u kasnijem ćemo poglavlju izračunati ovisnost Fermijeve energije o temperaturi). Iz gornje je relacije

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \rho_0^{2/3}, \quad (3-107)$$

gdje smo uveli *koncentraciju elektrona u volumenu*  $\rho_0$ , a to je vrlo važan empirijski podatak o kojem ovisi niz vrlo važnih karakteristika materijala (toplinska svojstva, električna vodljivost, itd.). Praktično je, za numeričke proračune, izvrjedniti konstante ispred koncentracije: kako je, prema tablici prirodnih konstanti  $\hbar c = 197,327 \text{ MeV fm}$ , i  $m_e c^2 = 0,511 \text{ MeV}$ , dobijemo gornji izraz u obliku

$$E_F = \frac{\hbar^2 c^2}{2mc^2} (3\pi^2)^{2/3} \rho_0^{2/3} = 3,646 \times 10^{-19} \rho_0^{2/3} \text{ eV}. \quad (3-107')$$

**Prosječna energija** Sada možemo pomoću funkcije raspodjele koja je jednaka umnošku Fermi-Diracove funkcije vjerojatnosti zaposjednuća  $f_{FD}$  i gustoće stanja  $Z(E)$  računati srednje vrijednosti. Srednju vrijednost energije (na  $T = 0$ ) računamo ovako

$$\overline{E} = \int E f_{FD} Z(E) dE = \int_0^{E_F} E Z(E) dE = \frac{3}{5} E_F. \quad (3-108)$$

Prema ranijim oznakama možemo napisati funkciju vjerojatnosti (na  $T = 0$ ) ovako

$$dP(E) = \frac{1}{N} Z(E) dE = dW_E \quad (3-109)$$

i provjeriti da je doista vjerojatnost očuvana, tj.

$$\int dP(E) = 1 = \int dW_E, \quad (3-110)$$

što jednostavno slijedi iz gornjih računa. Svi ti računi moraju uključiti funkciju vjerojatnosti  $f_{FD}$  kada računamo na  $T > 0$ , međutim, ti se računi tada bitno kompliciraju zbog “neugodnog” oblika funkcije  $f_{FD}$ .

**Fermijeva temperatura i Fermijeva brzina** Uobičajeno je uvesti preko relacija  $E = kT$  i  $E = mv^2/2$  Fermijevu temperaturu i Fermijevu brzinu ovako

$$E_F = kT_F \quad \text{i} \quad E_F = \frac{mv_F^2}{2} = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (3-111)$$

### 3.11 Bose-Einsteinova raspodjela

Prema ranijim razmatranjima ovdje možemo kazati da rješenja Schrödingerove jednadžbe ne omogućavaju da (iste) čestice koje su opisane odgovarajućim valnim funkcijama razlikujemo. Za čestice s cjelobrojnim spinom (0,1,2, ...) - bozone - ne vrijedi Paulijev princip, pa proizvoljan broj bozona može zauzeti neko kvantno stanje. To je vrijedilo i za klasične čestice (koje slijede Maxwell-Boltzmannovu raspodjelu), koje smo, međutim mogli razlikovati.

Kao i ranije i ovdje imamo ukupan broj od  $N$  bozona koje treba poslagati u kvantna stanja, kojih ukupno ima  $M$ , a svako od  $M$  stanja posjeduje energiju  $E_i$  i moguć broj mjesta  $G_i$ , tako da u  $i$ -ti nivo slažemo  $n_i$  čestica. Kod slaganja čestica u nivoe vodimo računa o tome da npr. sve čestice mogu na nekoj razini "sjesti" u isto (mikro)stanje, pa da ostane npr.  $G_i - 1$  ostalih stanja praznih. Ukupan moguć broj rasporeda  $n_i$  čestica u  $G_i$  mikrostanja jednak je  $G_i \cdot (G_i + 1) \cdot (G_i + 2) \cdot \dots \cdot (G_i + n_i - 1)$ , a to možemo napisati ovako

$$G_i \cdot (G_i + 1) \cdot (G_i + 2) \cdot \dots \cdot (G_i + n_i - 1) \cdot \frac{(G_i - 1) \cdot (G_i - 2) \cdot \dots \cdot 2 \cdot 1}{(G_i - 1) \cdot (G_i - 2) \cdot \dots \cdot 2 \cdot 1} = \frac{(G_i + n_i - 1)!}{(G_i - 1)!} \quad (3-112)$$

Ukupan broj mogućih stanja je manji za broj (neprimjetnih) permutacija čestica kojih ima  $n_i$  u tom stanju, pa je

$$b_i = \frac{(G_i + n_i - 1)!}{(G_i - 1)!n_i!} \quad (3-112)$$

a ukupan broj takvih uređenja kroz sve nivoe jednak je umnošku

$$B_{BE}(n_i) = \prod_{i=0}^M \frac{(G_i + n_i - 1)!}{(G_i - 1)!n_i!}. \quad (3-113)$$

Kao i ranije logaritmiramo gornji izraz, dodamo uvjete očuvanog broja čestica i o očuvane energije, pa dobijemo Bose-Einsteinovu funkciju vjerojatnosti zaposjednuća

$$f_{BE}(E) = \frac{1}{e^{(E - E_b)/kT} - 1}, \quad (3-114)$$

gdje je  $E_b$  Boseova energija.

Tablica 3.5 Usporedbe klasične i kvantne raspodjele

M-B raspodjela			B-E raspodjela			F-D raspodjela		
$\psi_a$	$\psi_b$	$\psi_c$	$\psi_a$	$\psi_b$	$\psi_c$	$\psi_a$	$\psi_b$	$\psi_c$
$\alpha_1$	$\alpha_2$	0	$\alpha$	$\alpha$	0	$\alpha$	$\alpha$	0
$\alpha_2$	$\alpha_1$	0						
$\alpha_1$	0	$\alpha_2$	$\alpha$	0	$\alpha$	$\alpha$	0	$\alpha$
$\alpha_2$	0	$\alpha_1$						
0	$\alpha_1$	$\alpha_2$	0	$\alpha$	$\alpha$	0	$\alpha$	$\alpha$
0	$\alpha_2$	$\alpha_1$						
$\alpha_1 \alpha_2$	0	0	$\alpha \alpha$	0	0	Zabranjeno		
0	$\alpha_1 \alpha_2$	0	0	$\alpha \alpha$	0	Zabranjeno		
0	0	$\alpha_1 \alpha_2$	0	0	$\alpha \alpha$	Zabranjeno		

Tablica 3.5: Klasična Maxwell-Boltzmannova (M-B) raspodjela, i dvije kvantne Bose-Einsteinova (B-E) i Fermi-Diracova (F-D) raspodjela se uspoređuju. U tri stanja  $\psi_{a,b,c}$  smještaju se dvije čestice  $\alpha$  koje u slučaju M-B statistike razlikujemo odnosno u slučaju kvantne statistike ne razlikujemo. Paulijev princip brani u slučaju F-D statistike smještanje dvije čestice u isto stanje.



---

### DODACI 3. POGLAVLJU

---

#### Dodatak DP3.1 Izvod Maxwellove funkcije raspodjele po brzinama

Razmotrimo  $N$  molekula idealnog plina u spremniku volumena  $V$  i na temperaturi  $T$ . S obzirom na kaotično gibanje molekula, svi su smjerovi brzina jednakovrijedni, a iznosi brzina, s obzirom na savršeno elastične sudare koji se odigravaju između molekula, poprimaju vrijednosti između nule i, praktički, beskonačno. Ovdje nas zanima pronaći raspodjelu molekula po brzinama, tj. želimo odrediti broj molekula  $dN_v$  koje imaju (iznos) brzine između  $v$  i  $v + dv$ . Vjerojatnost da molekula ima brzinu u gornjem rasponu ne može ovisiti o komponentama brzine  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$ , odnosno kažemo da su komponente brzine statistički nezavisne. Neka je funkcija raspodjele za  $v_x$  komponentu jednaka  $f(v_x)$ , tj.

$$dN_{v_x} = f(v_x)dv_x \quad (\text{DP3-1.1})$$

i  $dN_{v_x}$  je upravo broj molekula koje imaju  $x$ -komponentu brzine  $v_x$  između  $v_x$  i  $v_x + dv_x$ . Ista funkcija raspodjele opisuje  $v_y$  i  $v_z$  komponente brzine. To znači da će funkcija raspodjele za proizvoljno gibanje molekule biti jednaka

$$dN_{v_x v_y v_z} = f(v_x) dv_x \cdot f(v_y) dv_y \cdot f(v_z) dv_z. \quad (\text{DP3-1.2})$$

No kako funkcija raspodjele ne može ovisiti o smjeru (već o iznosu) brzine, umnožak  $f(v_x)f(v_y)f(v_z)$  možemo napisati kao jednu funkciju koja ovisi samo o iznosu brzine  $v^2$ , tj.

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z) = F(v^2)F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (\text{DP3-1.3})$$

i naš je sada cilj odrediti oblik funkcije  $f(v^2)$ . Ovdje, dakle, slijedi niz matematičkih koraka povremeno začinjenih fizikalnim zahtjevima.

Ako stavimo da su dvije komponente brzine jednake nuli ( $v_y = 0 = v_z$ ), onda dobijemo jednakost

$$f(v_x^2)[f(0)]^2 = F(v_x^2), \quad (\text{DP3-1.4})$$

pa je

$$F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)[f(0)]^2. \quad (\text{DP3-1.5})$$

a kada to uvrstimo u (DP3-1.3), dobijemo

$$f(v_x^2)f(v_y^2)f(v_z^2) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)[f(0)]^2. \quad (\text{DP3-1.6})$$

Logaritmiranjem gornje jednadžbe dobijemo

$$\ln f(v_x^2) + \ln f(v_y^2) + \ln f(v_z^2) = \ln f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + 2 \ln f(0), \quad (\text{DP3-1.7})$$

i ako uvedemo pokratu  $\phi(v_j^2) = \ln f(v_j^2)$ , parcijalnim derviranjem gornje jednakosti po  $v_x^2$  dobijemo

$$\phi'(v_x^2) = \phi'(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2), \quad (\text{DP3-1.8a})$$

a deriviranje gornje jednakosti po  $v_y^2$  daje nulu, tj.

$$0 = \phi''(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2). \quad (\text{DP3-1.8b})$$

Dakle, druga derivacija funkcije  $\phi(v^2)$  jednaka je nuli. To znači da funkciju možemo prikazati kao linearnu funkciju varijable  $v_x^2$ , tj.

$$\phi(v_x^2) = \ln f(v_x^2) = a_0 - a_1 v_x^2. \quad (\text{DP3-1.9})$$

Negativni predznak ispred linearnog člana opravdan je odmah malo niže! Antilogaritmiranjem dobijemo oblik funkcije  $f(v_x^2)$

$$f(v_x^2) = e^{a_0 - a_1 v_x^2}. \quad (\text{DP3-1.10})$$

Odmah je jasno da predznak ispred  $a_1$  mora biti negativan jer bi u protivnom funkcija raspodjele za velike (beskonačne) brzine postala beskonačna, te ne bi mogla zadovoljiti uvjet vjerojatnosti, tj. da integral preko cijelog raspona varijable mora biti jednak jedinici!

Cijeli gornji račun možemo ponoviti za druge dvije komponente brzine, pa dobijemo uvrštavanjem u (DP3-1.3)

$$f(v_x^2)f(v_y^2)f(v_z^2)e^{3a_0}e^{-a_1(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}. \quad (\text{DP3-1.11})$$

Dvije za sada nepoznate konstante  $a_0$  i  $a_1$  možemo odrediti iz dva uvjeta od kojih jedan predstavlja račun ukupnog broja čestica, tj.

$$\begin{aligned} \int dN_v = N &= \int f(v_x^2)f(v_y^2)f(v_z^2) dv_x dv_y dv_z \\ &= e^{3a_0} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a_1 v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a_1 v_y^2} dv_y \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a_1 v_z^2} dv_z. \end{aligned} \quad (\text{DP3-1.12})$$

pomoću tablice 3.4, gornje integrale možemo jednostavno izvrijediti, pa dobijemo da je ukupan broj čestica jednak

$$N = e^{3a_0} \left( \frac{\pi}{a_1} \right)^{3/2} \quad \text{ili} \quad e^{3a_0} = N \left( \frac{a_1}{\pi} \right)^{3/2}. \quad (\text{DP3-1.13})$$

Konstantu  $a_1$  možemo odrediti samo tako da uvedemo neki nezavisno izračunati, od ranije poznati rezultat. Tu će poslužiti *srednja kvadratna brzina* izvedena na početku ovog poglavlja, iz kinematike i dinamike gibanja molekula plina, tj.

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{2} \overline{v^2} = \frac{kT}{m}. \quad (\text{DP3-1.14})$$

Taj rezultat možemo sada izračunati pomoću funkcije raspodjele, tj.

$$\begin{aligned} \overline{v_x^2} &= \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x \int_{-\infty}^{\infty} f(v_y) dv_y \int_{-\infty}^{\infty} f(v_z) dv_z \\ &= \left( \frac{a_1}{\pi} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-a_1 v_x^2} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a_1 v_y^2} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a_1 v_z^2} dv_z \end{aligned} \quad (\text{DP3-1.15})$$

što daje uz pomoć tablice 3.4

$$\begin{aligned} \overline{v_x^2} &= \left( \frac{a_1}{\pi} \right)^{3/2} \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{a_1^3} \right)^{1/2} \left( \frac{\pi}{a_1} \right)^{1/2} \left( \frac{\pi}{a_1} \right)^{1/2} \\ &= \frac{1}{2a_1}. \end{aligned} \quad (\text{DP3-1.16})$$

Usporedba s (DP3-1.13) daje vrijednost konstante  $a_1$

$$a_1 = \frac{m}{kT}, \quad (\text{DP3-1.17})$$

pa imamo konačni oblik Maxwellove funkcije raspodjele po brzinama (njihovim Kartezijevim komponentama)

$$\boxed{f(v_x)f(v_y)f(v_z) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z.} \quad (\text{DP3-1.18})$$

Za funkciju raspodjele vrijedi

$$\int f(v_x)f(v_y)f(v_z) dv_x dv_y dv_z = 1, \quad (\text{DP3-1.19})$$

pa izraz pod integralom predstavlja *gustoću vjerojatnosti* nalaženja čestice unutar volumena  $d\vec{v}$ . Za raspodjelu brzina po iznosu moramo prijeći iz Kartezijevih komponenti brzina na iznos brzine  $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ . Sada je volumen  $d\vec{v}$  jednak

$$dV_v = v^2 dv \sin \theta_v d\theta_v d\phi_v = v^2 dv d\Omega_v. \quad (\text{DP3-1.20})$$

Funkcija raspodjele  $f$  ne ovisi o kutovima, pa po  $d\Omega_v$  možemo integrirati po cijelom prostornom kutu, pa dobijemo *funkciju raspodjele po brzinama*

$$f(v)d\vec{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} v^2 dv. \quad (\text{DP3-1.20})$$

