1 Termisk rörelse - Statistisk fysik

Denna stencil syftar till att ge en kort introduktion i hur temperatur påverkar gaser, vätskor och fasta ämnen på en mikroskopisk nivå. Man brukar kalla detta *statistisk fysik* eller *statistisk mekanik*. Denna syftar enbart till att ge en *statistisk* beskrivning av hur atomer, molekyler, elektroner etc deltar i värmerörelsen.

1.1 Inledning

Hur fysikaliska system påverkas av temperatur beskrivs också inom *termodynamiken* där man dock inte går in på mikroskopiska fenomen utan beskriver enbart makroskopiska system som består av ett mycket stort antal molekyler. Inom termodynamiken använder man samband mellan tillståndsvariabler, tryck, temperatur etc, som ges av tabeller eller samband mellan tillståndsvariablerna av typen allmänna gaslagen. Dessa samband kan inte beräknas inom termodynamiken utan man måste få dessa från mätningar eller från teoretiska överläggningar som på något sätt tar hänsyn till atomernas samspel

Ämnet statistisk fysik syftar bland annat till att förstå dessa samband och ge kunskap om hur de kan beräknas. Statistisk fysik erbjuder relativt enkla metoder för att beräkna hur olika beståndsdelar, t.ex. atomer, molekyler och elektroner, påverkas av att den omgivning de befinner sig i utgör ett system i termisk jämvikt. Genom att summera bidragen från de olika beståndsdelarna kan man förstå de termiska egenskaperna hos gaser, vätskor och fasta ämnen. Dessutom ger statistisk fysik en beskrivning av ett systems entropi utgående från rörelsen hos atomerna, eller snarare utgående från de (kvant-) tillstånd som gäller för systemet.

En alternativ teoribildning, som i viss mån beskriver samma situationer, är *kinetisk teori*. Denna är framförallt användbar för gaser, vätskor och plasman. Man utgår från en sannolik fördelning av molekylernas hastigheter och lägen. Man beräknar sedan hur denna fördelning förändras med tiden utgående från molekylernas kollisioner och reaktioner. Denna teori är framförallt av intresse, om man vill förstå, hur ett system kommer till termodynamisk jämvikt. Men det förhåller sig så, att hur ett system kommer till termodynamisk jämvikt och hur jämviktstillståndet är beskaffat är två helt olika frågor, varför vi kan inskränka diskussionen till den senare frågan.

1.2 Boltzmanns sannolikhetsfördelning

Ett grundläggande resultat i statistisk fysik är att för ett mindre delsystem som är i termisk jämvikt med en stor omgivning, värme reservoar, gäller att sannolikheten för att delsystemet är i ett tillstånd i med energin E_i,

$$P(i) = C \exp\left(-\beta E_i\right) \tag{1}$$

Konstanten C kan beräknas utifrån att sannolikheten att delsystemet är i något tillstånd är ett (1), så at

$$P(i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{\sum_i e^{-E_i/k_B T}} \tag{2}$$

där $\beta = 1/k_B T$ och $k_B = 1.381 \cdot 10^{-23}$J/K är Boltzmanns konstant Detta är Boltzmanns (sannolikhets)fördelning, som kan användas för att beräkna sannolikheten för termisk excitation av olika delar av ett system. De enda förutsättningarna vi gjort är att delsystemet endast växelverkar svagt med det resterande systemet. Detta antas vara en värmereservoar, som är så stor att delsystemet kan motta energi, utan att temperaturen hos reservoaren ändras.

1.3 Lite kvantmekanik för system med flera frihetsgrader

I den statistiska fysiken behandlas system med många frihetsgrader. Antalet frihetsgrader är lika med antalet koordinater som krävs för att ange alla ingående partiklars position inklusive vinklar och andra parametrar som anger de ingående atomernas relativa positioner i molekylerna.

För ett sådant system gäller att vågfunktionen som beskriver tillståndet är en funktion av alla de ingående koordinaterna. Hamiltonoperatorn innehåller partiella derivatorna med avseende på alla koordinaterna från den kinetiska energin och den potentiella energin är oftast en funktion som beror av alla koordinaterna.

För system med många frihetsgrader, där rörelsen i de olika koordinaterna sker oberoende av varandra, är energin lika med summan av delenergierna från rörelsen i dessa koordinater och kvanttillståndet är då en produkt av funktioner som ger tillståndet för rörelsen i denna koordinat enbart. Detta framgår av att Hamiltonoperatorn kan skrivas som en summa av delar

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + ... \tag{3}$$

Varje del, $\hat{H}_i$, berör enbart en eller några koordinater X_i. Det är lätt att se att om man sätter in i Schrödingerekvationen

$$\hat{H}_{tot}\Psi = E\Psi \tag{4}$$

en vågfunktion Ψ som är en produkt av funktioner

$$\Psi(X_1, X_2, ...) = \psi_1(X_1)\psi_2(X_2)\psi_3(X_3)... \tag{5}$$

att den är en egenfunktion till $\hat{H}_{tot}$ om varje faktor ψ_i är en egenfunktion till motsvarande del i operatorn $\hat{H}_i$.

Ex 1 För en partikel i en "fyrkantig" låda gäller att energin kan delas upp i en x-del, y-del och en z-del

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z. \tag{6}$$

Hamiltonoperatorn för x-rörelsen är

$$\hat{H}_x = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \tag{7}$$

där $V(x) = 0$ om $0 \leq x \leq L_x$, $V(x) = \infty$ för övrigt L_x betecknar lådans längd i x-led och L_y, L_z lådans mått i y- och z-led. Eftersom energin i x-led är $\hbar^2\pi^2 n_x^2/2mL_x^2$ så blir den totala energi

$$E = \frac{\hbar^2\pi^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2}\right) \tag{8}$$

med $n_x = 1, 2, ...$, $n_y = 1, 2, ...$, $n_z = 1, 2, ...$.

Motsvarande vågfunktion är

$$\Psi(x, y, z) = A\sin(\frac{\pi n_x x}{L_x})\sin(\frac{\pi n_y y}{L_y})\sin(\frac{\pi n_z z}{L_z}) \tag{9}$$

Ex 2 En diatomär molekyl i en behållare kan vibrera, rotera samt dess masscentrum kan ha en translationsrörelse. Om vibrationsrörelsen och rotationsrörelsen sker utan att påverka varandra kan man dela upp energi

$$E = E_{trans} + E_{vib} + E_{rot} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + (v + 1/2)\hbar\omega + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} \tag{10}$$

där $\mathbf{p} = \hbar\pi(n_x/L_x, n_y/L_y, n_z/L_z)$ i enlighet med ekvation (8) i exempel 2. Translationsrörelsen är alltid oberoende av molekylens inre rörelse.

1.4 Identiska partiklar

Hur kan man skilja en elektron från en annan eller hur kan man skilja den ena syremolekylen från den andra? Alla elektroner är likadana.

I vissa fall kan vi dock särskilja i övrigt identiska partiklar på grund av att de befinner sig fångade i helt olika delar av systemet, t.ex. elektroner i två olika metall bitar utan kontakt med varandra. Man kan alltså ange partiklarna utifrån vilket tillstånd de befinner sig i, men för övrigt finns det ingen möjlighet att särskilja den ena elektronen från den andra eller den ena syre atomen från den andra. De saknar helt något kännemärke som kan användas för att skilja dem åt.

Vad är det då för fysikalisk skillnad mellan följande vågfunktioner för de *två* elektronerna i en helium atom

$$\psi_{nlm_lm_s}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{1001/2}(\boldsymbol{r}_2) \text{ eller } \psi_{1001/2}(\boldsymbol{r}_1)\psi_{nlm_lm_s}(\boldsymbol{r}_2) \tag{11}$$

där $\psi_{nlm_lm_s}$ är vågfunktionen för *en* elektron med kvanttalen nlm_l och m_s? (Kvanttalet m_s anger spinnets riktning). Det finns ingenting som skiljer dessa tillstånd åt. Det är visserligen partikel två i tillstånd 0001/2 i ena fallet och partikel ett i det andra fallet, men vi kan ju inte skilja på partikel ett och partikel två. Det visar sig dock att ingen av dessa är korrekt. Istället gäller att vågfunktionen skall vara antisymmetrisk, dv

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N\left(\psi_{nlm_lm_s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1001/2}(\mathbf{r}_2) - \psi_{1001/2}(\mathbf{r}_1)\psi_{nlm_lm_s}(\mathbf{r}_2)\right) \tag{12}$$

Allmänt gäller att

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pm\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \tag{13}$$

där minustecknet gäller för fermioner, dvs partiklar med halvtaligt spinn som t.ex. elektroner eller protoner. Plustecknet gäller för bosoner, dvs partiklar med heltaligt spinn (0, 1, ...), t.ex. alfapartiklar eller deuteriumkärnor

För fermioner leder denna regel till Pauliprincipen, dvs att enbart en partikel kan läggas i ett och samma tillstånd om spinnet är inkluderat, annars två. Då fermioner (eller bosoner) rör sig oberoende av varandra leder denna princip till att det finns endast ett tillstånd hos systemet som har ett visst antal partiklar n_k i varje en-partikel tillståndet[1] k.

Ex 3 Elektronerna i en atom: Tillståndet för atomen som helhet kan anges, genom att ange vilka skal är fyllda och vilka tillstånd i valensskalet är fyllda.

Ex 4 Fononerna i ett fast ämne: Vibrationstillståndet för ett visst "prov" av ett fast ämne kan anges genom att ange hur många fononer (dvs antalet vibrationskvanta) finns för varje typ av vibration som atomerna kan utföra

Om systemets partiklar är väl separerade från varandra, så att man kan ge partiklarna en identitet utgående från deras placering, då behöver man inte ta hänsyn till att partiklarna är identiska. Symmetrin hos vågfunktionen eller Pauliprincipen spelar då ingen roll

Ex 5 Atomerna i ett fast ämne eller en stor molekyl har en egen identitet, eftersom de kan identifieras utgående från deras placering i kristallen eller molekylen. I en liten molekyl är detta inte fallet. Det är till exempel svårt, att identifiera den ena eller andra väteatomen i en vattenmolekyl i vattenånga. Molekylen snurrar och vibrerar kvantmekaniskt så att man inte kan skilja atomerna åt

[1] Ett en-partikel-tillstånd är ett egentillstånd till Hamiltonoperatorn för *en* partikel.

Ex 6 Molekyler i en tunn gas vid ganska hög temperatur: Gasens molekyler kan då betraktas som lokaliserade i olika delar av gasbehållaren, om den osäkerhet i rörelsemängden som lokaliseringen till ett område med storleken Δx medför är försumbar i förhållande till molekylens rörelsemängd. För vanliga gaser, syrgas, kvävgas, vätgas, vattenånga etc, vid normalt tryck och temperatur gäller detta

1.5 Antalet tillstånd i ett energiintervall

I ett otal sammanhang har man nytta av att kunna uppskatta antalet kvanttillstånd, vars energi ligger i ett intervall $(E, E + \delta E)$. Man kan då ha nytta av att bilda en funktion $g(E)$ som anger tätheten av tillstånd, så att $g(E)\delta E$ med god noggrannhet ger antalet tillstånd i intervallet. För en partikel i en låda, vars energier ges av ekvation (8) kan man ganska lätt härleda att

$$g(E) = \frac{2\pi V\,(2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2} \tag{14}$$

Det visar sig att denna formel stämmer lika väl för en partikel i en "behållare" av godtycklig form.

En liknande formel gäller för en gas av partiklar som inte är identiska, dvs då symmetrikravet kan ignoreras. Då är tillståndstäthete

$$g(E) = C_N V^N E^{3N/2-1} \tag{15}$$

där C_N beror av partiklarnas massor och antalet partiklar, men beror ej av volymen V eller gasens (inre-) energi E.

1.6 Tillämpningar av Boltzmannfördelningen

Ex 7 En ädelgas är innesluten i en rektangulär låda vid normalt tryck och temperatur. Sannolikheten att en atom befinner sig i ett tillstånd med kvanttalen, (n_x, n_y, n_z) är

$$P = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar^2\pi^2}{2mk_BT}\left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2}\right]\right)}{\sum_{n_x,n_y,n_z}\exp\left(-\frac{\hbar^2\pi^2}{2mk_BT}\left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2}\right]\right)} \tag{16}$$

Summa tecknet i nämnaren kan ersättas med en trippelintegral

$$\sum_{n_x,n_y,n_z} \approx \int_0^\infty dn_x \int_0^\infty dn_y \int_0^\infty dn_z = \frac{L_xL_yL_z}{h^3}\int_{-\infty}^\infty dp_x \int_{-\infty}^\infty dp_y \int_{-\infty}^\infty dp_z \tag{17}$$

Sannolikheten för ett tillstånd med rörelsemängden i x- riktningen mellan p_x och $p_x + dp_x$ och motsvarande i y- och z-riktningarna är

$$P(p_x, p_y, p_z)dp_xdp_ydp_z = (2\pi mk_BT)^{-3/2}\exp\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_BT}\right)dp_xdp_ydp_z \tag{18}$$

Eftersom de antaganden vi gjort också innebär att den klassiska mekaniken beskriver atomens rörelse, kan vi utnyttja sambandet mellan hastighet och rörelsemängd, $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ för att få fram sannolikheten för att atomens hastighet ligger mellan ..

$$P(v_x, v_y, v_z)dv_xdv_ydv_z = \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_BT}\right)dv_xdv_ydv_z \tag{19}$$

Detta är Maxwell-Boltzmanns klassiska hastighetsfördelning för molekyler i en gas!

Från denna fördelning kan man beräkna en mängd olika kvantiteter. Bland annat innebär (19) att sannolikheten att molekylen har hastigheten i z-riktningen mellan v_z och $v_z + dv_z$ oberoende av hastigheten i x- och y-riktningarna är

$$P(v_z)dv_z = \left[\int\int P(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y\right] dv_z = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_z \quad (20)$$

Denna hastighetsfördelning kan testas i en apparat där molekyler släpps ut ur ett litet hål i en behållare med en varm gas under ett kort ögonblick. Man mäter tiden för molekylerna att komma fram till en detektor längre bort

Ex 8 Utgående från föregående exempel kan man beräkna molekylernas genomsnittsliga kinetiska energi (väntevärdet)

$$\overline{E}_k = \int\int\int \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)P(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = \frac{3}{2}k_B T, \quad (21)$$

vilket stämmer väl med den tidigare beräkningen av den totala (inre-) energin hos en monoatomär gas Vid ovanstående beräkning utnyttjades att

$$\int\int\int \frac{1}{2}mv_x^2 P(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \int \frac{1}{2}mv_x^2 \exp\left(\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \quad (22)$$

Ex 9 En annan kvantitet som vi kan beräkna utgående från (19) är trycket som verkar på gasbehållarens väggar. Man antar att molekylerna studsar mot väggen, så att hastighetskomponenten vinkelrätt mot väggen $v_\perp$ endast ändrar tecken. Hastigheten parallellt med väggen ändras däremot inte. Hur stor kraft som krävs för detta, kan inte bestämmas utan att man vet fler detaljer om stöten, t.ex. hur lång tid den tar. Däremot kan man beräkna tidsmedelvärdet av kraften

$$F_m = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau \sum_i F_i(t)dt \quad (23)$$

eftersom ändringen av en molekyls rörelsemängd

$$2mv_\perp = \int F_i(t)dt \quad (24)$$

Om detta multipliceras med antalet molekyler $n(v_\perp)dv_\perp$ med en vinkelrät hastighetskomponent inom $(v_\perp, v_\perp + dv)$, som stöter mot ytan med arean A, under tiden τ, erhålls trycket från dessa molekyler. Eftersom dessa molekyler kommer från en rektangulär volym, $Av_\perp\tau$ är

$$n(v_\perp)dv_\perp = \frac{N}{V}Av_\perp\tau P(v_\perp)dv_\perp, \quad (25)$$

där N är antalet molekyler i behållaren och V hela behållarens volym. Trycket i gasen erhålls genom att integrera trycket från molekyler med $v_\perp$ mellan 0 och ∞

$$p = \int_0^\infty 2mv_\perp \frac{N}{V}v_\perp P(v_\perp)dv_\perp = \frac{Nk_B T}{V} \quad (26)$$

Om vi inför att allmänna gaskonstanten är $R_0 = N_A k_B$, så erhålls ideala gaslagen $pV = nR_0 T$

Ex 10 Om energierna som något system kan anta ges av $E_v = v\hbar\omega + E_0$, t.ex. en harmonisk oscillator, så är sannolikheten P_v att detta befinner sig i tillstånd v

$$P_v = \frac{\exp(-v\hbar\omega/k_BT)}{\sum_{v=0}^{\infty}\exp(-v\hbar\omega/k_BT)} \tag{27}$$

Summan i nämnaren är en geometrisk serie, $1 + q + q^2 + ... = 1/(1-q)$. Om man utnyttjar detta får man, att

$$P_v = \exp(-v\hbar\omega/k_BT)\,(1 - \exp(-\hbar\omega/k_BT)) \tag{28}$$

Dessutom kan man uttrycka medelvärdet (väntevärdet) för kvanttalet v på ett enkelt sätt [2]

$$\overline{v} = \sum_{v=0}^{\infty} vP_v = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_BT) - 1} \tag{29}$$

Medelvärdet av energin hos en harmonisk oscillator är $\overline{v}\hbar\omega + E_0$, vilket blir

$$\overline{E} = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_BT) - 1} + E_0 \tag{30}$$

För ett system med oberoende frihetsgrader $x_a, x_b, ...$ kan man, som nämnts tidigare, skriva energin som en summa,

$$E_{i,j,...} = (E_a)_i + (E_b)_j + ... \tag{31}$$

där index $i, j, ...$ anger kvanttillståndet för rörelsen i de olika koordinaterna $x_a, x_b, ...$ Boltzmanns fördelning (2) kan då skrivas som en produkt av Boltzmann fördelningar för varje frihetsgrad för sig

$$P_{i,j,...} = \left(\frac{e^{-(E_a)_i/k_BT}}{\sum_i e^{-(E_a)_i/k_BT}}\right)\left(\frac{e^{-(E_b)_j/k_BT}}{\sum_j e^{-(E_b)_j/k_BT}}\right).. \tag{32}$$

Ex 11 För ett antal molekyler i en monoatomär gas i en rektangulär låda, som uppfyller villkoren för att man skall kunna ignorera symmetrivillkoret, Se Ex 1.4, kan man utnyttja detta. Alltså, om vi betraktar två molekyler så är sannolikheten att molekyl 1 är i tillståndet med kvanttalen (n_x, n_y, n_z) och molekyl 2 i $(n_x\prime, n_y\prime, n_z\prime)$,

$$P = P_{n_x,n_y,n_z} P_{n_x\prime,n_y\prime,n_z\prime} \tag{33}$$

där P_{n_x,n_y,n_z} ges av ekvation (16)

Ex 12 Sannolikheten att en diatomär molekyl i en gas (i en rektangulär låda) befinner sig i ett visst vibrations tillstånd n, ett rotationstillstånd l och masscentrums translationsrörelse (n_x, n_y, n_z) ges av produkten

$$P = P_{n_x,n_y,n_z} P_n P_l \tag{34}$$

där P_{n_x,n_y,n_z} och P_n betecknar samma fördelningar som tidigare, medan P_l betecknar fördelningen på olika rotationstillstånd

$$P_l = \frac{(2l+1)\exp\left(-\hbar^2 l(l+1)/2Ik_BT\right)}{\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\exp\left(-\hbar^2 l(l+1)/2Ik_BT\right)} \tag{35}$$

I detta uttryck förekommer en faktor $2l+1$, eftersom för varje värde på l förekommer precis så många olika tillstånd med olika m_l värden.

[2] Serien $\sum nq^n = q/(1-q)^2$, vilket man kan få fram genom att derivera den geometriska serien.

Ex 13 Ett mycket intressant system av oberoende harmoniska oscillatorer utgör det elektromagnetiska fältet i ett hålrum (kavitet). Dessa oscillatorer är de olika stående elektromagnetiska vågorna som finns i hålrummet. Kvantiseringen, dvs att dessa oscillator enbart kan vara i tillstånd med ett heltal kvanta vardera med energin $h\nu$, ger upphov till fotoner. Antalet kvanta är lika med antalet fotoner. Eftersom en stående våg kan ses som fortskridande vågor som rör sig i motsatta riktningar motsvarar alltså dessa kvantiserade stående vågor fotoner som rör sig i alla riktningar.

Utgående från tidigare studie (Ex 10) av sannolikheten för olika antal oscillator kvanta i en oscillator kan vi beräkna olika kvantiteter för var och en av de elektromagnetiska fältets oscillationer. Den totala termiska energin hos det elektromagnetiska fältet fås genom att summera över alla de stående vågorna

$$\overline{E} = \sum_i \frac{h\nu_i}{\exp(h\nu_i/k_BT) - 1} \tag{36}$$

För alla hålrum gäller att antalet stående vågor med en frekvens mellan ν och $\nu + d\nu$ är (ungefär

$$2\frac{V}{c^3}4\pi\nu^2 d\nu \tag{37}$$

där en faktor två är inkluderad på grund av att fotonerna har två olika polariseringa Summeringen kan nu utryckas med en integra

$$\overline{E} = 2\int_0^\infty \frac{h\nu}{\exp(h\nu/k_BT) - 1}\frac{V}{c^3}4\pi\nu^2 d\nu \tag{38}$$

Denna integral kan inte lösas, men dess temperatur beroende blottläggs genom variabel bytet $x = h\nu/k_BT$

$$\overline{E} = 2(k_BT)^4\frac{4\pi V}{(hc)^3}\int_0^\infty \frac{x}{e^x - 1}x^2 dx \tag{39}$$

Vi ser alltså att den elektromagnetiska energin i hålrummet är proportionell mot T^4. Den effekt, som passerar ut genom ett hål i kavitetens vägg blir också proportionell mot T^4 vilket innebär att vi härlett Stefan- Boltzmanns lag. Plancks strålningslag uppkommer, om man beräknar hur många fotoner inom ett litet frekvens- eller våglängdsintervall, som kommer ut genom hålet

Ex 14 Den termiska energin, som finns i ett fast materials atomers vibrationsmoder, dvs *fononerna*, kan beräknas på nästan samma sätt som för fotonerna. De väsentliga skillnaderna är att ljushastigheten c skall ersättas med materialets ljudhastighet v, samt att vid höga frekvenser avviker antalet stående vågor väsentligen från uttrycket (37). Fysikern Debye skapade en modell för fononfrekvensernas fördelning i vilken antalet svängningsmoder ges av (37) upptill en frekvens ν_D medan det inte finns några moder med högre frekvenser. Dessutom skall ljusets två polariseringar bytas mot att fononernas tre olika varianter, två transversella och en longitudinell. Den termiska energin blir då

$$\overline{E} = 3(k_BT)^4\frac{4\pi V}{(hv)^3}\int_0^{h\nu_D/k_BT} \frac{x}{e^x - 1}x^2 dx \tag{40}$$

Då T är litet är energin proportionell mot T^4 vilket innebär att värmekapaciteten är proportionell mot T^3. Vid höga temperaturer blir däremot den termiska energin proportionell mot T, vilket ger att värmekapaciteten är konstant i enlighet med Petit-Dulongs lag, $C_V = 3nR_0$

1.7 System som kan utbyta partiklar

Det finns ett flertal situationer där man har ett system som består av delar som byter partiklar emellan varandra. Ett exempel på detta är att två olika metall föremål i kontakt med varandra. Elektroner kan då tänkas hoppa från den ena till den andra. Man kan därför också fråga sig hur elektronerna fördelas mellan metallbitarna vid jämvikt.

Antag att vi har ett system delat upp i en mindre del A, och en betydligt större del B som fungerar som en värme och partikel reservoar. Sannolikheten att A befinner sig i *ett* visst tillstånd j, i vilket A har energin E_j och N_j partiklar är

$$P(E_j, N_j) = \frac{\exp(-\alpha N_j - \beta E_j)}{\sum_j \exp(-\alpha N_j - \beta E_j)} \tag{41}$$

Vi kan använda detta, för att beräkna sannolikheten i ett system av fermioner, att ett visst enpartikeltillstånd är besatt av en av partiklarna. Vi väljer då att betrakta enpartikelnivå nummer a som del systemet (A). Systemet kan p.g.a. Pauliprincipen enbart anta två olika tillstånd, nivån är obesatt eller besatt. Systemets energi är då noll eller e_j, enpartikelnivåns energi. Sannolikheten att systemet är obesatt $N_j = 0$ eller besatt $N_j = 1$ ges a

$$P_j(N_j) = \frac{\exp(-\alpha N_j - \beta e_j N_j)}{1 + \exp(-\alpha - \beta e_j)} \tag{42}$$

Väntevärdet av antalet partiklar i nivån ä

$$\overline{N_j} = \sum_{N_j=0,1} N_j P_j(N_j) = P_j(1). \tag{43}$$

Om man sätter in uttrycket för $P_j(1)$, förenklar och ersätter $\beta = 1/k_B T$ och $\alpha = -\mu/k_B T$ erhåll

$$\overline{N_j} = \frac{1}{1 + \exp[(e_j - \mu)/k_b T]} \tag{44}$$

Denna funktion kallas *Fermi-Dirac* fördelningen, efter de två pionjärerna inom kvantfysiken Enrico Fermi och Paul Dirac. Den kommer till flitig användning då man beräknar temperaturens inverkan på elektronerna i atomer, molekyler och fasta ämnen. Den kemiska potentialen μ bestäms i princip av omgivningens 'vilja' att avge och uppta partiklar. I många fall kan man bestämma μ utgående från totala antalet partiklar som finns i nivåerna

Övningsuppgifter

1. Skissa hur energin i en oscillator varierar med omgivningens temperatur enligt ekvation (30)

2. a) För HCl molekyler i en gas vid rumstemperatur, beräkna kvoten mellan antalet molekyler som befinner sig i rotationstillståndet l=1 och l=5. För HCl molekyler gäller att $\hbar^2/I = 2.5\,10^{-3}$

   b) Beräkna sannolikheten att en HCl molekyl i gasen befinner sig i första exciterade vibrationstillståndet. Våglängden hos det infraröda ljuset som kommer från vibrationsövergångarna i HCl är ca. 3.5 μm

3. a) Hur stort är $(\overline{v^2})^{1/2}$ för syremolekyler i luft vid rumstemperatur?

   b) Vilket värde på $\mathbf{v}$ är sannolikast?

   c) Vilket värde på $v = |\mathbf{v}|$ är sannolikast? (Ledning: Transformera till polära koordinater i hastighetsrummet, $dv_x dv_y dv_z \to 4\pi v^2 dv$).

4. Visa att formel (40) medför att $\overline{E}$ är proportionell mot temperaturen vid höga temperaturer $T \gg h\nu_D/k_B$

5. Skissa Fermi-Dirac fördelningen N_j vs e_j för två olika temperaturer, en hög och en låg.