

Statistička fizika i termodinamika

D. K. Sunko
Fizički Odsjek
Prirodoslovno-matematički fakultet
p.p. 332
HR-10002 Zagreb

27. listopada 2016.

Sažetak

Ovo su bilješke autorovih predavanja iz kolegija Statistička fizika, na trećoj godini inženjerskog smjera studija fizike. Nisu stručno recenzirane. Daju se na uvid studentima kao podsjetnik, što treba pripremiti za ispit.

Osnovni udžbenik je Kittelov [1]. Uz to ide Kubova zbirka zadataka [2]. U pripremanju predavanja sam se služio i drugim izvorima, koji se citiraju na odgovarajućim mjestima u tekstu [3]–[11]. Knjige među njima vjerojatno ne bi bile korisne početnicima, osim Stowea [3], koji prošireno prati Kittela.

Sva prava pridržana.

Literatura

- [1] C. Kittel, *Elementary Statistical Physics*, Wiley, New York 1958.
- [2] R. Kubo, *Statistical mechanics, an advanced course with problems and solutions*, North-Holland 1965.
- [3] K. Stowe, *An Introduction to Thermodynamics and Statistical Mechanics*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge and New York, 2007.
- [4] G. Cook and R.H. Dickerson, *Am. J. Phys.* **63** (1995) 737–42.
- [5] D.K. Sunko, *Eur. J. Phys.* **21** (2000) 353–358.
- [6] J. Borrmann, P. Harting, O. Mulken and E.R. Hilf, *Phys. Rev.* **A60** (1999) 1519–22.
- [7] R. Balian, *From Microphysics to Macrophysics, Vols. I–II*, Springer, Berlin 1982.
- [8] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, Oxford 1954.
- [9] K. Huang, *Statistical Mechanics*, Wiley, New York 1963.
- [10] D.C. Mattis, *The Theory of Magnetism*, Harper and Row, New York 1965.
- [11] C. Itzykson and J.-M. Drouffe, *Statistical Field Theory, Vol. I*, Cambridge University Press, Cambridge 1989.

Sadržaj

1	Termodinamika kao autonomna disciplina	7
1.1	Uvod. Osnovni pojmovi.	7
1.2	Prvi zakon termodinamike. Strojevi.	9
1.3	Drugi zakon termodinamike. Reverzibilnost i entropija.	10
1.3.1	Opisni izričaj drugog zakona.	10
1.3.2	Entropija.	11
1.3.3	Reverzibilnost. Definicija učinkovitosti reverzibilnog stroja.	12
1.3.4	Temperatura. Izraz za učinkovitost stroja.	13
1.3.5	Formalni izričaj drugog zakona: Clausiusov teorem.	14
1.4	Termodinamički potencijali	15
1.4.1	Entalpija	16
1.4.2	Slobodne energije	17
1.4.3	Entropija i Massieuove funkcije	19
1.5	Praktični računi	19
2	Uvod u statističku fiziku	22
2.1	Osnovna razmatranja	22
2.1.1	Nasumični model izjednačavanja koncentracija	22
2.1.2	Kinetički model izjednačavanja koncentracija	25
2.1.3	Pojava termalizacijske skale	26
2.2	Ansambli: univerzalni nasumični model	27
2.2.1	Stacionarnost i Liouvilleov teorem	28
2.2.2	Statistička nezavisnost i aditivne invarijante	29
2.2.3	Mikrokanonski ansambl i entropija	30
2.2.4	Entropija kuglica u kutijama	32
2.3	Veza s termodinamikom	33
2.3.1	Uvjeti ravnoteže složenog sistema	33
2.3.2	Termodinamička interpretacija	36

3	Kanonski i velekanonski ansambl	37
3.1	Kanonski ansambl	37
3.1.1	Mali podsistem velikog mikrokanonskog sistema	37
3.1.2	Najvjerojatnija raspodjela za zadanu prosječnu energiju	38
3.1.3	Normalizacija kanonske raspodjele	39
3.1.4	Entropija i toplina	40
3.2	Velekanonski ansambl	42
3.2.1	Mali podsistem velikog mikrokanonskog sistema	42
3.2.2	Normalizacija velekanonske raspodjele	43
3.3	Sume po stanjima kao funkcije izvodnice	43
3.3.1	Primjer	44
3.3.2	Pojava Legendreovih transformacija	45
3.4	Klasični idealni plin	46
3.4.1	Mikrokanonski račun. Gibbsov paradoks.	46
3.4.2	Kanonski račun. Toplinski kapacitet.	49
3.4.3	Velekanonski račun. Fluktuacija broja.	50
3.5	Maxwellova raspodjela	51
3.5.1	Raspodjela brzina u tekućini	52
3.6	Ekviparticija energije	53
4	Kvantna statistička fizika	54
4.1	Osnovna razmatranja	54
4.1.1	Simetrija valnih funkcija	54
4.1.2	Volumen faznog prostora	55
4.1.3	Entropija kvantnog sustava	55
4.1.4	Funkcije izvodnice za čestice bez međudjelovanja	57
4.2	Idealni fermionski plin	59
4.2.1	Velekanonski potencijal i broj čestica	59
4.2.2	Veza s kanonskim funkcijama. Fermijeve energije.	59
4.2.3	Gustoća nivoa	61
4.2.4	Praktično određivanje Fermijeve energije	63
4.2.5	Entropija i toplinski kapacitet	64
4.2.6	Fermijeve energije na konačnoj temperaturi	66
4.3	Idealni bozonski plin	69
4.3.1	Velekanonski potencijal i broj čestica	69
4.3.2	Vjerojatnost zaposjednuća i klasična granica	69
4.3.3	Bose-Einsteinova kondenzacija	70
4.3.4	Kemijski potencijal i broj kondenziranih čestica	71

4.3.5	Planckova raspodjela i Stefan-Boltzmannov zakon	73
4.3.6	Einsteinova interpretacija Planckove formule	74
4.4	Neraspoznatljive čestice zadanog broja	75
4.4.1	Stanja u oscilatorskom potencijalu	75
4.4.2	Praktični računi u konačnom sistemu [6]	77
5	Primjeri i modeli	79
5.1	Barometrijska formula	79
5.2	Kemijske reakcije	80
5.3	Dvoatomne molekule	82
5.4	Magnetska polja	85
5.5	Paramagnetizam	86
5.5.1	Jednadžbe stanja i Brillouinove krivulje	87
5.5.2	Toplinski kapacitet i klasična granica	89
5.5.3	Susceptibilnost i entropija	90
5.6	Toplinski kapacitet kristala	92
5.6.1	Einsteinov model	92
5.6.2	Debyeov model	93
5.6.3	Komentar	95
5.7	Van der Waalsov model ukapljivanja plina [9]	96
5.7.1	Jednadžba stanja.	96
5.7.2	Formalna analiza i zakon odgovarajućih stanja	97
5.7.3	Fizikalna analiza. Maxwelllova konstrukcija.	98
5.8	Makroskopska analiza stabilnosti [7]	100
5.8.1	Termostatirani sistem	100
5.8.2	Entropija homogenog sistema	101
5.8.3	Ekstenzivnost i Gibbs-Duhemova relacija	102
5.8.4	Le Chatelierov princip	103
5.9	Feromagnetizam [10]	104
5.9.1	Weissovo fenomenološki model	104
5.9.2	Mikroskopski modeli	106
6	Fluktuacije i neravnotežni procesi	110
6.1	Brownovo gibanje [11]	110
6.1.1	Jednodimenzionalni nasumični šetač	110
6.1.2	Kontinualna granica	111
6.1.3	Šetač u više dimenzija	112
6.1.4	Masivni šetač	113

6.1.5	Gibanje Brownove čestice	114
6.2	Termodinamičke fluktuacije	116
6.2.1	Razlika Brownovih i termodinamičkih fluktuacija	116
6.2.2	Fluktuacije u ravnoteži	117
6.2.3	Fluktuacije izvan ravnoteže	118
6.2.4	Fluktuacije i stabilnost	119
6.3	Wiener-Khintchineov teorem	120
6.3.1	Izvod teorema	120
6.3.2	Primjeri	121
6.4	Nyquistov teorem	122
6.4.1	Makroskopski izvod teorema	122
6.4.2	Usporedba s Einsteinovom relacijom	123
6.4.3	Izlazni šum i poopćeni Nyquistov teorem	123
6.4.4	Galvanometarske fluktuacije	125
6.4.5	Granice točnosti mjerenja	125
6.5	Povratak u ravnotežu kao ireverzibilni proces	126
6.5.1	Mehanička analogija	127
6.5.2	Susceptibilnosti i korelacije izvan ravnoteže	127
6.6	Vremenska evolucija fluktuacije i Onsagerove relacije	128
6.6.1	Primjer: termoelektrični efekt	130

Popis slika

2.1	Binomna raspodjela u relativnoj skali	23
4.1	Ovisnosti $\langle N \rangle (\mu)$ za petnaest nivoa	60
4.2	Ovisnosti $\langle N \rangle (\mu)$ za 140 nivoa	60
5.1	Toplinski kapaciteti raznih dvoatomnih plinova	84
5.2	Brillouinove krivulje u usporedbi s mjerenjima	88
5.3	Paramagnetski toplinski kapacitet	90
5.4	Toplinski kapaciteti nekih metala i ionskih kristala	95
5.5	Toplinski kapacitet Debyeovog i Einsteinovog modela	96
5.6	Izoterme van der Waalsovog modela	97
5.7	Maxwellova konstrukcija	99
5.8	Rješavanje jednadžbe srednjeg polja	105
5.9	Itinerantni feromagnetizam	109
6.1	Usporedba vremenskih fluktuacija Brownovog šetača i onih unutar ansambla	116

Popis tablica

2.1	Vjerojatnosti razdioba kuglica u kutijama	23
3.1	Korespondencija mikrokanonskih, kanonskih i velekanonskih suma po stanjima sa odgovarajućim termodinamičkim veličinama	44
5.1	Debyeve temperature	96

Poglavlje 1

Termodinamika kao autonomna disciplina

1.1 Uvod. Osnovni pojmovi.

Termodinamika je grana fizike, koja se bavi opisivanjem makroskopskih toplinskih pojava. Osnovno je opažanje termodinamike, da toplina prelazi s toplijeg tijela na hladnije. Ili, ako se dva tijela dodiruju, uvijek će doći trenutak, kad će ona biti jednake temperature. Dok se čeka, govorimo o neravnotežnoj termodinamici; kad se dočekalo, da se svi makroskopski procesi prestanu mijenjati u vremenu, kažemo da su tijela u termodinamičkoj ravnoteži. Tu situaciju proučava termodinamika u užem smislu (bolji bi izraz bio ‘termostatika’, samo tako nitko ne govori). Termodinamička ravnoteža ima zanimljivo svojstvo ekvivalencije, koje se ponekad navodi kao ‘nulti zakon termodinamike’: ako su dva tijela u termodinamičkoj ravnoteži sa trećim, onda su i međusobno u termodinamičkoj ravnoteži. Ovo zvuči trivijalno, no izražava nešto vrlo dalekosežno: svako tijelo može služiti kao termometar, i svi će se termometri slagati, koje je tijelo od dva toplije!

Koliko treba čekati na izjednačenje temperature, to ovisi o materijalu: kraće za metale, duže za keramike; kraće kad su tijela manja, a duže kad su veća. Ovo vodi na pojmove ‘termičke vodljivosti’ i ‘toplinskog kapaciteta’, na kojima se sad nećemo zadržavati. Bitno je uočiti, da termodinamika nema tumačenja, zašto su toplinski kapacitet po jedinici mase, ili termička vodljivost, različiti kod raznih materijala. U tom se smislu katkad kaže, da je termodinamika ‘fenomenološka’ disciplina: ona će karakterizirati svojstva materijala sa nekoliko brojeva ‘iz tablice’, ali se neće pitati, zašto su ti brojevi baš toliki. Da bi se to razumjelo, treba nešto

znati o građi tvari, a to nije predmet termodinamike.

Drugi, dublji smisao tvrdnje da je termodinamika fenomenološka, jest da se, osim numeričkih vrijednosti ulaznih parametara, i sama opažanja, na kojima se ona zasniva, mogu objasniti pozivanjem na činjenicu, da se makroskopski predmeti sastoje od velikog broja sitnih čestica, među kojima djeluju sile. Ovih objašnjenja ima dvije vrste. Jedna daje *kinetička teorija*, koju je osnovao Ludwig Boltzmann, i koja nastoji doista mehanički objasniti, kako uopće dolazi do toplinskih pojava, promatranjem vremenske evolucije mnoštva čestica. Druga je njihov osnivač Willard Gibbs nazvao ‘racionalni modeli termodinamike’, a danas se ona zovu *statistička fizika*. Polazeći od zrnate građe tvari, ona reproducira termodinamičke zakone pomoću matematičke konstrukcije, koja se zove ‘ansambl’. Opravdanost toga pristupa moguće je opet tražiti u kinetičkoj teoriji.

Nema, međutim, nikakve *logičke* potrebe za takvim objašnjenjima. (Racionalnost i logika nisu ista stvar.) Ona daju *sadržaj* termodinamičkih pojmova: pritisak je, na primjer, ukupni učinak sitnih udara mnogih čestica. No pritisak je i iskustvena činjenica, kao i druge toplinske pojave, te ih je moguće uzeti kao temeljne, isto kao zakone loma svjetlosti. U tom smislu, termodinamika je opis neposrednog iskustva, pa je kao takva, logički gledano, pretpostavljena sadržajnim objašnjenjima: ona se očito ne smiju kositi s iskustvom! Da bi bila fizikalna, ta objašnjenja moraju označiti granice primjenjivosti termodinamike; tako, kinetička teorija tumači, zašto termodinamika ne može opisivati ‘prebrze’ pojave.

Shvaćena autonomno, termodinamika ima fundamentalni pojmovni aparat, zasnovan na iskustvu, te vlastiti matematički formalizam. U tom smislu termodinamički pojmovi govore nešto temeljno o svijetu, kakav jest, a ne služe samo u praktične svrhe, kad nije potrebno dublje razumijevanje. Osnovni je takav pojam *termodinamička granica*, koji odražava opažanje, da kakvoća tvari u većini slučajeva ne ovisi o obliku i količini: kažemo da je nakupina tvari u termodinamičkoj granici, kad dvostruko, deseterostruko, stostruko veća količina iste tvari, bez obzira na oblik, nema različita svojstva od ishodišne. Zvijezde, po tome, nemaju termodinamičku granicu: višestruko masivnija zvijezda, istog sastava kao Sunce, neće imati ista svojstva. Također, tanki sloj neke tvari, naparen na podlogu, može biti u termodinamičkoj granici u dvije dimenzije (sloj veće površine ima ista svojstva), ali ne i u trećoj (deblji sloj ima drugačija svojstva). Ove iznimke pokazuju, da termodinamička granica nije filozofski, nego fizikalni pojam. Svojestvo neke tvari, da može imati termodinamičku granicu, zove se *ekstenzivnost*.

Termodinamika ograničava svoja promatranja na nakupine tvari u termodinamičkoj granici. Takva se nakupina neodređeno zove ‘sistem’, a ono što nije ‘sistem’, to je ‘okolina’. Bitna je odrednica sistema, da ga se može promatrati na neki

način izdvojeno iz okoline; to podrazumijeva da su interakcije sistema s okolinom *slabe i nasumične*; preciziranje ovog iskaza opet zahtijeva kinetičku teoriju. Uz postojanje sistema vezan je pojam ‘termodinamičkog parametra’. Pokazuje se naime, da je sisteme moguće opisati malim brojem ‘makroskopskih’ parametara, tj. takvih, koju se mogu izmjeriti uređajima, koji nisu osjetljivi na prostorne i vremenske skale, bitno različite od onih, na kojima se proteže sam sistem. Takvi su parametri pritisak, volumen, temperatura, magnetsko polje, magnetizacija, i još mnogi slični. Na primjer, tvrdnja ‘voda vrije na 100° C’ ne ovisi ni o čemu, nego o pritisku. Dakle, ako želim da netko vidi vodu kako vrije, trebam mu javiti samo dva broja, i on će ponoviti moje opažanje, makar ni on ni ja ne razumjeli, što se pri tome događa!

Kad imamo sistem, opisan parametrima, dolazimo do idućeg temeljnog opažanja, na kojem se zasniva matematički aparat termodinamike: termodinamički parametri nisu međusobno nezavisni. Konkretno, kad su potrebni samo pritisak, volumen i temperatura, bilo koje dvije veličine određuju treću; matematički se to, u ovom najjednostavnijem slučaju, piše

$$f(p, V, T) = 0, \quad (1.1)$$

i to se zove *jednadžba stanja*. Funkcija f se u termodinamici uzima kao zadana, te se dobiva bilo mjerenjima, bilo umovanjem izvan termodinamike. No bez obzira na konkretnu njenu realizaciju, sama činjenica da takva funkcija postoji, i još k tome po dijelovima glatka, uspostavlja teoriju funkcija više varijabli, kao matematički aparat termodinamike. Pomoću njega se iz (1.1) mogu dobiti empirički provjerljive posljedice, a da se ništa više ne pretpostavi o f , osim glatkosti. To pokazuje, da termodinamika ima vlastitu moć predviđanja, pa je i po tome samostalna disciplina.

Jednadžba (1.1) omogućuje zamišljanje sistema, kao plohe u trodimenzionalnom prostoru, razapetom osima pritiska, volumena i temperature. Najčešći je grafički prikaz jednadžbe stanja, da se u ravnini razapetoj dvama parametrima, crtaju linije konstantnog trećeg, tj. ‘izohipse’ plohe f ; to se zove ‘fazni dijagram’. Tamo gdje mala promjena jednog od parametara dovodi do male promjene ostalih, govorimo o *fazi* sistema: ploha je glatka. Tamo gdje promjena jednog parametra skokovito mijenja ostale (ili njihove derivacije), govorimo o *faznom prijelazu*: ploha se lomi ili prekida. Ako neki parametar može imati više vrijednosti, uz fiksne ostale, f neće biti jednoznačna; ta se pojava zove *histereza*. (Strogo govoreći, histereza se ne može opisati jednadžbom stanja, jer sistem u području histereze nije u termodinamičkoj ravnoteži. Fizikalno, sistem evoluirá prema ravnotežnom

stanju, ali vrlo sporo, tako da bi do uspostavljanja jednoznačnosti svih parametara trebalo čekati puno dulje od trajanja pokusa. Ovakva se stanja zovu *metastabilna*. Neka od njih traju nekoliko dana, neka stotinama godina.)

Temeljno je opažanje, da postoje fizikalne veličine, koje su uvijek iste, kad se sistem nalazi u danoj točki faznog dijagrama. Takve se veličine zovu ‘varijable stanja’. One su, dakle, jednoznačne funkcije istog prostora parametara, koji određuje jednadžbu stanja. Očito su pritisak, temperatura i volumen takve; no fizikalno je osnovna među njima ukupna *energija*, pohranjena u sistemu. (U termodinamici se ona naziva ‘unutarnja energija’, da bi se razlikovala od drugih varijabli stanja, dimenzije energije, koje je često zgodno uvesti.) Budući da je varijabla stanja jednoznačna funkcija termodinamičkih parametara, njezina vrijednost u nekoj točki ne ovisi o putu, kojim se došlo u tu točku, pa je, posebno, njezina ukupna promjena duž zatvorenog puta nula:

$$\oint dA = 0, \quad (1.2)$$

ako je A varijabla stanja, a integral ide po bilo kojem zatvorenom putu u faznom dijagramu. Ovo se drugačije kaže, da ako je A varijabla stanja, onda je dA potpun diferencijal, i obrnuto.

1.2 Prvi zakon termodinamike. Strojevi.

Klasična je zadaća termodinamike, opisati sistem u termodinamičkoj ravnoteži, to jest takav, u kojem se varijable stanja ne mijenjaju s vremenom. Uvjeti ove ravnoteže traže se na način, koji je vrlo sličan onome, što se u mehanici zove ‘princip virtualnog rada’. Naime, napiše se izraz, koji opisuje infinitezimalnu promjenu energije, kad se isto tako infinitezimalno promijeni djelovanje okoline na sistem.

U mehaničkom slučaju, možemo zamisliti uteg koji svojom težinom pritišće oprugu, postavljenu vertikalno; ako se duljina opruge promijeni za Δl , energija sistema se promijeni za izvršeni rad,

$$\Delta U = \Delta W = mg\Delta l + k(l - l_0)\Delta l, \quad (1.3)$$

gdje je l_0 duljina opruge bez opterećenja. Uvjet ravnoteže je da se energija ne mijenja, iz čega se dobiva deformacija opruge:

$$l - l_0 = -mg/k, \quad (1.4)$$

koja je, dakako, negativna (opruga se stlači).

Analogan termodinamički sistem ima umjesto opruge plin u cilindru, kojeg tlači uteg na klip; ako se pri stalnoj temperaturi malo promijeni volumen plina, izvršeni rad je

$$\Delta W = mg\Delta l - p\Delta V = mg\Delta l - pA\Delta l, \quad (1.5)$$

odakle je ravnotežni pritisak

$$p = mg/A, \quad (1.6)$$

to jest sila teže utega, podijeljena površinom klipa.

Umjesto mehaničkog rada opruge, pojavio se termodinamički opis rada plina; ovaj je opis fenomenološki utoliko, što se zasniva na neposrednom iskustvu (pokusima). Pri tome je bitno, da termodinamički opis rada ovisi o prirodi sistema: može biti $-p\Delta V$ za rad pri promjeni volumena, ali i $\mu\Delta N$ za rad pri promjeni broja čestica, npr. kod kemijskih reakcija, pa $M\Delta H$ za promjenu magnetskog polja pri danoj magnetizaciji, i tako dalje. Svi su ovi termodinamički izrazi analogni mehaničkom $F\Delta x$, sili koja djeluje duž puta. Parovi varijabli koje se u njima pojavljuju zovu se međusobno konjugirani; jedna je od njih uvijek *intenzivna*, tj. ne mijenja se s povećanjem sistema, kao pritisak, dok je druga *ekstenzivna*, pa se udvostruči, kad se volumen udvostruči, kao volumen sam, ili broj čestica, ili magnetizacija.

Ostavimo sada uteg po strani, i promotrimo plin sam. Osnovno je pitanje: da li je gornji izraz $\Delta W = -p\Delta V$, za rad plina, odgovara promjeni unutarnje energije, kao u slučaju opruge? Odnosno, preciznije, može li se promjena unutarnje energije sistema izraziti isključivo pomoću mehaničkih makroskopskih varijabli, koje opisuju rad? Odgovor je načelno *negativan*: termodinamički sistemi, za razliku od mehaničkih, mogu mijenjati svoju energiju i bez vidljivog vršenja rada: općenito $\Delta U \neq \Delta W$. Potpuni izraz je

$$\Delta U = \Delta W + \Delta Q, \quad (1.7)$$

što bilježi iskustvenu činjenicu, da energetska ravnoteža termodinamičkih sustava sadrži i jedan doprinos ΔQ , koji nije vidljivo mehanički ili kemijski, i koji se naziva toplina. Kad se tome doda tvrdnja, da je unutarnja energija varijabla stanja, dobije se *prvi zakon termodinamike*:

$$dU = \delta W + \delta Q, \quad (1.8)$$

gdje je pažljivo označeno, da rad i toplina nisu varijable stanja, odnosno pripadni diferencijali nisu potpuni. Fizikalno, mogući su ciklički procesi, koji ukupno vrše

rad, odnosno otpuštaju toplinu:

$$\oint \delta W \neq 0, \oint \delta Q \neq 0; \quad (1.9)$$

no kako unutarnja energija jest varijabla stanja, očito je da rad, izvršen na zatvorenom putu, mora negdje potrošiti toplinu, i obrnuto, toplina se na takvom putu otpušta radom. Sistem, koji mijenja svoja stanja duž zatvorenog puta u faznom dijagramu, i pri tome vrši rad, te dobiva toplinu iz spremnika na jednoj temperaturi, a predaje je spremniku na drugoj temperaturi, zove se *stroj*. Katkad se kaže ‘toplinski stroj’, no iz upravo rečenog ispada, da je to pleonazam: svi su strojevi toplinski! Pridjev ‘toplinski’ ima smisla, kad se želi naglasiti da su toplinski spremnici, neophodni za ciklički proces, dio konstrukcije samog stroja, za razliku od ‘mehaničkih’ strojeva, npr. vodenice, gdje se ne pita kako je voda, koja je pokreće, dobila visinsku razliku.

1.3 Drugi zakon termodinamike. Reverzibilnost i entropija.

1.3.1 Opisni izričaj drugog zakona.

Za razliku od termodinamičkog opisa rada, koji ovisi o sistemu, termodinamički opis topline je *univerzalan*. Drugim riječima, toplina ne ovisi o konkretnoj izvedbi strojeva. Može se reći, da je toplina ‘zaboravila kako je nastala’. Istim rječnikom, rad se ‘sjeća’: komprimirani cilindar ima mogućnost opet ekspanirati, što se može postići nekom promjenom makroskopskih parametara, recimo uklanjanjem utega koji pritišće klip. No nikakvom promjenom makroskopskih uvjeta nećemo postići da se toplina, koja je kontaktom prešla s toplijeg tijela na hladnije, istim putem vrati natrag, i ponovno uspostavi razliku temperatura. Da bi se to dogodilo, treba između njih staviti stroj, koji radi: zato hladnjaci troše struju.

Ilustracije radi, zamislimo dvije potpuno jednake zatvorene posude, recimo oblika kocke, od kojih je jedna puna vode, a druga prazna. Spojene su ravnom cijevi, tako da je puna iznad prazne. Voda će mlazom isticati u praznu, te ako sad na kraj cijevi, na ‘stropu’ donje posude, stavimo (naopako) vrtnu prskalicu, ona će se okretati: dobili smo rad. Kad sva voda isteče, i napuni se donja posuda, sve će stati: organizirano gibanje, posebno zakretni moment prskalice, izgubljeno je trenjem. Okrenimo posude: sad je prskalice na ‘podu’ gornje, pune posude, voda ulazi u sapnice, i opet puni donju. Hoće li se prskalice okretati? Neće!

Netko, tko razmišlja mehanički, jednostavno bi okrenuo smjer mlaza, i zaključio da će se prskalice okretati i u drugom slučaju: mlaz koji ulazi, jednako daje impuls krakovima, kad skreće duž njih, kao i mlaz koji izlazi. Prskalice bi se trebale okretati, i to u istom smjeru. No greška je u tome, što u drugom slučaju nitko ne uštrcava organizirani mlaz vode u sapnice, koji bi bio vremenski okrenut mlaz iz prvog slučaja. Naprotiv, u sapnice *nasumično* ulaze molekule vode, i sudaraju se sa njihovim stijenkama pod svim kutevima; svaki impuls, koji se time prenosi na krakove prskalice, poništava se suprotnim impulsom, koji nastaje drugdje; ukupni efekt je nula. Nasumično gibanje molekula ne može se spontano organizirati u vrtnju prskalice!

Dvije su klasične formulacije drugog zakona termodinamike. *Kelvinova* je bliska gornjem primjeru: nije moguća promjena stanja sistema, čiji bi *jedini* učinak bio, određenu količinu topline u potpunosti pretvoriti u rad. *Clausiusova* je formulacija ista tvrdnja, s kojim je započet ovaj odjeljak: nije moguća promjena stanja sistema, čiji bi *jedini* učinak bio, da se neka količina topline prenese sa hladnijeg na topliji spremnik.

Ove su formulacije, dakako, fenomenološke. One bilježe određeno iskustvo s toplinom, onim članom energetske ravnoteže koji se ne može izraziti radom: toplina kao da ‘ide samo u jednom smjeru’, kaže Clausius; ona je na neki način ‘izgubljena za rad’, kaže Kelvin. Pokušaj da se to razumije urodio je kinetičkom teorijom, koja se zasniva na ‘molekularnoj hipotezi’, tj. zrnatoj strukturi materije. Bit je tog razumijevanja ilustrirana gornjom pričom s prskalicom: toplina je onaj dio promjene unutarnje energije, koji je pohranjen u nasumičnom mikroskopskom gibanju molekula, pa ne može spontano prelaziti u rad, koji predstavlja organizirano makroskopsko gibanje.

Ovo ne znači da toplina uopće ne može prelaziti u rad; bitna je riječ ‘jedini’, u obje formulacije. Paperje iznad vruće ploče štednjaka će treperiti u uzlaznoj struji zraka: toplina ploče se pretvara u rad. No ne u potpunosti, jer se pri tome grije i okolna prostorija; tako da to nije jedini učinak. Pri izotermnoj ekspanziji plina, određena količina topline se u potpunosti pretvara u rad; no to nije jedini učinak, jer se volumen plina povećao.

1.3.2 Entropija.

Prije nego se matematički formulira termodinamički opis topline, a zatim i drugi zakon termodinamike, treba uvesti još neke pojmove. Promotrimo izraz

$$\delta W = -pdV, \quad (1.10)$$

koji opisuje rad pri maloj promjeni volumena. Desno je potpuni diferencijal dV , koji odražava činjenicu da je volumen varijabla stanja; rad, međutim, to nije, pa diferencijal δW nije potpun. Očit je način, da ga učinimo potpunim, podijeliti ga s $-p$, negativnom vrijednošću pritiska; tada je $-\delta W/p$ potpuni diferencijal, upravo dV . U teoriji funkcija više varijabli, ovakav se način dobivanja potpunih diferencijala iz nepotpunih naziva množenjem sa ‘integrativnim faktorima’: kažemo da je $-1/p$ integrativni faktor rada, kojim se dobiva varijabla stanja, volumen. Primijetimo, da je on intenzivna varijabla, a volumen, kao i rad, ekstenzivna.

Sad se pitamo, možemo li istu igru igrati s toplinom, i to tako, da dobijemo univerzalni opis diferencijala δQ . Znamo samo jednu univerzalnu termodinamičku varijablu stanja, onu koju sugerira nulti zakon termodinamike: to je temperatura, koja je uvijek jednaka kod dva tijela u termodinamičkoj ravnoteži. Prijedlog je dakle, da je

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.11)$$

potpuni diferencijal neke varijable stanja S , koja bi trebala biti konjugirana temperaturi, i ekstenzivna kao toplina (jer je temperatura intenzivna). Ovdje bi se netko mogao zabrinuti, što ako se upotrijebi drugo tijelo kao termometar, koje daje neku skalu temperature $\tau \neq T$? Jedino je zapravo važno, da $\tau(T)$ bude invertibilna, tj. bijekcija. To upravo garantira nulti zakon: svi se termometri slažu u poretku tijela po temperaturi! No ako želimo da pojam temperature bude nezavisan o termometru, onda je jednadžba (1.11) upravo apstraktna definicija temperature: to je ona varijabla, koja je integrativni faktor topline. Tako definirana skala temperature zove se termodinamička temperatura.

Zanimljivo je, da se jedna srodna tvrdnja već može dokazati, pozivanjem na drugi zakon termodinamike. Time ona postaje njegov matematički izričaj, koji se zove *Clausiusov teorem*, i glasi: pri svakom je cikličkom procesu

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (1.12)$$

U slučaju, kad vrijedi jednakost, očito je dS iz (1.11) potpuni diferencijal; pripadna varijabla S će se zvati *entropija*. Da bi ona bila varijabla stanja, samo će se još trebati uvjeriti, da za ravnotežna stanja, tj. točke na plohi f iz (1.1), doista vrijedi jednakost u izrazu (1.12). No pođimo redom.

1.3.3 Reverzibilnost. Definicija učinkovitosti reverzibilnog stroja.

Promjena stanja sistema u ravnoteži postiže se mijenjanjem vanjskih parametara. Tu je promjenu moguće opisati kao putanju u prostoru parametara. Nakon što se sistem našao u ravnoteži u novom stanju, neka se vanjski parametri ponovno promijene, točno obrnutim redoslijedom, dok se ne vrate na početne vrijednosti. Ako sistem pri tome opiše točno istu putanju u prostoru parametara, samo u suprotnom smjeru, takva se putanja, odnosno promjena stanja, zove *reverzibilnom*. Stroj čija je zatvorena putanja reverzibilna nazivamo reverzibilnim ili *Carnotovim* strojem.

Svaki će stroj, koji obavi rad $\Delta W < 0$ u toku jednog ciklusa, to učiniti na račun topline u spremnicima, jer ukupna promjena energije mora biti nula:

$$\Delta U = 0 = \Delta W + \Delta Q = \Delta W + Q_{>} - Q_{<}, \quad (1.13)$$

gdje po pretpostavci imamo samo dva spremnika. Ovdje je $Q_{>} > Q_{<}$, dakle sistem je apsorbirao toplinu $Q_{>}$ iz toplijeg spremnika, i predao manju količinu topline $Q_{<}$ hladnijem. Za svaki stroj mora biti $Q_{<} > 0$, inače bi sistem apsorbirao toplinu od oba spremnika, a izvršeni rad bi se mogao predati onome na višoj temperaturi kao toplina; time bi jedini učinak bio prijenos topline sa hladnijeg na topliji spremnik, a to se protivi drugom zakonu termodinamike. Učinkovitost ili efikasnost stroja se definira kao omjer

$$\eta = \frac{|\Delta W|}{Q_{>}} = \frac{Q_{>} - Q_{<}}{Q_{>}} = 1 - \frac{Q_{<}}{Q_{>}}, \quad (1.14)$$

jer se pitamo, koliko smo uspjeli dobiti rada od potrošene topline $Q_{>}$.

Posebno vrijedi za reverzibilni stroj, da niti jedan stroj ne može biti učinkovitiji od njega (pa ni drugi reverzibilni stroj, iz čega slijedi da je učinkovitost svih reverzibilnih strojeva jednaka, i ne ovisi o konstrukciji). To se lako vidi: ako bi neki stroj X bio učinkovitiji od reverzibilnoga R, onda bismo R mogli 'vrtiti natriške' da toplijem spremniku vratimo toplinu koju mu je uzeo X dok je radio, a pri tome bismo morali hladnijem spremniku uzeti više topline nego mu je uzeo X (jer je R manje efikasan). Ukupno proizlazi, da je rad stroja X, umanjen za rad R-a pri vraćanju, nastao samo uzimanjem topline iz hladnijeg spremnika, a to se opet protivi drugom zakonu. (Rad koji utroši R na vraćanje topline mora biti manji od onog kojeg je dao X, upravo jer R uzima više topline od X-a hladnom spremniku, da bi toplom mogao vratiti jednako kao X.) Dakle učinkovitost reverzibilnog stroja ne ovisi o njegovoj konstrukciji, pa može ovisiti jedino o temperaturama spremnika: $Q_{<}/Q_{>} = g(T_{<}, T_{>})$, sa nekom za sada nepoznatom funkcijom g .

Učinkovitost hladnjaka. Stroj koji se vrti natraške ima $\Delta W > 0$, tj. on apsorбира toplinu $Q_<$ iz hladnijeg spremnika, dodaje svoj rad, te neku veću količinu $Q_>$ predaje toplijem. Njegova se učinkovitost definira kao omjer količine topline koju se uspjelo ukloniti, i rada koji se pri tom obavio:

$$\frac{Q_<}{|W|} = \frac{Q_<}{Q_> - Q_<} = \frac{Q_</Q_>}{1 - Q_</Q_>} = \frac{1 - \eta}{\eta}, \quad (1.15)$$

gdje se posljednji izraz odnosi na stroj, koji bi vršio rad prenoseći iste količine topline u suprotnom smjeru. Očito, kad je učinkovitost stroja najmanja, ona ekvivalentnog hladnjaka postaje neizmjenjiva. Ovaj čudnovat rezultat potječe od toga, što tražimo da rada bude što manje, a to je lako postići! No kad u idućem odjeljku stvarno izračunamo tu učinkovitost, i to kod reverzibilnog stroja, vidjet ćemo, da se s malo rada ne dobiva puno. Usput, očito je, da *manje* učinkovit stroj mora uzeti *više* topline od hladnog spremnika, kad se vrti natraške: dakle je bolji kao hladnjak!

Učinkovitost dizalice topline. Ako ugradimo hladnjak u zid tako, da mu hladni dio gleda van, a topli je u sobi, možemo se grijati; učinkovitost se računa drugačije nego kod hladnjaka, jer je sad zanimljivo, koliko je soba dobila topline, a ne koliko je ulica izgubila:

$$\frac{Q_>}{|W|} = \frac{Q_>}{Q_> - Q_<} = \frac{1}{1 - Q_</Q_>} = \frac{1}{\eta}, \quad (1.16)$$

i opet vidimo veliku učinkovitost, kad je razlika primljene i predane topline mala.

1.3.4 Temperatura. Izraz za učinkovitost stroja.

Iz činjenice da učinkovitost ovisi samo o temperaturama se može zaključiti, da količina topline, koju reverzibilni stroj isporuči spremniku na određenoj temperaturi, ovisi samo o iznosu te temperature. Zamislimo dva reverzibilna stroja spojena tako, da je hladniji rezervoar prvoga istovremeno topliji rezervoar drugoga: $T_1 > T_2 > T_3$. Tada je ukupni rad oba stroja $W_{13} = Q_1(1 - Q_3/Q_1)$ ako ih promatramo kao jedan stroj, a

$$W_{12} + W_{23} = Q_1 \left(1 - \frac{Q_2}{Q_1}\right) + Q_2 \left(1 - \frac{Q_3}{Q_2}\right) = Q_1 \left(1 - \frac{Q_2 Q_3}{Q_1 Q_2}\right) \quad (1.17)$$

ako zbrajamo dva rada svaki za sebe. Ovo daje isti rezultat (mora, jer su oba stroja reverzibilna), i svodi se na pravilo, da se u izrazu za učinkovitost dodatni

spremnici ubacuju kao proširivanje razlomka:

$$\frac{Q_3}{Q_1} = \frac{Q_2}{Q_1} \frac{Q_3}{Q_2}. \quad (1.18)$$

No ako učinkovitost ovisi samo o temperaturama, $Q(T)/Q(T') = g(T, T')$, onda funkcija g mora i sama biti razlomak, jer inače neće moći reproducirati ovo pravilo. Dakle

$$g(T, T') = \frac{f(T)}{f(T')} \Rightarrow \frac{Q(T)}{Q(T')} = \frac{f(T)}{f(T')} \Rightarrow \frac{Q(T)}{f(T)} = \frac{Q(T')}{f(T')}, \quad (1.19)$$

što znači da omjer $Q(T)/f(T)$ *ne ovisi o temperaturi*. To je neka univerzalna konstanta: svi reverzibilni strojevi isporučuju istu količinu topline spremniku na danoj temperaturi.

Ako je to tako, a spremnik je karakteriziran samo temperaturom, onda se količina topline, koju mu isporučuju, može upotrijebiti za *definiciju* temperature: uvedimo neku standardnu toplinu Q_S , i kažemo: spremnik koji prima tu količinu topline od nekog reverzibilnog stroja, je na temperaturi 'jedan stupanj'. Formalno,

$$Q(T) = Q_S f(T), \quad f(1^\circ) \equiv 1, \quad (1.20)$$

gdje nas ništa ne priječi da stavimo $f(T) = T/1^\circ$, tj. izaberemo linearnu skalu; tada ćemo reći da je spremnik, koji primi toplinu $10Q_S$, na temperaturi od deset stupnjeva, i tako dalje. Spremnik, koji ne može primiti ni malo topline, ima temperaturu od nula stupnjeva.

Definicija Kelvinove skale. Kelvinova temperaturna skala se definira tako, da se kaže: temperatura trojne točke vode je 273.16 K. Budući da je ishodište (nula Kelvina) definirano apsolutno, to određuje *veličinu* jednog Kelvina.

Jednadžbu (1.20) možemo dimenzionalno urediti tako, da uvedemo veličinu $S_Q = Q_S/(1 \text{ K})$, pa je onda

$$S_Q = \frac{Q(T)}{T} \quad (1.21)$$

jednako za sve temperature, a numerički iznos tog omjera određuje mjernu jedinicu temperature.

Ovaj rezultat omogućuje da se učinkovitost reverzibilnog stroja, dakle teoretski maksimalna učinkovitost bilo kojeg stroja, izračuna kao

$$\eta = 1 - \frac{T_{<}}{T_{>}}, \quad (1.22)$$

čime odmah postaje i jasan čudnovat rezultat o beskonačnoj učinkovitosti hladnjaka: naime $\eta \rightarrow 0$ kad temperature spremnika postaju podjednake, odnosno, jedini slučaj kad hladnjak treba malo raditi, jest kad malo hladi!

Bez obzira na to, učinkovitost dizalice topline za zagrijavanje je dramatično veća, nego kad se za istu svrhu koristi rad. Naime, ako se rad električne struje direktno pretvara u toplinu, dobije se najviše topline $Q = W$. S druge strane, ako se soba zagrijava sa -10°C na 20°C , dizalica daje toplinu $Q = W/\eta = W/(1 - 263.16/293.16) \approx 9.77W$: istom se količinom rada prebaci gotovo deset puta više topline s ulice u sobu, nego što se radom može stvoriti u samoj sobi.

1.3.5 Formalni izričaj drugog zakona: Clausiusov teorem.

Razmatranjem u prethodnom odjeljku pokazali smo mnogo više, nego što se isprva čini. Naime, ukoliko je kod svake izmjene topline sa spremnikom omjer (1.21) isti, do na predznak, onda za *ciklički* reverzibilni proces, koji povezuje N spremnika, mora vrijediti

$$\sum_{i=0}^N \frac{Q_i}{T_i} = 0, \quad (1.23)$$

gdje je u indeksima $0 \equiv N$, jer je proces ciklički. Integralni izraz toga je

$$\oint \frac{\delta Q(T)}{T} = 0, \quad (1.24)$$

odnosno omjer dS iz (1.11) je doista potpuni diferencijal, kako se u jednadžbi (1.12) naslutilo. Bilo koje dvije točke na plohi definiranoj sa (1.1), koje predstavljaju ravnotežna stanja, možemo sigurno spojiti reverzibilnim putem (takvim, koji i sam leži na toj plohi, odnosno, sastoji se od ravnotežnih stanja); dakle, entropija je varijabla stanja.

Sad promislimo, što će biti, ako dio cikličkog puta nije reverzibilan. Tada je učinkovitost duž takvog dijela manja ili jednaka onoj reverzibilnog stroja:

$$\frac{Q'_{<}}{Q'_{>}} \geq \frac{T_{<}}{T_{>}} \Rightarrow \frac{Q'_{<}}{T_{<}} \geq \frac{Q'_{>}}{T_{>}}. \quad (1.25)$$

Ovo jednostavno znači da će manje učinkoviti stroj će ili uzeti manje topline od toplijeg spremnika, ili predati više hladnijem, od reverzibilnog na istim temperaturama:

$$\frac{Q'_{>}}{T_{>}} - \frac{Q'_{<}}{T_{<}} \leq 0. \quad (1.26)$$

Dakle, zamjenjivanje reverzibilnog stroja ireverzibilnim smanjuje pripadni doprinos u cikličkom procesu. Naime, za reverzibilni stroj na istom mjestu stoji

$$\frac{Q_{>}}{T_{>}} - \frac{Q_{<}}{T_{<}} = S_Q - S_Q = 0.$$

Budući da zamjenjivanje dijela cikličkog reverzibilnog procesa ireverzibilnim može samo smanjiti zbroj (1.23), imamo

$$\oint \frac{\delta Q(T)}{T} \leq 0, \quad (1.27)$$

i to je Clausiusov teorem.

Entropija je očito definirana do na aditivnu konstantu,

$$S(X) = \int^X \frac{\delta Q(T)}{T}, \quad (1.28)$$

s obzirom na proizvoljno referentno stanje (donju granicu integracije). Ovdje X označava što god je potrebno, da se jedinstveno odredi ravnotežno stanje sistema, tj. točka na plohi ravnotežnih stanja. Nadalje, također je jasno da je entropija ekstenzivna veličina (toplina je ekstenzivna, a temperatura intenzivna). Dakle, nije zapravo točno da je spremnik karakteriziran samo temperaturom, nego i veličinom: deset puta veći spremnik će od reverzibilnog stroja primiti deset puta više topline pri istoj temperaturi. Iz činjenice da temperaturu možemo definirati apsolutno, slijedi da i količinu tvari (veličinu spremnika) također možemo definirati apsolutno, u smislu 'neovisno o materijalu': dovedemo dva spremnika na istu temperaturu, pa ako reverzibilni stroj jednom od njih isporučuje dva puta više topline, reći ćemo da je 'dva puta veći'. Termodinamika daje mjeru količine tvari, koja nije ni težina, ni volumen! (Ovaj se misterij lako objašnjava molekularnom hipotezom.)

Drugi se zakon termodinamike sada može izraziti vrlo jednostavno: nema takvog procesa, čiji bi učinak bio, da se ukupna entropija smanji. Naime, dovedimo dva tijela različitih temperatura u kontakt. Toplije tijelo će predati neku toplinu Q hladnijemu, tako da će se njegova entropija smanjiti za $Q/T_{>}$, a hladnija povećati za $Q/T_{<}$; ukupna promjena je

$$\Delta S = Q \left(\frac{1}{T_{<}} - \frac{1}{T_{>}} \right) > 0, \quad (1.29)$$

što znači da je Clausiusova formulacija drugog zakona, da ne može biti $\Delta S < 0$. S druge strane, pretvoriti neku količinu topline Q iz spremnika na temperaturi T u rad $W = Q$ bez drugih efekata, značilo bi promjenu entropije spremnika

$$\Delta S = -Q/T < 0, \quad (1.30)$$

tj. Kelvinova formulacija opet zabranjuje spontano smanjenje entropije.

1.4 Termodinamički potencijali

Pojam ‘termodinamički potencijal’ se upotrebljava na dva načina. Jedan je u skladu s temeljnom fizikalnom odrednicom ‘potencijala’: to je veličina, koja je u ravnotežnom stanju ekstremalna. Dakle, svaka varijabla stanja, koja u zadanim uvjetima poprima ekstremalnu vrijednost, može se smatrati termodinamičkim potencijalom. Budući da se uvjeti mogu zadati na razne načine, načelno neće iste varijable stanja biti ekstremalne pod raznim uvjetima.

Druga je upotreba više operativna: potencijal je nešto, čija derivacija daje ‘silu’. Budući da svaka varijabla stanja može igrati ulogu ‘sile’, tako se mogu tražiti praktične formule za računanje ravnotežnih parametara sistema. Da li će taj pristup uspjeti, ovisi o tome što smatramo ‘praktičnim’, odnosno koje kombinacije varijabli stanja su ‘vrijedne računanja’.

Na primjer, za entropiju imamo izraz

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV, \quad (1.31)$$

što znači

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}, \quad (1.32)$$

odnosno, za entropiju su varijable U i V ‘prirodne’ ili ‘zgodne’, jer derivacije po njima daju važne veličine, temperaturu i pritisak. Reći ćemo, da je varijabla $1/T$ konjugirana unutarnjoj energiji s obzirom na entropiju. Isto je tako p/T konjugirana volumenu s obzirom na entropiju. Entropiju možemo shvatiti i kao funkciju drugih varijabli stanja, no derivacije entropije s obzirom na te druge varijable neće biti jednostavne. Dakle, tako prikazana entropija ne bi bila termodinamički potencijal, u ovom operativnom smislu riječi. U odjeljku 1.4.3 ćemo vidjeti da u odgovarajućoj laboratorijskoj situaciji nije ni ekstremalna, pa tada nije termodinamički potencijal ni u onom prvom smislu. Primijetimo da ta dva smisla nisu

nepovezana: 'sila' je upravo mjerilo 'strmine' potencijala, a u ekstremalnoj točki strmina nestaje. Vrijedna je računanja sila, koja gura sistem u ravnotežu, a to je baš ona koja u ravnoteži iščezava.

1.4.1 Entalpija

Sjetimo se plina u cilindru, sa klipom pritisnutim utegom. Ukupna energija sistema je

$$U_{tot} = U + U_{meh} = U + mgh, \quad (1.33)$$

a ukoliko je sistem termički izoliran (uronjen u kalorimetar), imamo $\delta Q = 0$, pa je

$$dU_{tot} = TdS - pdV + mg dh = -pdV + mg dh, \quad (1.34)$$

iz čega smo već jednom izračunali ravnotežni pritisak, zahtijevajući $dU_{tot} = 0$, tj. da ukupna energija bude ekstremalna.

Sa stanovišta termodinamike, U_{tot} se opet može promatrati kao energija sistema, ali uzimajući u obzir i doprinos nekoga, tko je utrošio energiju mgh , da bi zadao pritisak plina. Promatrane kao unutarnje energije, U i U_{tot} se odnose na različite sisteme, ili, drugim riječima, uteg koji je u prvom slučaju bio dio 'okoline', u drugom je dio 'sistema'. Doprinos utega energiji se može napisati u termodinamičkim varijablama: $mgh = pAh = pV$, gdje je A površina klipa, i zgodno je odabrano ishodište potencijalne energije.

Da se ne bi stalno razmišljalo što je 'unutarnje' a što 'vanjsko', dogovor je da se unutarnjom energijom naziva samo U , a razni U_{tot} posebnim imenima; konkretno, kad se uključuje doprinos energiji, potreban da bi se zadao pritisak, pripadni U_{tot} se zove *entalpija* i označava sa H :

$$H = U + pV, \quad dH = TdS - pdV + pdV + Vdp = TdS + Vdp. \quad (1.35)$$

Iz diferencijalnog oblika se odmah vidi, da je entalpija ekstremalna u termički izoliranom sustavu, pri konstantnom pritisku ($dS = 0$, $dp = 0 \Rightarrow dH = 0$), dakle je potencijal za tu situaciju. Derivacije tog potencijala daju dvije 'sile':

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S. \quad (1.36)$$

Analogni izrazi, dobiveni pomoću unutarnje energije, su

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (1.37)$$

Na nivou termodinamike, nema principijelne razlike između unutarnje energije i entalpije: sve je stvar dogovora, što će se uključiti u račun energije.

Entalpiju su u staroj literaturi često zvali ‘toplinska funkcija’. Ovo je zato, što je promjena topline duž izobare upravo jednaka promjeni entalpije:

$$\delta Q = TdS = dH|_{dp=0}. \quad (1.38)$$

To odgovara kemijskoj reakciji u kalorimetru koji nije hermetički zatvoren (pritisak je cijelo vrijeme laboratorijski).

Izrazi (1.36) i (1.37) spadaju u tzv. ‘Maxwellove relacije’. One izražavaju formalnu činjenicu, da derivacija potencijala po njemu ‘prirodnim’ varijablama, daje pripadne ‘konjugirane’ varijable: ako imam

$$df = a(x, y)dx + b(x, y)dy, \quad (1.39)$$

onda je očito da je

$$a = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y, \quad b = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x. \quad (1.40)$$

Jednakost miješanih derivacija onda znači

$$\left(\frac{\partial a}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial b}{\partial x} \right)_y. \quad (1.41)$$

Ovo se zovu ‘Eulerove recipročne relacije’. Svaki termodinamički potencijal nosi sa sobom takve relacije, koje su ponekad korisne u računima.

1.4.2 Slobodne energije

Intuitivno, prijelaz sa unutarnje energije na entalpiju možemo ovako shvatiti: netko mora utrošiti rad, da bi zadao pritisak. Fizikalno, u račun energije smo dodali član koji opisuje *interakciju* sustava sa vanjskim svijetom, upravo onu preko koje se zadaje pritisak. Ta se interakcija očituje kao potencijalna energija, u koju je pohranjen spomenuti rad. Za termodinamiku je korak kojim smo zamijenili mgh sa pV od općenite važnosti. On znači da smo interakciju sa vanjskim svijetom uspjeti izraziti termodinamičkim varijablama stanja, koje se odnose na sistem sam. Time je vanjski svijet opet “ispao iz igre”, odnosno, nismo se morali odreći razdvajanja sistema od okoline.

Formalno, član pV poništava doprinos rada $-pdV$ unutarnjoj energiji, i zamijenjuje ga radom željenog oblika, Vdp , koji ukazuje na to da je sada pritisak

nezavisna varijabla. Umjesto stare funkcije U varijabli (S, V) , pojavila se nova funkcija H , varijabli (S, p) . Promjena varijabli postiže se *Legendreovom transformacijom*:

$$f(x, y) \rightarrow g(a, y) = f(x, y) - ax, \quad (1.42)$$

odakle je diferencijal nove funkcije

$$dg = df - adx - xda = bdy - xda. \quad (1.43)$$

Bitno je shvatiti, da nas nitko ne može spriječiti da promatramo f kao funkciju para (a, y) , ili g kao funkciju (x, y) ; samo pripadni diferencijali neće biti jednostavni. Nova se funkcija g uvodi zato, da bi formule za par (a, y) bile analogne onima koje je f davala za par (x, y) . Fizikalni razlog za tu analogiju je da je g ekstremalna kad su a i y zadane ($da = d^2a = 0$, $dy = d^2y = 0$), isto kao što je f bila ekstremalna kad su x i y bile zadane.

Helmholtzova slobodna energija

U tom duhu, možemo razmišljati koji bi potencijal bio prirodan za termostatirani sistem, tj. takav, kome je uz volumen zadana temperatura. Dakle, treba uključiti termostat u račun energije, kao uteg kod entalpije. Isto kao što je prije netko morao davati mehanički doprinos pV energiji da bi mogao zadati pritisak, tako sada termostat mora uzeti topline TS da bi mogao održati temperaturu:

$$F = U - TS, \quad dF = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV, \quad (1.44)$$

odakle opet slijede Maxwellove relacije:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (1.45)$$

Očito je kako smo smislili doprinos $-TS$: trebalo nam je nešto, čiji će diferencijal zamijeniti TdS sa SdT . Veličina F se zove Helmholtzova slobodna energija, a iz izraza za dF slijedi, da će ona biti ekstremalna, kad su zadani temperatura i volumen, pa je ona ‘potencijal’ za tu situaciju (hermetički zatvorena posuda na temperaturi laboratorija).

Izraz ‘slobodna energija’ potječe od toga, što je za izotermalni reverzibilni proces promjena rada jednaka promjeni slobodne energije, pa je to ‘sva energija slobodna za rad’. Ovo je lako pokazati:

$$\delta W = -pdV = dF|_{dT=0}. \quad (1.46)$$

Budući da je Helmholtzova slobodna energija varijabla stanja, to njena razlika između dva stanja, povezanih izotermom, predstavlja maksimalni rad koji se može dobiti prijelazom duž te izoterme.

Gibbsova slobodna energija i velekanonski potencijal

Ukoliko kontroliramo temperaturu i pritisak, pripadni potencijal se zove Gibbsova slobodna energija:

$$G = U - TS + pV, \quad dG = -SdT + Vdp, \quad (1.47)$$

odakle slijede zadnje dvije Maxwellove relacije, od ukupno osam, koliko ih je običaj navesti:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T. \quad (1.48)$$

Gibbsova je slobodna energija ekstremalna za sisteme zadane temperature i pritiska. To odgovara otvorenoj epruveti: i temperatura i pritisak su laboratorijski.

Sad se pojavljuje fizikalni problem: imamo ekstenzivnu veličinu G , koju promatramo kao funkciju isključivo intenzivnih veličina p i T , $G = G(p, T)$. Pitamo se, što će se desiti ako se spoje dva identična sistema: kako će se G podvostručiti, ako se ni p ni T ne mijenjaju? Jedino tako, da cijelo vrijeme bude $G \equiv 0$. Ovaj bi zaključak doista bio neizbježan, da nismo sve do sada zaboravljali pisati još jednu ekstenzivnu varijablu, o kojoj ovisi unutarnja energija sistema, a to je broj čestica. Ako pišemo $G = G(p, T, N)$, dolazimo do manje drastičnog, no ipak vrlo restriktivnog zaključka:

$$G(p, T, 2N) = 2G(p, T, N) \Rightarrow G = N\mu(p, T), \quad (1.49)$$

dakle je Gibbsova slobodna energija proporcionalna broju čestica. Konstanta proporcionalnosti ovisi o pritisku i temperaturi, i zove se *kemijski potencijal*.

Upotpunjeni ovisnošću o broju čestica, izrazi za diferencijale termodinamičkih potencijala glase

$$dU = TdS - pdV + \mu dN, \quad (1.50)$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN, \quad (1.51)$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN, \quad (1.52)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN. \quad (1.53)$$

Možemo se pitati, da li je ovaj μ onaj isti, koji se pojavljuje u izrazu (1.49) za G . To je lako vidjeti: prema (1.53), funkcija $G - \mu N \equiv 0$, jer je ekstenzivna, a ovisi samo o intenzivnim varijablama. No to je upravo izraz (1.49), dakle μ označava istu veličinu u oba izraza.

Preostaje još jedan potencijal, koji će ovisiti o intenzivnoj varijabli μ , kemijskom potencijalu. Njega zovemo velekanonski potencijal, i definiramo kao

$$\Omega = F - \mu N, \quad d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu. \quad (1.54)$$

Isto kao malo prije, $\Omega + pV \equiv 0$, dakle

$$\Omega = -pV. \quad (1.55)$$

On odgovara *uzemljenim* sistemima zadanog volumena i temperature. Takav je plin vodljivih elektrona u ploči glačala, nakon što se ona spoji sa zemljom preko šuko-utičnice: kad bi se ‘napon zemlje’ (kemijski potencijal!) promijenio, elektroni bi potekli duž žice (one sa žuto-zelenom izolacijom), da to nadoknade. Ovdje ‘zemlja’ igra ulogu rezervoara čestica, isto kao što je prije termostat bio rezervoar topline.

Izraz kemijski potencijal potječe od toga, što je rad μdN povijesno prvi put uočen na drugi način, u kemijskim reakcijama: μ je tamo ‘potencijal’ (sposobnost, mogućnost) otopine, da pravi nove čestice (produkte reakcije). Primijetimo da on nije potencijal u fizikalnom smislu riječi, nego sila, koja ‘gura’ sistem u smjeru promjene broja čestica, ili se opire toj promjeni.

Tvrdnja, da ekstenzivna funkcija isključivo intenzivnih varijabli mora iščezavati, može se za naše tri varijable kratko napisati

$$U - TS + pV - \mu N \equiv 0. \quad (1.56)$$

Ovo se zove Gibbs-Duhemova relacija.

1.4.3 Entropija i Massieuove funkcije

Svi termodinamički potencijali, izvedeni do sada, formalno su Legendreovi transformati unutarnje energije. No na početku smo spomenuli, da je i entropija termodinamički potencijal, prema (1.31). I entropiju možemo isto tako transformirati, da dobijemo funkcije intenzivnih varijabli. Odgovarajući transformati, analogni slobodnim energijama, zovu se Massieuove funkcije. Dijelimo (1.50) sa kT (k je Boltzmannova konstanta) i pišemo $\sigma = S/k$, $\beta = 1/kT$, $\alpha = \mu/kT$:

$$d\sigma = \beta dU + \beta pdV - \alpha dN. \quad (1.57)$$

Jedna je Massieuova funkcija ‘kanonska’,

$$\Psi_C = \sigma - \beta U, \quad d\Psi_C = -Ud\beta + \beta pdV - \alpha dN. \quad (1.58)$$

Primijetite da je ona ekstremalna u termostatiranom sistemu, a ne entropija. Druga se zove ‘velekanonska’:

$$\Psi_G = \Psi_C + \alpha N, \quad d\Psi_G = -Ud\beta + \beta pdV + Nd\alpha. \quad (1.59)$$

Iz definicija je vrlo lako vidjeti vezu Massieuovih funkcija i slobodnih energija:

$$F = -kT\Psi_C, \quad \Omega = -kT\Psi_G. \quad (1.60)$$

Povijesno, prevladava korištenje slobodnih energija, odnosno Legendreovih transformata unutarnje energije. Massieuove funkcije su, međutim, često intuitivnije: tako, u termostatiranom sistemu, neće entropija biti maksimalna, nego njen Legendreov transformat Ψ_C . No to je upravo tvrdnja, da je ‘slobodna energija minimalna’! Za praktično računanje, zgodno je zapamtiti da su Ψ_C i Ψ_G bezdimenzionalne; to olakšava pamćenje formula.

1.5 Praktični računi

U ovom odjeljku ćemo, radi jednostavnosti, promatrati samo sisteme zadanog broja čestica, dakle $dN = 0$, pa imamo samo dvije nezavisne varijable. Početak svakog praktičnog računa je da se odlučimo koje su to dvije; to će ovisiti o situaciji, no recimo da smo izabrali par (T, V) . Pripadni termodinamički potencijal je Helmholtzova slobodna energija, koja omogućuje lagano računanje entropije i pritiska, pomoću Maxwellovih relacija (1.45). Jeftino se dobije i Eulerova relacija

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (1.61)$$

Pravi problem s praktičnim računima jest da, kad se jednom odlučimo za nezavisne varijable, često trebamo derivacije veličina, za koje one nisu ‘prirodne’, pa se pojave oni diferencijali, koje smo izbjegavali Legendreovim transformacijama. Ovo nije slučajno: potpuni opis sistema zahtijeva poznavanje svih promjena, ne samo nekih; no kako te promjene nisu nezavisne, u stvari je za opis termodinamike sa dvije varijable potreban još samo jedan ‘neprirodni’ diferencijal. Na primjer, promatrajmo unutarnju energiju $U = U(T, V)$. Pitamo se, koliko je $(\partial U/\partial V)_T$,

to jest promjena unutarnje energije s *izotermalnom* promjenom volumena. Za adijabatsku je lako, $(\partial U/\partial V)_S = -p$, jer su volumen i entropija ‘prirodne’ varijable unutarnje energije. Formalno, radi se o promjeni varijabli sa (T, V) na (x, y) :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial V}\right)_T. \quad (1.62)$$

U konkretnom slučaju, $(x, y) = (S, V)$ pa je

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p. \end{aligned}$$

Uz pomoć Eulerove relacije (1.61), to postane

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \quad (1.63)$$

Ovo pokazuje, kako u svijetu razapetom (T, V) varijablama, mijenjanje volumena i mijenjanje temperature nije nezavisno. Ako držimo volumen fiksnim i mijenjamo temperaturu, promjena pritiska je po definiciji $(\partial p/\partial T)_V$; ako držimo temperaturu fiksnom i povećavamo volumen, unutarnja energija se mijenja (po definiciji) kao $(\partial U/\partial V)_T$, tj. termostat dodaje sistemu toplinu da bi ga zadržao na izotermi. No za isti sistem, te dvije promjene nisu nezavisne, i njihovu vezu daje upravo (1.63) — bez obzira na materijal!

Fizikalno tumačenje promjene varijabli

Ako promatramo unutarnju energiju kao funkciju (T, V) , imamo

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \quad (1.64)$$

Po definiciji je $(\partial U/\partial T)_V \equiv c_V$, toplinski kapacitet pri konstantnom volumenu; treba nam drugi diferencijal. Problem je, dakle, što u izrazu

$$(dU)_T = (\delta Q)_T - pdV, \quad (1.65)$$

tj. pri *izotermalnoj* promjeni unutarnje energije, i toplina sadrži doprinos proporcionalan volumenu. Da ga nađemo, možemo ovako razmišljati: rad stroja po jednom (infinitesimalnom) Carnotovom ciklusu je

$$(dp)_V dV = (\delta Q)_T \eta,$$

gdje je $\eta = dT/T$ učinkovitost stroja, a lijevo je površina u (p, V) dijagramu koja se pri tome obiđe. (Sjetimo se da u Carnotovom ciklusu stroj uzima toplinu duž izoterme.) Oдавde je

$$(\delta Q)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV, \quad (1.66)$$

što kombinirano sa izrazom za $(dU)_T$ daje upravo (1.63).

Usporedba ovog izvoda sa prethodnim, formalnim, ukazuje na to odakle su se u termodinamici pojavili Carnotovi ‘strojevi’. Grubo rečeno, radi se o fizičarevom načinu da proučava diferencijalnu geometriju plohe, definirane jednadžbom stanja. Ovo daje formalno tumačenje začuđujuće univerzalnosti izraza kao što je (1.63): oni su posljedica same činjenice da postoji jednadžba stanja. No koje je fizikalno tumačenje takvih zakonitosti, odnosno, zašto postoji jednadžba stanja? To je tema ostatka ovog kolegija.

Poglavlje 2

Uvod u statističku fiziku

2.1 Osnovna razmatranja

Termodinamika, promatrana autonomno, ima nekoliko vrlo zanimljivih ograničenja, koja su privukla pozornost istraživača još u devetnaestom stoljeću, poglavito Maxwella, Kelvina, Boltzmann, te Gibbsa. Tih je ograničenja dvije vrste. Prvo, termodinamika sama nije kadra shvatiti svoje temeljne rezultate: zašto se temperatura može definirati neovisno o sistemu? Zašto postoji apsolutna nula? Što je entropija? Što je, uopće, ‘termalni kontakt’?

Drugo, termodinamika može međusobno povezivati različita svojstva istog materijala, kao u izrazu (1.63), ali ne može objasniti zašto razni materijali imaju različita svojstva: živa se grijanjem raširi, guma se stegne; jedan je materijal dobar toplinski i električni izolator, drugi nije.

Rješenje ovih teškoća se našlo u ‘molekularnoj hipotezi’, tj. ideji, da se sva materija sastoji od velikog mnoštva sitnih čestica. Uspjelo se pokazati, da svojstva koja promatra termodinamika pripadaju na neki način samom mnoštvu, a ne njegovim sastavnim dijelovima; ili, drugim riječima, da postojanje mnoštva *potiskuje* mnoga svojstva, koja bi bila izražena, kad bi se sistem sastojao samo od malog broja čestica. Ovaj se rezultat daje kratko izreći: kad je sistem dovoljno velik, njegova se termodinamička svojstva mogu opisati funkcijama, koje ovise samo o mehaničkim invarijantama čitavog mnoštva čestica: broju čestica, te ukupnoj energiji, linearnom i zakretnom impulsu. Odstupanja od termodinamičkog opisa su to veća, ili vjerojatnija, što je sistem manji.

Ključ veze makroskopskih i mikroskopskih svojstava je entropija. Kad se pokaže da je određena funkcija mikroskopskih stanja sistema ekvivalentna s ter-

modinamičkom entropijom, program sadržajnog objašnjenja termodinamike je u bitnome završen. Početak toga programa je, međutim, u tome da se mehanička (deterministička) evolucija veoma velikog broja čestica pokuša opisati statistički, a ne detaljno, od čestice do čestice. Da bi se vidjelo zašto bi taj program uopće uspio, konstruirat ćemo neke jednostavne primjere.

2.1.1 Nasumični model izjednačavanja koncentracija

Svi znamo što će se dogoditi, ako dvije zatvorene boce plina povežemo pomoću cijevi: pritisci će se izjednačiti. Možemo se pitati, kako molekule ‘znaju’ kamo trebaju ići, da se to dogodi. Prvo ćemo pokazati, da će se *koncentracije* izjednačiti, ako molekule ne znaju upravo ništa.

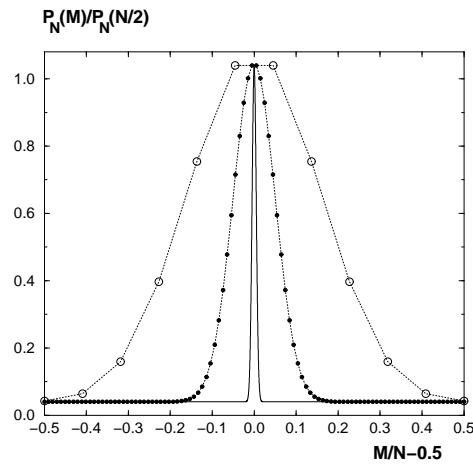
Postavljanje modela

Pretpostavimo, da među molekulama ne postoji nikakva dinamika, nego da ih se u pravilnim vremenskim razmacima τ nasumično raspodjeljuje u dostupnom volumenu. Dakle, u $t = 0$ ih se raspodijeli nasumično, pa u $t = \tau$, pa u $t = 2\tau$, svaki puta kao da se prije toga nije ništa događalo. Pitamo se, što će netko vidjeti, tko u bilo kojem trenutku ‘snimi’ stanje sistema.

Možemo cijeli dostupni prostor podijeliti na k dijelova jednake zapremine, i tada ‘nasumično’ raspodjeljivanje znači, da se svaku od N molekula stavlja u bilo koji dio volumena s vjerojatnošću $1/k$. Jednostavnosti radi, stavimo $k = 2$; to odgovara dvjema jednakim posudama, povezanim cijevi. Ako u prvoj posudi završi M molekula, u drugoj će biti $N - M$, a kako nas ne zanima *koje* su to molekule, vjerojatnost takve razdiobe je

$$P_N(M) = \frac{1}{2^N} \binom{N}{M}, \quad (2.1)$$

gdje smo uzeli u obzir, da svih mogućih razdioba ima 2^N (zašto?). Tako, ako je $N = 3$, imamo samo dvije različite razdiobe, sa vjerojatnostima $P_3(0) + P_3(3) = 1/4$, $P_3(1) + P_3(2) = 3/4$. Vidimo, da je simetrična razdioba vjerojatnija. Tablica 2.1 pokazuje kretanje ovih vjerojatnosti za nešto veće ukupne brojeve molekula. Kako shvatiti ove brojeve? Ako je $N = 2k + 1$, broj različitih razdioba je $k + 1$, sa redom $0, 1, \dots, k$ kuglica u onoj kutiji, u kojoj ih je manje. Za $N = 11$, vidimo da su četiri od šest razdioba iscrpile 98% vjerojatnosti svih razdioba, dok su za $N = 101$ istih 98% vjerojatnosti iscrpile jedanaest od pedeset i jedne razdiobe,



Slika 2.1: Binomna raspodjela (2.1), za sve vrijednosti M , u relativnoj skali. Prazni kružići: $N = 11$. Puni kružići: $N = 101$. Puna crta: $N=10000$.

u oba slučaja one, koje su ‘simetričnije’. Dakle, netko tko pogleda sistem u bilo kojem trenutku, ‘vjerojatno’ će vidjeti neku od $2/3$ svih razdioba u slučaju $N = 11$, a neku od svega $1/5$ svih razdioba u slučaju $N = 101$: udio ‘vjerojatnih’ razdioba u ukupnom broju razdioba se *smanjio*, kad se N povećao. Odnosno: shvaćena kao funkcija omjera M/N , raspodjela (2.1) se *zaoštrila*. Posebno se to jasno vidi, ako u oba slučaja normiramo raspodjelu tako, da je $P_N(N/2) \equiv 1$. Grafički prikaz tako normirane binomne raspodjele, u ovisnosti o M/N , dan je na slici 2.1 za tri vrijednosti N . Iz slike je jasno, što predviđa nasumični model: u bilo kojem trenutku, promatrač ima vrlo malu vjerojatnost da vidi išta osim izjednačenih koncentracija u obje posude. Što je broj ‘molekula’ veći, to je manji udio razdioba, koje imaju zamjetnu vjerojatnost pojavljivanja; za golemu većinu razdioba, ta je vjerojatnost zanemariva.

$N =$	$2P_N(M)$ za $M =$					
	k	$k - 1$	$k - 2$	$k - 3$	$k - 4$	39
11	0.45	0.32	0.16	0.05	0.01	
101	0.16	0.15	0.14	0.12	0.11	0.01

Tablica 2.1: Za ukupni broj kuglica $N = 2k + 1$, popisane su vjerojatnosti da će se u jednoj od dvije kutije naći točno $M = k, M = k - 1, \dots$, kuglica.

Komentar nasumičnog modela

Osnovno je opažanje nasumičnog modela, da će jednaki volumeni pri jednakim ostalim uvjetima sadržavati jednak broj čestica. Odnosno, ukoliko model prihvatimo za realne plinove, spajanjem posuda dolazi do izjednačenja koncentracija. Ovaj je rezultat točan; opažanje kemičara, da se volumeni plinova, potrebnih za neku reakciju, uvijek nalaze u jednostavnim omjerima malih cijelih brojeva, prvi je protumačio Avogadro tako, da jednaki volumeni znače jednak broj čestica. Pravi problem za onoga, koji počinje od mehaničkih zakona gibanja, da bi izveo ovakve termodinamičke rezultate, nije, dakle, ‘kako molekule znaju?’, nego baš obrnuto, kako to da se ponašaju, kao da ne znaju ništa, niti zakone gibanja! Ili, malo učenijim jezikom: kako evolucija sistema, podložnog determinističkim zakonima, može dovesti do ponašanja, koje se ne razlikuje od onoga, kojeg predviđa nasumični model.

Primijetimo, da se određeni broj razdioba, čije su vjerojatnosti u ‘šiljku’ binomne raspodjele na slici 2.1, uvijek pojavljuje s nezanemarivom vjerojatnošću. Da se u to uvjerimo, možemo ocijeniti vjerojatnost najvjerojatnije razdiobe, tj. samog vrha šiljka, pomoću Stirlingove formule:

$$P_N(N/2) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{2}{N\pi}}, \quad (2.2)$$

što već za $N = 100$ daje 0.079, u odličnom slaganju s drugim redom tablice 2.1. Dakle, za vrlo veliki N , vjerojatnost bilo koje određene razdiobe, pa i najvjerojatnije, postaje sve manja. Pitanje je dakle, koliko ima razdioba u vrhu šiljka, koje iscrpljuju ‘gotovo sve’, koje možemo zateći.

Grubi odgovor je, upravo $\sqrt{N\pi/2}$. Naime, ako sve razdiobe u ‘tjemenu’ raspodjele imaju podjednaku vjerojatnost, a zajedno imaju vjerojatnost 1, onda njih ima baš koliko je recipročna vrijednost te vjerojatnosti. Ovaj je odgovor u biti točan: približno \sqrt{N} razdioba sudjeluje sa značajnom vjerojatnošću, a njihov udio u ukupnom broju razdioba je \sqrt{N}/N , iščezavajuće malen. (Faktor ~ 1 , koji množi \sqrt{N} , ovisi o tome kako definiramo ‘značajnu’ vjerojatnost.)

Ova osobina, koju imaju i realni sistemi, da se ne pojavljuje samo jedna razdioba, nego određeni broj međusobno sličnih, dvojako je važna. Prvo, *bilo koju* razdiobu od njih \sqrt{N} , koliko ih ima u šiljku, možemo uzeti kao predstavnika ‘ravnotežnog stanja’; očito je najbolje uzeti najjednostavniju, tj. strogo simetričnu, no to je stvar udobnosti. Drugo, ovih \sqrt{N} razdioba se neprestano izmjenjuje: kažemo da sistem stalno *fluktuirá*. Iako *makroskopski* zanemarive, fluktuacije su zapravo odgovorne za prilagođavanje sistema promjenama vanjskih okolnosti.

Tako, ako bismo jednu posudu povećali, u njoj bi se našlo više čestica, tj. šiljak raspodjele bi se pomaknuo, recimo udesno; sistem će to ‘otkriti’ tako, da one razdiobe, koje će *nasumce* pronaći na desnoj strani ‘starog’ šiljka, postanu vjerojatnije od onih na lijevoj strani.

Ovdje se pojavio pojam vremenske evolucije sistema, koju zapravo nije moguće opisati unutar samog nasumičnog modela; u njemu bi, naime, već pri idućoj preraspodjeli čestica, nakon vremena τ , bilo najvjerojatnije da ćemo naći sistem na položaju ‘novog’ šiljka. To je, zapravo, ono što se i događa, ako je vanjska promjena *spora* na skali τ ; tada sistem ‘točno slijedi’ promjenu. Vrijeme τ se zove ‘vrijeme termalizacije’ ili ‘relaksacijsko vrijeme’, a promjene čija je skala $\tau_{>} \gg \tau$ se zovu ‘kvazistatične’. S druge strane, očito je da postoji još jedna skala, $\tau_{<} \ll \tau$, kod koje ne možemo tvrditi da su sukcesivna opažanja sistema međusobno statistički nezavisna; recimo da se za vrijeme $\tau_{<}$ ‘stigne dogoditi’ samo jedan molekularni sudar. Glavno je pitanje termalizacije sistema mnoštva čestica, kako se iz mnoštva događaja na molekularnoj skali pojavi termalizacijska skala, odnosno vrijeme, nakon kojega možemo smatrati, da su položaji i brzine čestica statistički nezavisni ili *nekorelirani* u odnosu na one, u trenutku početka opažanja.

Naglasimo još jednom, da je u ovom odjeljku riječ ‘razdioba’ upotrijebljena u značenju ‘određena vrijednost broja M ’, kuglica u jednoj kutiji. Dakle ‘razdioba’ je ovdje *makroskopska* varijabla, i u tom smislu vrijedi gornja tvrdnja, da je broj različitih ‘opazivih’ vrijednosti te varijable (širina šiljka) relativno sve manji, što je ukupni broj kuglica N veći. No *relativna vjerojatnost* (visina šiljka), da će se neka od njih pojaviti, je pri tome sve veća, i to zato, što svakoj od tih makroskopskih vrijednosti odgovara daleko veći broj *mikroskopskih* raspodjela kuglica, nego razdiobama izvan šiljka.

2.1.2 Kinetički model izjednačavanja koncentracija

Iz kinetičke teorije znamo, da se pritisak na zid posude može pisati

$$p = \frac{2}{3} \frac{N}{V} \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle, \quad (2.3)$$

te se postavlja pitanje, možemo li pri jednakim pritiscima dvaju vrsta molekula, doći do Avogadrovog rezultata, da im koncentracije moraju biti jednake. To će, očito, biti tako, ako su im očekivane vrijednosti kinetičke energije jednake. Zamislimo, dakle, mješavinu dvije vrste molekula, masa m_1 i m_2 , koje se međusobno sudaraju, i pitamo se, kako se ti sudari odražavaju na očekivanu vrijednost kinetičke energije.

Neka u jednom sudaru molekule imaju redom brzine \mathbf{v}_1 i \mathbf{v}_2 . Sad se pokazuje vrlo jednostavan rezultat: *ukoliko* se može pretpostaviti da im je relativna brzina $\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2$ nasumično orijentirana s obzirom na kretanje njihovog centra mase,

$$\langle \mathbf{v}_{CM} \cdot (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \rangle = 0, \quad (2.4)$$

onda su očekivane vrijednosti kinetičkih energija dviju vrsta molekula jednake. To je lako vidjeti, treba samo uvrstiti definiciju brzine centra mase,

$$\mathbf{v}_{CM} = \frac{m_1 \mathbf{v}_1 + m_2 \mathbf{v}_2}{m_1 + m_2},$$

u gornju pretpostavku, uzimajući u obzir da je $\langle \mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v}_2 \rangle = 0$, jer je svaka brzina jednakom vjerojatnošću raspoređena u svim smjerovima, pa tako i u odnosu na smjer druge brzine.

No što znači iščezavanje očekivane vrijednosti skalarnog produkta (2.4)? To je, u osnovi, *statistička* pretpostavka. Dakle, možemo reći, ako je takva pretpostavka ispunjena, onda slijedi rezultat nasumičnog modela, da su koncentracije jednake. Odnosno, ako nije ispunjena, sistem nije u ravnotežnom stanju; ovo je originalni Maxwellov argument u korist (2.4).

Zaključujemo, da ne treba puno pretpostaviti, da bi se molekule ponašale kao da ne znaju ništa (iako svoje zakone gibanja sigurno znaju), no nešto ipak treba. Tip pretpostavke, koju treba napraviti, najpreciznije je izrazio Boltzmann, u modelu razrijeđenog plina: neka je $P(\mathbf{r}; \mathbf{v})$ vjerojatnost, da će se neka čestica zateći u položaju \mathbf{r} sa brzinom \mathbf{v} , te neka je $P(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{v}, \mathbf{v}')$ vjerojatnost, da će se dvije čestice *istovremeno* zateći sa redom navedenim položajima i brzinama. Tada je dovoljno pretpostaviti da se ova vjerojatnost ponaša kao vjerojatnost nezavisnih događaja,

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \mathbf{v}, \mathbf{v}') = P(\mathbf{r}; \mathbf{v})P(\mathbf{r}'; \mathbf{v}'), \quad (2.5)$$

pa da mehanički sistem ili jest u termodinamičkoj ravnoteži, gdje je ispunjena Maxwellova pretpostavka (2.4) i entropija je stacionarna, ili ide prema ravnoteži, u smislu da će mu entropija u idućem trenutku biti nešto veća. U ovom drugom slučaju, može se iz obrativosti vremena zaključiti, da je i u prethodnom trenutku morala biti veća, tj. ako vrijedi (2.5), sistem je ili u ravnotežnom stanju, maksimalne entropije, ili u lokalnom (vremenskom) minimumu entropije.

Bit ovog rezultata jest, da se ne može tvrditi, da je sustav čestica cijelo vrijeme nekoreliran. No promatrač, koji u *nasumično* odabranom trenutku 'pogleda' razrijeđeni plin, nema razloga pretpostaviti drugo nego (2.5); kad bi imao, trenutak ne bi bio nasumično odabran! On će, dakle, zateći taj plin u jednom od dva

stanja: ili će mu entropija biti stacionarna (tj. već će se nalaziti u stanju ravnoteže), ili će entropija biti u lokalnom (vremenskom) minimumu. Stacionarno je stanje *maksimum* entropije, pa možemo reći da će nasumični promatrač najčešće zateći entropiju u ekstremalnoj točki. Budući da je ponašanje u obje ekstremalne točke u skladu s termodinamikom (ili je entropija maksimalna, ili ima tendenciju rasta), onda slijedi da će sistem biti zatečen u ponašanju, koje je u skladu s termodinamičkim opažanjima.

Drugim riječima, budući da je teško ugrađivati korelacije u sistem na nivou individualnih čestica, sistem kojeg pripremimo u stanju izvan termodinamičke ravnoteže, npr. naglim otpuštanjem ventila na boci pod pritiskom, bit će zatečen u stanju opisanom sa (2.5), i spontano će krenuti prema termodinamičkoj ravnoteži, povećavajući entropiju.

Od ovog je razmatranja najvažnije shvatiti, da je entropija o kojoj se radi povezana sa *srednjom*, relaksacijskom, vremenskom skalom τ . Na kraćim skalama, posebno na skali ‘jednog sudara’, moguće su fluktuacije; no one ne traju dovoljno dugo, da se usrednjavanjem preko vremena dužih od τ vidi išta, osim svojstava ravnotežnog stanja. Na malo kraćim (ali ne prekratkim) skalama će se vidjeti dugotrajni maksimumi, s povremenim uskim (kratkotrajnim) minimumima; najmanja je vjerojatnost, da će promatrač zateći sistem na uzlaznom ili silaznom dijelu krivulje entropije, tamo gdje nije ekstremalna.

2.1.3 Pojava termalizacijske skale

Zamislimo da smo izmjerili položaj i brzinu topovske kugle; iz toga se može prilično precizno odrediti mjesto i vrijeme ispaljivanja. To isto vrijedi i za položaj i brzinu satelita u međuplanetarnom prostoru; s time, da se može dogoditi komplikacija, da se satelit između ispaljivanja i trenutka mjerenja ‘okrznuo’, tj. raspršio, o nekoj planeti. No to nije velika komplikacija: budući da je planeta puno masivnija od satelita, njeno se gibanje nije promijenilo, i gotovo sva informacija o putanji satelita je i dalje sadržana u satelitu samome. No da se satelit, ili topovsko tane, ili biljarska kugla, prije mjerenja sudarao sa drugim sličnim objektima, bila bi nam potrebna informacija i o njihovom kretanju nakon sudara, da pravilno rekonstruiramo početne uvjete. Ukoliko je sudara bilo više, to ćemo morati preciznije izmjeriti položaje i brzine sve većeg broja čestica, da bismo saznali odakle je koja došla. Što je još gore, ovakav *inverzni problem raspršenja* nije dobro uvjetovan: ako samo malo pogriješimo u mjerenju, doći ćemo do zaključka da su početni uvjeti bili sasvim različiti, nego što su stvarno bili.

Drugim riječima, ako se ograničimo na neku određenu točnost mjerenja, *nije*

moguće saznati početne uvjete sistema velikog broja čestica. S naše ograničene točke gledišta, izgledat će kao da ih sistem ‘zaboravlja’. Dok je god prepušten sam sebi, on ih u stvari ne zaboravlja, nego informacija o njima ‘tone’ u sve detaljnije korelacije među česticama, koje brzo postaju nedostupne mjerenju.

Sistem, međutim, nije prepušten sam sebi; on neprestano dobiva slabe i nasumične udare od zidova spremnika. Iako su ti udari zanemarivi s energetskog stanovišta, njihov će efekt brzo postati usporediv s izvanredno finim korelacijama mnoštva čestica, koje čuvaju informaciju o početnim uvjetima. Tada možemo reći da je sistem stvarno i nepovratno zaboravio svoje početne uvjete.

Termalizacija je, dakle, posljedica dvostruke ograničenosti promatrača. Jedna je u njegovoj nesposobnosti da izmjeri proizvoljno komplicirane korelacije, i ta je povezana s konačnim skalama, na kojima rade njegovi uređaji. Druga je u tome, da sam čin izdvajanja sistema iz okoline znači da granicu sistema (‘zid spremnika’) mora promatrati stohastički; jer kad bi efekte zida znao opisati drugačije, on bi bio dio sistema, tj. granica sistema bi se pomakla.

Ako je bit ‘zida’ u tome da je on ‘ono najbliže sustavu što se mora promatrati stohastički’, ispada da za bilo koji *mali* dio sustava ‘zid’ može predstavljati ostatak sustava. Štoviše, za jednu vrstu molekula (kisik u zraku) ‘zid’ mogu biti druge molekule (dušik u zraku). Mogućnost da proizvoljne podsisteme promatramo kao sisteme za sebe je važno svojstvo termodinamike, jer ono samo po sebi isključuje mogućnost determinističkih orbita, makar i onih s vrlo dugim periodom, ili makroskopski neprimjetnih. Ova proizvoljnost izbora podsistema je naravno ograničena time, da interakcije s ostalim svijetom doista i budu slabe i nasumične, kao sa zidom.

Ovo omogućuje pravilno shvaćanje pretpostavki kao što je Boltzmannova o ‘molekularnom kaosu’, jednadžba (2.5). Ne radi se o tome da li je ta pretpostavka ispunjena, i pod kojim uvjetima. Ona je, jednostavno, točan izraz naše nesposobnosti da ugrađujemo korelacije u sistem na mikroskopskom nivou. Ta se nesposobnost može *kvantitativno* izraziti, jer svaki promatrač može kazati preko kojih prostornih i vremenskih skala usrednjava ponašanje sistema, odnosno s kojim razlučivanjem Δr i Δv može izmjeriti, na primjer, broj čestica u zadanom rasponu položaja i brzina:

$$P(\mathbf{r}; \mathbf{v})\Delta r\Delta v.$$

Za sve finije skale od ove, pretpostavka (2.5) je jedina, koja mu je dostupna; kad bi na tim skalama i bilo korelacija, on ih ne bi primijetio. Tada će *za njega* vrijediti ‘zakon porasta entropije’, na svim dužim skalama. Drugi promatrač, koji ima bolje razlučivanje, vidjet će povremeno kako entropija prvog promatrača pada ili

raste; no i on će imati svoju funkciju entropije, povezanu s njegovom finijom skalom, na kojoj će opet biti prisiljen napraviti pretpostavku kaosa (2.5), i tako će se naći u istom položaju kao prvi promatrač, ali s nešto dužim relaksacijskim vremenom.

Termalizacijsko ili relaksacijsko vrijeme je, prema tome, vrijeme potrebno da promatrač izgubi informaciju o početnim uvjetima, odnosno bude prisiljen prihvatiti pretpostavku molekularnog kaosa. Ono je subjektivno uvjetovano njegovom instrumentacijom, a objektivno vremenom potrebnim da početni uvjeti budu izraženi tako finim korelacijama među česticama, da je te korelacije moguće poremetiti i rijetkim, nasumičnim udarima koji dolaze preko granice sistema. Kad je broj čestica velik, ovo drugo, objektivno, vrijeme je daleko kraće od prvoga, subjektivnoga. Objektivna narav termodinamičkih zakona može se onda ovako sažeti: kad je broj čestica 10^{24} , svi promatrači imaju jednako slabo razlučivanje.¹

2.2 Ansambl: univerzalni nasumični model

U prethodnom smo odjeljku vidjeli, da nasumični model oponaša jedan realni sistem u termodinamičkoj ravnoteži, ako pretpostavimo da postoji termalizacijsko vrijeme τ takvo, da raspodjela čestica u danom trenutku nije nikako korelirana sa raspodjelom u trenucima, koji su od njega udaljeni za više od τ . To znači, ako mjerimo neku fizikalnu veličinu $f(t)$ tokom vremena značajno dužeg od τ , onda se izmjerena prosječna vrijednost te veličine,

$$\bar{f} = \lim_{\Delta T \gg \tau} \frac{1}{\Delta T} \int_{\Delta T} f(t) dt, \quad (2.6)$$

ponaša kao da je dobivena usrednjavanjem preko nasumično odabranih položaja i brzina.

Ovu ideju je iskoristio Gibbs da oslobodi racionalno zasnivanje termodinamike od ovisnosti o pojednostavljenjima, kakvo je ono razrijeđenog plina, u koju je upala kinetička teorija. Pretpostavimo, zajedno s Gibbsom, da je sistem kojeg promatramo samo nasumično odabran uzorak između vrlo velikog broja takvih istih sistema; oni se međusobno razlikuju po položaju i brzini čestica, tako da između sebe iscrpljuju sve moguće položaje i brzine, baš kao što su na slici (2.1)

¹Ovo se ne odnosi na mikroskopske eksperimente, čija je bit upravo u tome, da se ide ispod termalizacijske skale: brzom pobudom sistema se ugradi neka mikroskopska korelacija, i onda se promatra, kako se ona ‘raspada’, tj. kako se sistem vraća u termodinamičku ravnotežu.

iscrpljene sve moguće razdiobe kuglica između dvije kutije. Jedna određena realizacija položaja i brzina se zove *konfiguracija* sistema; u modelu na slici (2.1), konfiguracija je jedna određena mikroskopska raspodjela kuglica. Kao i kod tih raspodjela, svaka se određena konfiguracija pojavljuje točno jedanput, tako da je ukupan broj sistema, između kojih biramo jedan kao uzorak, jednak ukupnom broju *različitih* konfiguracija danog sistema. Pitanje: možemo li tvrditi, da nasumično odabrana raspodjela ima neka određena svojstva? Odgovor: možemo, i to baš iz onog razloga, vidljivog na slici: gotovo je sigurno, da će nasumično odabran sistem biti jedan od onih u šiljku raspodjele, koji su svi sličnih svojstava; ta ćemo određena svojstva, kao npr. jednakost koncentracija, onda predvidjeti za sistem kojeg modeliramo nasumičnim odabirom.

Rezultat slijedi to sigurnije, što ima više sistema (tj. različitih konfiguracija), između kojih biramo naš uzorak. Njih će očito biti to više, što ima više čestica u sistemu. Sve što je potrebno, da se ova ideja provede u djelo, jest da se domislamo, što bi u općenitom slučaju odgovaralo razdiobi kuglica, odnosno jednoj konfiguraciji sistema. Kad nađemo općeniti opis konfiguracije, te svim konfiguracijama pridijelimo jednaku vjerojatnost, imat ćemo Gibbsov univerzalni nasumični model, koji se zove *ansambl*. Pojedine konfiguracije, tj. zamišljeni sistemi među kojima uzimamo nasumični uzorak, zovu se članovi ansambla.

Svaku konfiguraciju N čestica možemo opisati kao točku u $6N$ -dimenzionalnom prostoru impulsa i koordinata,

$$(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \equiv (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N), \quad (2.7)$$

te prema tome svaki član ansambla odgovara jednoj točki u ovom *faznom* ili *konfiguracionom* prostoru. Broj članova ansambla u elementu volumena faznog prostora

$$d\Gamma = d\mathbf{p}d\mathbf{q} \equiv d^3\mathbf{p}_1 \cdots d^3\mathbf{q}_N$$

je dan sa

$$P(\mathbf{p}, \mathbf{q})d\Gamma, \quad (2.8)$$

gdje se pojavljuje *funkcija raspodjele* članova ansambla. Vjerojatnost, da će nasumce odabrani sistem imati konfiguraciju (\mathbf{p}, \mathbf{q}) , iznosi prema tome

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})d\Gamma = \frac{P(\mathbf{p}, \mathbf{q})d\Gamma}{\int_{\Gamma} P(\mathbf{p}, \mathbf{q})d\Gamma}, \quad (2.9)$$

gdje integral ide preko cijelog volumena faznog prostora, dostupnog našem sistemu.

Ponovimo, da se članovima ansambla pridjeljuje *a priori* jednaka vjerojatnost da budu opaženi. Ova je pretpostavka razuman (neutralan) odraz našeg neznanja o sistemu. Drugim riječima, ako netko misli da treba pridijeliti veću vjerojatnost jednim konfiguracijama nego drugima, to može biti samo zato, što nešto zna o sistemu, što nije rekao — na primjer, da se čestice nekog plina ne nalaze bilo gdje u laboratoriju, nego su sve u jednoj boci. Tada treba redefinirati svoj ansambl tako, da za članove novog ansambla ne može reći ništa više, nego da imaju jednaku vjerojatnost. Odnosno, pretpostavka *a priori* jednakih vjerojatnosti se uvodi nakon što smo uključili svo svoje znanje o sistemu.

2.2.1 Stacionarnost i Liouvilleov teorem

Glavna ideja Gibbsove konstrukcije je da će *ravnotežno* stanje, tj. ono, koje je stacionarno u vremenu,

$$\frac{\partial P}{\partial t} = 0, \quad (2.10)$$

biti upravo najvjerojatnije stanje. Kao što se gore vidjelo, to trivijalno slijedi, ako prihvatimo postojanje relaksacijskog vremena, jer tada praktički nema šanse da tokom vremena izvučemo i jednu raspodjelu, koja se razlikuje od ravnotežne. No ipak, možemo se brinuti, nemaju li zakoni gibanja sami po sebi veću sklonost prema nekim dijelovima faznog prostora, nego prema drugima. Naime, ako bi u stacionarnom stanju zbog zakona gibanja raspodjela P poprimala veće vrijednosti u nekim dijelovima faznog prostora, onda bi se konfiguracijama u tom dijelu morala *a priori* pridijeliti veća vjerojatnost, nego ostalima, pa bi univerzalni nasumični model morao biti modificiran u odnosu na jednostavan primjer kuglica u kutijama, tako što se ne bi svim konfiguracijama pridala *a priori* jednaka vjerojatnost. Sad ćemo jednostavno pokazati, da nije tako: zakoni gibanja u stacionarnom stanju nemaju takvih posebnih sklonosti.

Tokom vremenske evolucije sistema, svaka točka u konfiguracionom prostoru putuje unutar volumena, koji joj je dostupan, odnosno, svaki član ansambla evoluiru s vremenom. Kako broj konfiguracija ostaje nepromijenjen, ostaje po definiciji sačuvan i broj članova ansambla, te za pripadnu funkciju raspodjele možemo napisati jednadžbu kontinuiteta:

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \nabla \cdot (P\mathbf{v}) = 0, \quad (2.11)$$

gdje se ‘brzina’ odnosi na kretanje točke u faznom prostoru. Eksplicitno,

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla P + P \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial}{\partial q_i} \dot{q}_i \right] = 0, \quad (2.12)$$

gdje prva dva člana predstavljaju potpunu (‘hidrodinamsku’) derivaciju P po vremenu, a treći identički iščezava, zbog Hamiltonovih jednadžbi gibanja:

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}. \quad (2.13)$$

Dakle, raspodjela točaka u faznom prostoru se ne mijenja tokom vremena,

$$\frac{dP}{dt} = 0, \quad (2.14)$$

i to se zove Liouvilleov teorem. On znači, da se evolucijom sistema putem konzervativnih jednadžbi gibanja ne može promijeniti volumen faznog prostora, koji mu je dostupan: taj se volumen ponaša kao nestlačiva tekućina. Ako sad uvrstimo uvjet stacionarnosti (2.10) u Liouvilleov teorem, dobit ćemo

$$\mathbf{v} \cdot \nabla P = 0, \quad (2.15)$$

i to je rezultat kojeg smo tražili. On kaže, da stacionarni sistem može evoluirati samo duž takvih putanja u faznom prostoru, koje su okomite na smjer gradijenta raspodjele P . To su, po definiciji gradijenta, upravo ‘ekvipotencijale’, tj. plohe konstantnog P .

Zakoni gibanja su dakle konzistentni s pretpostavkom *a priori* jednakih vjerojatnosti: oni kažu da je P konstantan za sve stacionarne članove ansambla, a ako svim članovima ansambla, pa i nestacionarnima, pridijelimo jednaku vjerojatnost, gotovo je sigurno da ćemo nasumičnim izvlačenjem dobiti predstavnika, koji je stacionaran. Ova konzistentnost vrijedi samo za univerzalni nasumični model u kojem je konfiguracija definirana tako, da treći član u jednadžbi kontinuiteta (2.12) iščezava; dakle, Hamiltonove jednadžbe gibanja određuju, što je ta ‘kutija’, čijem zauzimanju se pridjeljuje jednaka vjerojatnost. Na primjer, u prostoru koordinata i brzina (ne impulsa), Hamiltonove jednadžbe u načelu ne vrijede, tako da bi raspodjela $P'(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ za stacionarna stanja u tom prostoru bila nejednolika.

2.2.2 Statistička nezavisnost i aditivne invarijante

Ukoliko dva nezavisna sistema shvatimo kao jedan veći, možemo pisati

$$P_{12} d\Gamma_{12} = P_1 P_2 d\Gamma_1 d\Gamma_2, \quad (2.16)$$

jer se svaka konfiguracija složenog sistema dobiva kombiniranjem konfiguracija podsistema. U modelu ansambla, ova (pretpostavljena) nezavisnost daje definiciju ‘termalnog kontakta’: ukoliko su interakcije dvaju sistema slabe i nasumične, ne možemo ništa pametnije pretpostaviti, nego da one ne unose nove korelacije u sistem, tj. svaka konfiguracija složenog sistema je opet *a priori* jednako vjerojatna. Budući da je tada fazni prostor složenog sistema jednostavno (direktni) produkt faznih prostora podsistema,

$$d\Gamma_{12} = d\Gamma_1 d\Gamma_2,$$

to se za funkciju raspodjele sistema, koji se sastoji od dva podsistema u termalnom kontaktu, može pisati

$$\ln P_{12} = \ln P_1 + \ln P_2, \quad (2.17)$$

što daje važnu posljedicu pretpostavke o statističkoj nezavisnosti podsistema: *logaritama funkcije raspodjele je aditivan po podsistemima.*

Naglasimo, da ovo svojstvo ne slijedi automatski, niti je filozofske prirode; ono *neće* biti ispunjeno, kad god podsistemi imaju jake (‘determinističke’) interakcije. Tako, sasvim je pogrešno promatrati 18 g vodene pare kao statistički nezavisnu mješavinu 16 g kisika i 2 g vodika; naime, u vodenoj pari ćemo u neposrednoj blizini svakog atoma kisika pronaći dva atoma vodika, kako se kreću u istom smjeru, istom brzinom. Konfiguracije statističke (‘nasumične’) mješavine kisika i vodika, koje su tako korelirane, su *zanemarivo* malo vjerojatne. Broj konfiguracija koji je dostupan vodenoj pari, je iščezavajuće malen dio broja konfiguracija, koje može imati nezavisna mješavina:

$$\int_{\Gamma(\text{H}_2\text{O})} P_{\text{H}_2\text{O}} \ll \int_{\Gamma(\text{H}_2)} P_{\text{H}_2} \int_{\Gamma(\text{O}_2)} P_{\text{O}_2}. \quad (2.18)$$

Mehanička analiza pomoću Liouvilleovog teorema je pokazala da je funkcija raspodjele konstanta tokom evolucije stacionarnog sistema, dakle smije ovisiti samo o očuvanim veličinama, odnosno mehaničkim invarijantama. Aditivnost njenog logaritma nadalje znači, da on može biti najviše *linearna* funkcija *aditivnih* invarijanti gibanja

$$\ln P = \alpha N - \beta E + \gamma \cdot \mathbf{P} + \delta \cdot \mathbf{L}, \quad (2.19)$$

redom ukupnog broja čestica, energije, linearnog i zakretnog impulsa. Time je završeno općenito postavljanje ansambla. Budući da rijetko promatramo sisteme koji se gibaju kao cjelina, ovaj se rezultat može kratko pisati

$$\ln P = \alpha N - \beta E, \quad (2.20)$$

podrazumijevajući da su ukupni linearni i zakretni impulsi jednaki nuli.

Ovim razmatranjem smo došli do rafiniranijeg izraza pretpostavke o *a priori* jednakim vjerojatnostima članova ansambla: ukoliko razni članovi ansambla imaju različitu energiju ili broj čestica, *a priori* jednake vjerojatnosti se moraju pridijeliti samo onima, koji imaju jednaku energiju i broj čestica, dok oni koji se po tome razlikuju, mogu imati *a priori* različite vjerojatnosti, ali u skladu s izrazom (2.20). Da li im je u tom slučaju prikladno doista i pridijeliti takve različite vjerojatnosti, ovisi o fizikalnoj situaciji. Na primjer, fotoni imaju *a priori* jednaku vjerojatnost pojavljivanja u bilo kojem broju; za njih nije fizikalno uzeti ovisnost o N u izrazu (2.20).

2.2.3 Mikrokanski ansambl i entropija

Ukoliko je sistem izoliran, te ne izmjenjuje s okolinom ni čestice, ni energiju, svi članovi u jednadžbi (2.20) su konstantni, pa se može pisati

$$P(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \begin{cases} \text{const.} & N(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = N_0, E(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = E_0, \\ 0 & \text{inače.} \end{cases} \quad (2.21)$$

Ovdje je $N(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ jednostavno broj N , koji se pojavljuje u definiciji (2.7). Riječima, svaka konfiguracija koja ima dani broj čestica i danu energiju se pojavljuje s jednakom vjerojatnošću, a ostale se ne pojavljuju. Ovaj se ansambl zove *mikrokanski*.

Očito je distribuciju u (2.21) moguće napisati kao proporcionalnu Kroneckerovom simbolu δ_{NN_0} . Za energiju, koja je neprekidna varijabla, ulogu Kroneckerovog simbola igra Diracova delta funkcija, pa je ukratko

$$P(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \text{const.} \times \delta_{NN_0} \delta(E(\mathbf{p}, \mathbf{q}) - E_0). \quad (2.22)$$

Pri tome, konstanta mora biti namještena tako, da

$$\sum_N \int_{\Gamma(N)} P(\mathbf{p}, \mathbf{q}) d\mathbf{p} d\mathbf{q} = \text{const.} \int_{\Gamma(N_0, E_0)} d\mathbf{p} d\mathbf{q} = W \quad (2.23)$$

bude jednako ukupnom broju konfiguracija (članova ansambla), dostupnih sistemu, koji se označava sa W . Kako se u ovoj jednadžbi pojavljuje volumen faznog prostora dostupan sistemu, očito je to drugi način da se izrazi ukupni broj konfiguracija. Konstanta

$$\text{const.} = \frac{W}{\Gamma(N_0, E_0)}, \quad (2.24)$$

tako služi samo pretvaranju jedinica, iz dimenzionalnih (volumen dostupnog faznog prostora) u bezdimenzionalne (broj konfiguracija). Njezinu je dimenziju lako odrediti: točka u faznom prostoru (2.7) ima dimenziju kao $(pq)^{3N}$, a dimenzija produkta pq je ista kao [energija \times vrijeme], što je dimenzija funkcije *djelovanja*. Dakle, ako je h neka konstanta dimenzije djelovanja, onda je

$$\frac{W}{\Gamma(N_0, E_0)} = \frac{1}{h^{3N_0}}, \quad (2.25)$$

i sad se postavlja pitanje, možemo li toj konstanti pridijeliti neko fizikalno značenje. Unutar klasične fizike, ne možemo, i to iz vrlo jednostavnog razloga, što je klasično dopušten bilo koji iznos položaja i impulsa, pa je broj W beskonačan (i to kao c^{6N_0} , gdje je c kontinuum, broj točaka realnog intervala). Dakle, u klasičnoj fizici, h služi kao proizvoljna ‘jedinica zapremine’ faznog prostora, u kojem ne možemo brojati točku po točku, ali možemo reći nešto kao ‘ova bačva ima toliko litara, ili toliko galona’.

Bitan rezultat ovih razmatranja jest da se sad može napisati funkcija entropije mikrokanonskog ansambla, i to vrlo jednostavno;

$$\sigma = \ln W = \ln \frac{\Gamma(N, E)}{h^s}, \quad (2.26)$$

dakle kao logaritam volumena faznog prostora, dostupnog sistemu, i izraženog bezdimenzionalnim jedinicama. (Ovdje je s broj stupnjeva slobode sistema, za nas $s = 3N_0$.) Entropija σ je očito aditivna po nezavisnim podsistemima, jer je za njih po definiciji nezavisnosti

$$\Gamma_{12} = \Gamma_1 \Gamma_2, \quad (2.27)$$

a $N_{12} = N_1 + N_2$. Proizvoljni izbor jedinica h mijenja entropiju do na aditivnu konstantu. Kad se pokaže, da ova funkcija odgovara termodinamičkoj entropiji, imat ćemo sadržajno objašnjenje termodinamike. Za sada, uočimo kako ona vrlo prirodno ovisi o ‘mehaničkim’ ograničenjima sistema, kakav je npr. volumen posude: očito je bitna karakteristika mehaničkih ograničenja da prisiljavaju sistem da boravi u određenom dijelu faznog prostora. Već možemo predvidjeti, da će entropija narasti, ako se mehaničko ograničenje ukloni, jer se dostupan volumen faznog prostora povećava. Isto, interakcije uvijek smanjuju entropiju, jer također djeluju kao ograničavanje gibanja, kao što se vidi iz (2.18).

Izraz (2.26) omogućuje kvantitativno izražavanje količine informacije o sistemu. Na primjer, ako ne znam gdje je gram metana u laboratoriju volumena

30m^3 , moram pretpostaviti da je jednoliko raspoređen; no ako mi onda netko kaže, da se zapravo sav nalazi u boci volumena jedne litre, funkcija entropije mojeg novog ansambla će se razlikovati od stare za

$$\Delta\sigma = N[\ln(0.001\text{m}^3) - \ln(30\text{m}^3)] = -10.3N, \quad (2.28)$$

gdje je N broj molekula metana u jednom gramu. *Pad entropije odgovara dobitku informacije.*

No isti taj račun se može i drugačije interpretirati. Mogu se pitati, kolika je vjerojatnost da se gram metana *spontano* skupi u prostor volumena jedne litre. Ona je jednaka broju takvih konfiguracija, podijeljenom ukupnim brojem konfiguracija:

$$\frac{W(0.001\text{m}^3)}{W(30\text{m}^3)} = e^{\Delta\sigma} = e^{-10.3N}, \quad (2.29)$$

što je vrlo malo. *Eksponent entropije je jednak (relativnoj) vjerojatnosti.*

Ova druga interpretacija znači da mogu mirno računati entropije *neravnotežnih* stanja, odnosno vjerojatnost fluktuacija.² Naime, ono što je čitav fazni prostor u slučaju kad je plin u boci, sadrži (jako) neravnotežne konfiguracije, kad je plin posvuda u laboratoriju; entropija neravnotežnog stanja je jednostavno logaritam volumena onog dijela faznog prostora, kojeg zauzimaju konfiguracije, koje pripadaju tom neravnotežnom stanju (ovdje: stanju malog volumena).

Sad se može do kraja shvatiti misteriozni Boltzmannov rezultat, da ako je sistem nekoreliran, najvjerojatnije ćemo ga zateći u maksimumu ili minimumu entropije. To je kao s dobitkom na lutriji: ako igramo, najvjerojatnije će nam dobitak biti nula (minimalni dobitak, odgovara maksimumu entropije). Ako smo jednom slučajno imali dobitak, najvjerojatnije ni u prethodnoj, ni u idućoj igri nismo dobili ništa: našli smo se u lokalnom maksimumu dobitka (lokalnom minimumu entropije). Najmanje je pak vjerojatno, da će nam dobiti redom rasti, ili redom padati, tokom nekoliko sukcesivnih igara. Ako netko igra svaki tjedan, ne može ništa više reći. No ako netko igra svaki dan (promatrač sa finijim razlučivanjem), a usrednjava svoje dobitke preko sedam dana (koristi funkciju entropije onog grubljeg promatrača), onda će vidjeti fluktuacije: funkcija dobitka će se malo zaobliti, i pojaviti će se povremeni usponi i padovi. Ako pak ne usrednjava (koristi svoju funkciju entropije), sve će mu izgledati isto, kao onome koji igra svakih sedam dana, samo na drugoj vremenskoj skali.

²Toga se prvi sjetio Einstein, i tako dao fizikalnu interpretaciju činjenice, da $S = \ln W$ povlači $W = \exp S$!

2.2.4 Entropija kuglica u kutijama

Vratimo se sad nasumičnom modelu (2.1). Budući da je fazni prostor diskretan, ukupan broj konfiguracija je konačan,

$$W = 2^N,$$

odakle slijedi entropija

$$\sigma = \ln W = N \ln 2. \quad (2.30)$$

Sad se možemo pitati, kolika je entropija najvjerojatnijeg stanja. To je ono, za koje je broj kuglica u obje kutije jednak, $M = N/2$. Iz (2.1) i (2.2) imamo

$$\sigma(N/2) = \ln W(N/2) = \ln \binom{N}{N/2} = N \ln 2 - \frac{1}{2} \ln \frac{N\pi}{2}, \quad (2.31)$$

što znači da se entropija najvjerojatnije razdiobe *zanemarivo* razlikuje od entropije cijelog ansambla, kad je N velik; naime tada je $\ln N \ll N$. To se može drugačije reći, da informacija, da je sistem zatečen u stanju jednakog broja kuglica, nije naročito vrijedna: dobitak entropije od te dodatne informacije je svega $\sim \ln N$, zanemariv u odnosu na entropiju ansambla kao cjeline. S druge je strane informacija, da je plin u maloj boci, bila vrlo vrijedna: dobitak (2.28) je bio $\sim N$.

Za koje će razdiobe kuglica informacija biti slične vrijednosti? Očito za one, koje se nalaze u 'krilima' raspodjele na slici 2.1. Kvantitativno, za $N, M \gg 1$ Stirlingova formula daje

$$\begin{aligned} \sigma(M) &= \ln \binom{N}{M} \\ &\approx -M \ln \frac{M}{N} - (N - M) \ln \left(1 - \frac{M}{N}\right) \\ &\quad - \frac{1}{2} \ln \left[2\pi N \frac{M}{N} \left(1 - \frac{M}{N}\right) \right], \end{aligned} \quad (2.32)$$

i pitamo se, kad će razlika

$$\Delta\sigma = \sigma(M) - N \ln 2$$

biti reda $\sim N$ (vrijedna informacija), a kad reda $\sim \ln N$ (bezvrijedna informacija). Vidi se da je uvijek $\Delta\sigma < 0$, jer svaka informacija smanjuje entropiju. Kad uvedemo $x = M/N - 0.5$, može se pisati

$$2\Delta\sigma = -N \left[\ln(1 - 4x^2) - 2x \ln \left(\frac{1 - 2x}{1 + 2x} \right) \right] - \ln \left[\frac{N\pi(1 - 4x^2)}{2} \right]. \quad (2.33)$$

Očito, kad $x \rightarrow 0$ (simetrične raspodjele), faktor uz N iščezava, pa ostaje komad $\sim \ln N$: takvi x daju bezvrijednu informaciju. Za male x i $N \gg 1$, razvoj u x daje

$$\Delta\sigma = -\frac{1}{2} \ln \left[\frac{N\pi}{2} \right] - 2Nx^2 + \mathcal{O}(x^4). \quad (2.34)$$

Sad je jasno, zašto je dobitak informacije u $\sim \ln N$ bezvrijedan: njega imamo za svaki x , čim znamo da imamo neki određeni x , a ne bilo koji. Član u x^2 počne dobivati na važnosti tek kad postane

$$2Nx^2 > 1,$$

odnosno, informacija da je sistem u stanju nekog x postaje zanimljiva tek za $|x| > \sim 1/\sqrt{N}$, kao što smo i očekivali.

2.3 Veza s termodinamikom

2.3.1 Uvjeti ravnoteže složenog sistema

U ovom odjeljku promatrat ćemo izolirani sistem sastavljen od dva podsistema, povezana na određeni način. Entropija ravnotežnog stanja složenog sistema će ovisiti o broju čestica, energiji, i mehaničkim varijablama:

$$\sigma = \sigma(N_i, U, x_\nu), \quad (2.35)$$

gdje su N_i brojevi čestica raznih vrsta, $U = \langle E \rangle$ je očekivana (najvjerojatnija) vrijednost energije, a x_ν su mehaničke varijable. Prema aditivnosti vrijedi

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2, \quad (2.36)$$

a uvjet ravnoteže jest da se entropija sistema ne mijenja, ma kako se mijenjale entropije podsistema:

$$\delta\sigma = \delta\sigma_1 + \delta\sigma_2 = 0. \quad (2.37)$$

Kad varijacije entropije podsistema potječu od raznih varijabli, ovo će dati vezu među derivacijama entropije po tim varijablama, dakle vezu među njima konjugiranim varijablama s obzirom na entropiju.

Toplinska ravnoteža

Neka su podsistemi povezani na takav način, da mogu izmjenjivati samo energiju. Tada

$$\delta\sigma = \frac{\partial\sigma_1}{\partial U}\delta U_1 + \frac{\partial\sigma_2}{\partial U}\delta U_2 = 0, \quad (2.38)$$

no kako je čitav sistem izoliran, to mora biti

$$\delta U = \delta U_1 + \delta U_2 = 0, \quad (2.39)$$

iz čega onda slijedi

$$\delta\sigma = \left[\frac{\partial\sigma_1}{\partial U} - \frac{\partial\sigma_2}{\partial U} \right] \delta U_1 = 0, \quad (2.40)$$

odnosno

$$\frac{\partial\sigma_1}{\partial U} = \frac{\partial\sigma_2}{\partial U}, \quad (2.41)$$

jer je varijacija energije bila proizvoljna. Dakle, ako derivaciju po energiji nazovemo

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U} \right)_{N,x_\nu}, \quad (2.42)$$

onda se uvjet toplinske ravnoteže može pisati

$$\tau_1 = \tau_2. \quad (2.43)$$

Što ako dovedemo u kontakt dva tijela, takva da je $\tau_1 \neq \tau_2$? Uklanjanjem toplinske izolacije — mehaničkog ograničenja, koje je sprečavalo kontakt — entropija će se povećati, pa imamo

$$\delta\sigma = \left[\frac{1}{\tau_1} - \frac{1}{\tau_2} \right] \delta U_1 > 0, \quad (2.44)$$

iz čega se vidi

$$\tau_1 < \tau_2 \Rightarrow \delta U_1 > 0, \quad (2.45)$$

odnosno u kontaktu će rasti energija onog podsistema, čiji je τ bio manji. Očito se τ ponaša kao temperatura.

Mehanička ravnoteža

Zamislimo, da je pregrada između dva podsistema takva, da može i razmjenjivati energiju i pomicati se. Tada je jedina zanimljiva mehanička varijabla volumen, $x_\nu \rightarrow V$, te je

$$\delta\sigma = \frac{\partial\sigma_1}{\partial U}\delta U_1 + \frac{\partial\sigma_2}{\partial U}\delta U_2 + \frac{\partial\sigma_1}{\partial V}\delta V_1 + \frac{\partial\sigma_2}{\partial V}\delta V_2 = 0. \quad (2.46)$$

U toplinskoj ravnoteži, prva dva člana se zbroje u nulu, kao u prethodnom odjeljku, a kako je ukupni volumen nepromijenjen,

$$\delta V = \delta V_1 + \delta V_2 = 0, \quad (2.47)$$

to slijedi

$$\delta\sigma = \left[\frac{\partial\sigma_1}{\partial V} - \frac{\partial\sigma_2}{\partial V} \right] \delta V = 0, \quad (2.48)$$

ili

$$\frac{\partial\sigma_1}{\partial V} = \frac{\partial\sigma_2}{\partial V}, \quad (2.49)$$

na isti način kao ranije. Možemo definirati

$$\frac{\Pi}{\tau} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial V} \right)_{U,N} \quad (2.50)$$

i tada se uvjet mehaničke ravnoteže pri jednakim temperaturama piše

$$\Pi_1 = \Pi_2. \quad (2.51)$$

Očito, Π se ponaša kao pritisak. Općenito, za bilo koju mehaničku varijablu (generaliziranu koordinatu) x_ν možemo definirati odgovarajuću generaliziranu silu X_ν sa

$$\frac{X_\nu}{\tau} = \frac{\partial\sigma}{\partial x_\nu} \quad (2.52)$$

i tada je uvjet ravnoteže kod jednakih temperatura, da generalizirane sile budu jednake.

Kao i kod toplinske ravnoteže, možemo se pitati kako sistem ide u ravnotežu, ako ona u početku ne postoji. Neka je prvo $\Pi_1 \neq \Pi_2$, uz jednake temperature. Kad uklonimo mehaničku prepreku koja je sprečavala pomicanje pregrade, entropija će se povećati,

$$\delta\sigma = \frac{1}{\tau} [\Pi_1 - \Pi_2] \delta V_1 > 0, \quad (2.53)$$

odakle se vidi,

$$\Pi_1 > \Pi_2 \Rightarrow \delta V_1 > 0, \quad (2.54)$$

odnosno povećavat će se volumen onog podsistema, koji ima veći Π .

Ravnoteža broja čestica

Neka sada barijera može propuštati energiju i čestice. U toplinskoj ravnoteži je

$$\delta\sigma = \frac{\partial\sigma_1}{\partial N_1}\delta N_1 + \frac{\partial\sigma_2}{\partial N_2}\delta N_2 = 0. \quad (2.55)$$

Definirajmo *kemijski potencijal*

$$-\frac{\mu}{\tau} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N} \right)_{U,V}, \quad (2.56)$$

te iz zahtjeva da ukupni broj čestica ostane nepromijenjen, slijedi zahtjev ravnoteže:

$$\mu_1 = \mu_2. \quad (2.57)$$

Ako je $\mu_1 \neq \mu_2$, pa se pregrada probuši, ravnoteža će se uspostavljati tako da

$$\delta\sigma = -\frac{1}{\tau} [\mu_1 - \mu_2] \delta N_1 > 0, \quad (2.58)$$

odnosno

$$\mu_1 > \mu_2 \Rightarrow \delta N_1 < 0, \quad (2.59)$$

pa će podsistem s većim kemijskim potencijalom *gubiti* čestice.

2.3.2 Termodinamička interpretacija

Prema definiciji (2.26), entropija je funkcija energije, broja čestica i vanjskih ('mehaničkih') varijabli, koje ograničavaju dostupan fazni prostor. Ako njih malo promijenimo, dobit ćemo novo ravnotežno stanje, čija se entropija razlikuje od prijašnje za

$$d\sigma = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U} \right) dU + \sum_{\nu} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial x_{\nu}} \right) dx_{\nu} + \sum_i \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_i} \right) dN_i, \quad (2.60)$$

a kad se uvrste definicije odgovarajućih derivacija iz prethodnih odjeljaka, to postane

$$d\sigma = \frac{1}{\tau}dU + \frac{1}{\tau} \sum_{\nu} X_{\nu}dx_{\nu} - \frac{1}{\tau} \sum_i \mu_i dN_i. \quad (2.61)$$

Ako specijaliziramo ovaj izraz na samo jednu mehaničku varijablu, volumen, i samo jednu vrstu čestica, te prebacimo diferencijal energije na jednu stranu jednadžbe, dobije se

$$dU = \tau d\sigma - \Pi dV + \mu dN, \quad (2.62)$$

u čemu prepoznajemo prvi zakon termodinamike,

$$dU = TdS - pdV + \mu dN.$$

Identifikacija termodinamičkih varijabli počiva na tome, da se u izrazu (2.62) pojavljuje $\tau d\sigma$ kao onaj dio promjene unutarnje energije, koji se ne može izraziti makroskopskim varijablama. No to je upravo ono što se u termodinamici naziva toplina. Dakle, imamo korespondenciju

$$\tau d\sigma = TdS, \quad (2.63)$$

a kako je statistička entropija σ aditivna po podsistemima, kao i termodinamička entropija S , tj. obje su ekstenzivne, dok su varijable T i τ jednake za podsisteme u ravnoteži (intenzivne), to ova korespondencija povlači takvu proporcionalnost svakog para za sebe,

$$\frac{\tau}{T} = \text{const.} = \frac{S}{\sigma},$$

da ovaj omjer mora biti univerzalna konstanta, odnosno njegov numerički iznos smije ovisiti samo o izboru jedinica. Ako za T uzmemo Kelvinovu skalu, tada je

$$\tau = kT, \quad (2.64)$$

gdje je k Boltzmannova konstanta, pa je prema tome

$$S = k\sigma, \quad \Pi = p. \quad (2.65)$$

Poglavlje 3

Kanonski i velekanonski ansambl

Najjednostavniji i intuitivno najprozirniji univerzalni nasumični model je onaj, kojeg je Gibbs nazvao mikrokanonski ansambl, a čiji svi članovi imaju jednaku energiju. Za njega je, dakle, $U(\equiv \langle E \rangle) = E$, jedina energija, koja se pojavljuje. Iako često najzgodniji za teorijska razmatranja, nije tako ugodan za praktično računanje. Osim toga, ne odgovara često eksperimentalnoj situaciji, kad je zadana temperatura, a ne unutarnja energija. Zato je već Gibbs uveo druge ansamble, a kako su svi oni univerzalni, to će se pokazati da su u pogledu računanja srednjih vrijednosti ekvivalentni.

3.1 Kanonski ansambl

3.1.1 Mali podsistem velikog mikrokanonskog sistema

Promatrajmo sistem u termodinamičkoj ravnoteži, čija je funkcija raspodjele ona mikrokanonskog ansambla, zadane energije E_t . Izolirajmo unutar njega vrlo mali podsistem, tako da on može slobodno razmjenjivati energiju s velikim sistemom, ali ne i čestice. Veliki sistem ćemo nazvati *termostat*, i pripadne varijable označavati indeksom t ; imamo

$$E_t = E + E_o, \quad E \ll E_o, \quad (3.1)$$

gdje je E energija podsistema, a E_o energija okoline, tj. termostata bez podsistema. Pitamo se, kolika je vjerojatnost da ćemo podsistem zateći u stanju energije E , ako je ukupna energija zadana, tj. bez obzira, u kojem se stanju nalazila okolina:

$$\rho(E)d\Gamma = C\Delta\Gamma_o d\Gamma, \quad (3.2)$$

gdje je C normalizacijska konstanta, i sve što nas zanima je volumen faznog prostora dostupan okolini, ako znamo da je podsistem u stanju energije E . Prema definiciji entropije,

$$\Delta\Gamma_o = \exp(\sigma_o(E_o)) = \exp(\sigma_o(E_t - E)). \quad (3.3)$$

Budući da je razlika energija okoline i cijelog termostata vrlo mala,

$$\sigma_o(E_t - E) \approx \sigma_o(E_t) - \left(\frac{\partial \sigma_o}{\partial E} \right) \Big|_{E=E_t} E \quad (3.4)$$

je po pretpostavci dobra aproksimacija; derivacija koja se pojavljuje, nije ništa do li inverzna temperatura, jer je podsistem u toplinskoj ravnoteži s velikim sistemom. Kad se to uvrsti gore, dobije se

$$\rho(E) = A \exp(-E/\tau), \quad (3.5)$$

gdje je A opet normalizacija. Logaritam ove gustoće vjerojatnosti je aditivan po podsistemima, kako i treba biti:

$$\ln \rho_1(E_1) + \ln \rho_2(E_2) = \ln(A_1 A_2) - (E_1 + E_2)/\tau = \ln \rho_{12}(E_{12}),$$

jer je konstanta normalizacije složenog sistema $A_{12} = A_1 A_2$.

Iz ovog izvoda je jasno, da pitanje ‘koja je vjerojatnost da podsistem ima energiju E ’ ima smisla samo jer se podrazumijeva da je podsistem u toplinskoj ravnoteži s okolinom. Drugim riječima, fizikalni uvjet za pojavljivanje kanonske raspodjele je pretpostavka *jednakosti temperature* svih članova ansambla (koju temperaturu zadaje termostat), isto kao što je za mikrokanonski ansambl bila bitna pretpostavka jednakosti energije.

3.1.2 Najvjerojatnija raspodjela za zadanu prosječnu energiju

Izvod u prethodnom odjeljku je bio vrlo lagan, i fizikalno proziran, zahvaljujući interpretaciji eksponenta entropije kao vjerojatnosti. No ta je interpretacija zahtijevala opsežnu pripremu, putem mikrokanonske raspodjele. Zanimljivo je zato vidjeti kako se kanonska raspodjela može dobiti ‘na prste’, sa vrlo siromašnim pojmovnim aparatom.

Uzmimo ansambl od N članova, te neka je N_1 od njih energije E_1 , N_2 energije E_2 , i tako dalje. Pitamo se, kakvu vjerojatnost pojavljivanja treba očekivati za bilo

koji od njih, ako želimo da *prosječna* energija člana ansambla bude neka zadana energija ϵ , tj. da ukupna energija i broj članova ansambla bude

$$E = N\epsilon = \sum_i N_i E_i, \quad N = \sum_i N_i. \quad (3.6)$$

Drugim riječima, treba naći najvjerojatniju od svih raspodjela $p_i = N_i/N$, koje imaju svojstvo, da očekivana vrijednost

$$\langle E \rangle = \sum_i p_i E_i \quad (3.7)$$

poprimi upravo zadanu vrijednost $\langle E \rangle = \epsilon$. Ako članove ansambla biramo nasumce, vjerojatnost da ćemo dobiti niz (N_1, N_2, \dots) je proporcionalna broju načina kako možemo izabrati baš taj niz,

$$P(N_1, N_2, \dots) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots}. \quad (3.8)$$

Ovaj izraz poprima najveću vrijednost kada su svi N_i jednaki, tj. za $p_i = \text{const.}$; kad imamo samo dvije ‘kutije’, to je upravo binomni koeficijent, koji je maksimalan za simetričnu raspodjelu. No tada energija neće biti ona zadana; dakle trebamo tražiti najvjerojatniju raspodjelu N_i -eva uz dodatni uvjet zadane očekivane vrijednosti energije i broja članova ansambla. Ti se dodatni uvjeti uključuju pomoću Lagrangeovih multiplikatora α i β :

$$\frac{\partial}{\partial N_k} \left(\ln P + \alpha \sum_i N_i - \beta \sum_i N_i E_i \right) = 0, \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\ln P + \alpha \sum_i N_i - \beta \sum_i N_i E_i \right) = N, \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln P + \alpha \sum_i N_i - \beta \sum_i N_i E_i \right) = -N\epsilon. \quad (3.11)$$

Ovdje treba uvrstiti Stirlingov izraz za faktorijele,

$$\ln N_i! = N_i(\ln N_i - 1),$$

pa jednadžba (3.9) daje

$$\ln N_k - \alpha + \beta E_k = 0 \Rightarrow N_k = e^{\alpha - \beta E_k}, \quad (3.12)$$

odnosno

$$p(E_i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \quad (3.13)$$

je vjerojatnost pojavljivanja člana ansambla energije E_i , koja daje šiljak raspodjele (3.8) uz zadanu ukupnu energiju i broj čestica.

Ovaj je izvod poučan utoliko, što se vidi da mi zapravo *nismo* napustili princip *a priori* jednakih vjerojatnosti pojedinih članova ansambla, samo smo ga reformulirali tako, da možemo uključivati dodatne informacije koje imamo o sistemu. Nova formulacija glasi: koja je raspodjela najvjerojatnija od onih, koje su sukladne s informacijom o očekivanoj vrijednosti neke varijable; ako tu informaciju nemamo, dobit ćemo natrag *a priori* jednake vjerojatnosti, a ako je imamo, ‘deformirat’ ćemo vjerojatnosti točno tako, da se ta informacija reproducira, ali bez ikakvih dodatnih pretpostavki, tj. nećemo tvrditi da se događa išta, osim onog što je pod takvim uvjetima najvjerojatnije. Tako deformirani ansambl će onda i dalje imati svojstvo stacionarnosti: nasumce izvučeni predstavnici će s golemom vjerojatnošću biti istih svojstava.

S druge strane, ovdje još nije utvrđeno kakvu bi vezu imao multiplikator β s temperaturom; tu smo vezu u prošlom odjeljku dobili vrlo jednostavno, naslanjajući se na termodinamičku interpretaciju mikrokanonske entropije. Dakle, $\beta = 1/\tau = 1/(kT)$.

3.1.3 Normalizacija kanonske raspodjele

Važno je uočiti, da jednadžba (3.13) daje vjerojatnost nalaženja jednog pojedinog člana ansambla energije E_i , no ne govori ništa o vjerojatnosti nalaženja *bilo kojeg* člana na toj energiji. Ova druga vjerojatnost je dana sa

$$w(E) = W(E)p(E), \quad (3.14)$$

gdje je $W(E)$ broj članova ansambla koji imaju energiju E . Kako broj konfiguracija, koje imaju neku energiju, brzo raste s energijom, umnožak rastuće i padajuće krivulje će dati oštar šiljak na energiji \bar{E} :

$$\left. \frac{\partial w}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} = 0, \quad (3.15)$$

što je upravo najvjerojatnija vrijednost energije. Ovaj šiljak znači da se kanonski ansambl kao model ravnotežne termodinamike u stvari ne razlikuje od mikrokanonskog: nasumce izvučeni predstavnici će imati podjednaku energiju. Razlika je u

tome što će se sad pojaviti (makroskopski zanemarive) fluktuacije energije, koje su upravo vezane uz fiksiranost temperature.

Ova razmatranja možemo iskoristiti da fizikalno interpretiramo normu kanonske raspodjele, tj. konstantu A u (3.5). Neka je $\Gamma(E)$ volumen faznog prostora, koji obuhvaća sve konfiguracije čija je energija najviše E . Neka je ΔE širina šiljka oko najvjerojatnije energije; volumen faznog prostora koji pripada stanjima u šiljku je onda

$$\Delta\Gamma(E) = \Gamma(E) - \Gamma(E - \Delta E) = \left. \frac{\partial\Gamma(E)}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} \Delta E. \quad (3.16)$$

Aproksimirajući šiljak pravokutnikom, možemo pisati normalizaciju

$$\rho(\bar{E})\Delta\Gamma(\bar{E}) = 1, \quad (3.17)$$

u skladu s idejom, da su sve raspodjele u šiljku podjednako vjerojatne, a zajedno iscrpljuju sve, što se događa. Time smo, u stvari, definirali mikrokanonski ansambl, ekvivalentan ovom kanonskom. Entropija kanonskog ansambla se sad može definirati kao entropija ekvivalentnog mikrokanonskog:

$$\sigma = \ln \Delta\Gamma(\bar{E}) = -\ln \rho(\bar{E}) = -\ln A + U/(kT), \quad (3.18)$$

gdje smo upotrijebili termodinamičku notaciju U za najvjerojatniju energiju. Odavde je

$$A = \exp\left(\frac{U - kT\sigma}{kT}\right) = e^{\frac{F}{kT}}, \quad (3.19)$$

po definiciji Helmholtzove slobodne energije. Dakle je

$$\rho(E) = e^{\frac{F-E}{kT}}. \quad (3.20)$$

S druge strane, jednadžba (3.13) je dala prirodnu normalizaciju u terminima svih mogućih stanja; uspoređivanjem se vidi

$$e^{\frac{F}{kT}} = \frac{1}{Z},$$

gdje smo uveli particionu funkciju ili sumu po stanjima,

$$Z \equiv \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (3.21)$$

pa se dobije

$$F = -kT \ln Z, \quad (3.22)$$

ili po definiciji Massieuove funkcije (1.58),

$$\Psi_C = \ln Z, \quad (3.23)$$

što je posebno elegantan rezultat: kanonska Massieuova funkcija je logaritam kanonske sume po stanjima. Gibbs je logaritam particione funkcije nazvao *indeks vjerojatnosti*, ili indeksna funkcija, pa možemo reći da smo upravo dokazali, da je indeksna funkcija iz statističke fizike jednaka Massieuovoj funkciji iz termodinamike.

3.1.4 Entropija i toplina

Neka je

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \quad (3.24)$$

vjerojatnost, da ćemo zateći član kanonskog ansambla u stanju energije E_i . Kako je, prema (1.58),

$$\ln Z = \Psi_C = \sigma - \beta U, \quad (3.25)$$

to se entropija može pisati

$$\sigma = \ln Z + \sum_i p_i \beta E_i = \ln Z - \sum_i p_i (\ln p_i + \ln Z), \quad (3.26)$$

gdje prva jednakost slijedi iz interpretacije $U = \langle E \rangle$, a druga iz logaritma (3.24). Kako je $\sum p_i = 1$, dobije se

$$\sigma = - \sum_i p_i \ln p_i, \quad (3.27)$$

kompaktan i poučan izraz, za entropiju kanonski raspodijeljenog sistema. Možemo ga čitati

$$\sigma = \left\langle \ln \frac{1}{p_i} \right\rangle = \left\langle \ln \frac{1}{\rho(E_i)} \right\rangle = \ln \frac{1}{\rho(\langle E \rangle)} = \ln \Delta \Gamma, \quad (3.28)$$

gdje prva jednakost slijedi iz definicije očekivane vrijednosti, druga je mala neurednost s jedinicama (p_i su bezdimenzionalni, a ρ je gustoća u faznom prostoru), treća je posljedica linearne ovisnosti logaritma raspodjele o energiji, a četvrta normalizacije (3.17). Vidimo, dakle, da se izraz (3.27) slaže s prijašnjom definicijom entropije, odnosno, daje istu vrijednost entropije kao ekvivalentni mikrokanonski ansambl.

Promotrimo diferencijal entropije (3.27). On je

$$d\sigma = - \sum_i (\ln p_i + 1) dp_i = - \sum_i \ln p_i dp_i, \quad (3.29)$$

jer je $\sum p_i = 1$, pa diferencijal te sume iščezava. Opet logaritmirajući (3.24),

$$d\sigma = \beta \sum_i E_i dp_i \iff \tau d\sigma = \sum_i E_i dp_i, \quad (3.30)$$

što odgovara izrazu za toplinu. No njega možemo i eksplicitno potražiti u

$$dU = \sum_i E_i dp_i + \sum_i p_i dE_i, \quad (3.31)$$

odakle dobivamo interpretacije rada i topline u kanonskoj raspodjeli,

$$\delta Q = \sum_i E_i \delta p_i, \quad \delta W = \sum_i p_i \delta E_i, \quad (3.32)$$

dakle toplina odgovara promjeni distribucije, dok rad odgovara promjeni energije članova ansambla. Očito je iz (3.24), da se pri fiksnim energijama članova ansambla raspodjela može mijenjati samo tako, da se mijenja temperatura. Eksplicitno,

$$\frac{\delta p_i}{p_i} = (\langle E \rangle - E_i) \delta \beta + \beta (\langle \delta E \rangle - \delta E_i). \quad (3.33)$$

Kad su energije fiksne, može se pisati

$$\delta p_i |_{\delta E_k=0} = p_i (\langle E \rangle - E_i) \delta \beta = p_i (E_i - \langle E \rangle) \frac{\delta \tau}{\tau^2}, \quad (3.34)$$

pa je toplinski kapacitet

$$c_V = \frac{\delta Q}{\delta T} = k \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{(kT)^2}, \quad (3.35)$$

jer je toplinski kapacitet definiran upravo toplinom, koja se apsorbira pri maloj promjeni temperature *bez* rada, tj. bez promjene mehaničkih varijabli, kao što je volumen.

S druge strane, energije članova ansambla se mogu mijenjati sa mehaničkim varijablama, tako za neki $x_\nu = x$ je

$$\delta E_i = \frac{\partial E_i}{\partial x} \delta x, \quad (3.36)$$

odakle je rad

$$\delta W = \sum_i p_i \frac{\partial E_i}{\partial x} \delta x \equiv K \delta x, \quad (3.37)$$

gdje smo definirali ‘silu’ K kojom se sistem opire promjeni varijable x . No zbog toplinskog doprinosa, ova ‘sila’ *nije* gradijent unutarnje energije:

$$\begin{aligned} \frac{\delta U}{\delta x} &= \left\langle \frac{\partial E}{\partial x} \right\rangle + \beta \left(\langle E \rangle \left\langle \frac{\partial E}{\partial x} \right\rangle - \left\langle E \frac{\partial E}{\partial x} \right\rangle \right) \\ &= K + \beta \left(UK - \left\langle E \frac{\partial E}{\partial x} \right\rangle \right), \end{aligned} \quad (3.38)$$

gdje smo za promjenu topline uzeli, da je temperatura konstantna. Za slučaj kad je mehanička varijabla volumen, ovaj izraz odgovara vezi (1.63) između izotermalne promjene unutarnje energije s volumenom, i isto takve promjene entropije.

3.2 Velekanonski ansambl

3.2.1 Mali podsistem velikog mikrokanonskog sistema

Promatrajmo mali dio termostata, koji može razmjenjivati s okolinom i energiju, i čestice. Tada je

$$E_t = E + E_o, \quad E \ll E_o, \quad N_t = N + N_o, \quad N \ll N_o, \quad (3.39)$$

gdje je E (N) energija (broj čestica) podsistema, a E_o (N_o) energija (broj čestica) okoline, tj. termostata bez podsistema. Pitamo se, kolika je vjerojatnost da ćemo podsistem zateći u stanju energije E , i broja čestica N , ako su energija i broj čestica termostata zadani, tj. bez obzira, u kojem se stanju nalazila okolina:

$$\rho(N, E) d\Gamma = C \Delta \Gamma_o(N_o, E_o) d\Gamma(N, E), \quad (3.40)$$

gdje je C normalizacijska konstanta, i sve što nas zanima je volumen faznog prostora dostupan okolini, ako znamo da je podsistem u stanju energije E , i broja čestica N . Prema definiciji entropije,

$$\Delta \Gamma_o(N_o, E_o) = \exp(\sigma_o(N_o, E_o)) = \exp(\sigma_o(N_t - N, E_t - E)). \quad (3.41)$$

Budući da je razlika energija, odnosno broja čestica, okoline i cijelog termostata vrlo mala,

$$\sigma_o(N_t - N, E_t - E) \approx \sigma_o(N_t, E_t) - \left(\frac{\partial \sigma_o}{\partial E} \right) \Big|_{E=E_t} E - \left(\frac{\partial \sigma_o}{\partial N} \right) \Big|_{N=N_t} N \quad (3.42)$$

je po pretpostavci dobra aproksimacija; derivacije koja se pojavljuju, nisu ništa do li inverzna temperatura i kemijski potencijal, jer je podsistem u toplinskoj ravnoteži s velikim sistemom. Kad se to uvrsti gore, dobije se

$$\rho(N, E) = Ae^{(\mu N - E)/\tau}, \quad (3.43)$$

gdje je A opet normalizacija.

Fizikalna je pretpostavka ovdje bila, da je podsistem u ravnoteži s okolinom, odnosno ima istu temperaturu i kemijski potencijal kao cijeli termostat. Dakle, velekanonska raspodjela će se pojavljivati tamo, gdje svi članovi ansambla imaju jednaku (zadanu) temperaturu i kemijski potencijal, a ne temperaturu i broj čestica, kao kod kanonskog ansambla, ili energiju i broj čestica, kao kod mikrokanonskog ansambla.

3.2.2 Normalizacija velekanonske raspodjele

Kao i prije, možemo tražiti 'ekvivalentni mikrokanonski ansambl' pomoću

$$\rho(\bar{N}, \bar{E}) \Delta\Gamma(\bar{N}, \bar{E}) = 1, \quad (3.44)$$

jer očekujemo da će raspodjela biti jako zašiljena oko najvjerojatnijih vrijednosti energije i broja čestica. Tada je entropija velekanonskog ansambla definirana kao entropija ovog ekvivalentnog mikrokanonskog ansambla:

$$\sigma = \ln \Delta\Gamma(\bar{N}, \bar{E}) = -\ln A - \frac{\mu}{\tau} \bar{N} + \frac{1}{\tau} \bar{E} \quad (3.45)$$

Uspoređujući s (1.59), vidi se

$$\Psi_G = -\ln A, \quad (3.46)$$

odnosno

$$\rho(N, E) = e^{-\Psi_G + (\mu N - E)/\tau} = e^{(\Omega + \mu N - E)/\tau}, \quad (3.47)$$

prema vezi velekanonske Massieuove funkcije i velekanonskog potencijala.

S druge je strane normalizacija sumom po stanjima

$$p(N, E_i) = \frac{e^{(\mu N - E_i)/\tau}}{Z_G}, \quad (3.48)$$

gdje je velekanonska suma po stanjima

$$Z_G = \sum_{N,i} e^{(\mu N - E_i^{(N)})/\tau}. \quad (3.49)$$

Ovdje smo posebno naznačili da se u eksponentu pojavljuju energije za dani broj čestica, tj. sume po broju čestica i po stanjima nisu nezavisne. Uspoređivanjem s prethodnom normalizacijom dobije se

$$\Psi_G = \ln Z_G, \quad (3.50)$$

analogno rezultatu kod kanonske raspodjele: velekanonski indeks vjerojatnosti jednak je velekanonskoj Massieuovoj funkciji.

3.3 Sume po stanjima kao funkcije izvodnice

Izraz (3.49) se može pisati

$$Z_G = \sum_N e^{\mu N/\tau} Z_C(N), \quad (3.51)$$

gdje je sa $Z_C(N)$ označena kanonska suma po stanjima (3.21),

$$Z_C(N) = \sum_i e^{-E_i^{(N)}/\tau}. \quad (3.52)$$

Izraz (3.51) se može zanimljivo protumačiti. Stavimo $x = e^{\mu/\tau}$, tada je

$$Z_G = \sum_N Z_C(N) x^N \equiv f(x)$$

po definiciji Taylorov red neke funkcije $f(x)$ oko ishodišta. Koeficijent uz x^N , tj. kanonska suma po stanjima, je po Taylorovom teoremu, N -ta derivacija funkcije f , tj. velekanonske sume po stanjima, podijeljena s $N!$. Dakle, velekanonska suma po stanjima je funkcija izvodnica kanonske sume po stanjima.¹

Nadalje, promatrajmo kanonsku sumu po stanjima (3.52). Ako skupimo zajedno sve članove u kojima se pojavljuje ista energija, dobije se

$$Z_C(N) = \sum_E W(N, E) e^{-E/\tau}. \quad (3.53)$$

Ovdje je $W(N, E)$ broj članova ansambla, koji imaju neku energiju E i broj čestica N . Ako sad stavimo $x = e^{-1/\tau}$, imamo

$$Z_C(N) = \sum_E W(N, E) x^E \equiv f(x), \quad (3.54)$$

¹Funkcijom izvodnicom nekog niza $\{c_n\}$ se naziva funkcija $f(x)$, zadana Taylorovim redom oko ishodišta $f(x) = \sum_n c_n x^n$.

Statistička fizika		Termodinamika
$W(N, E) = \sum_{N', E'} \delta_{NN'} \delta_{EE'}$	$\sigma(N, E) = \ln W(N, E)$	$S(N, E) = \int \frac{\delta Q}{T}$
$Z_C(N, \beta) = \sum_E W(N, E) e^{-\beta E}$	$\Psi_C(N, \beta) = \ln Z_C(N, \beta)$	$\Psi_C(N, \beta) = S(N, E)/k - \beta E$
$Z_G(\mu, \beta) = \sum_N Z_C(N, \beta) e^{\beta \mu N}$	$\Psi_G(\mu, \beta) = \ln Z_G(\mu, \beta)$	$\Psi_G(\mu, \beta) = \Psi_C(N, \beta) + \beta \mu N$

Tablica 3.1: Korespondencija mikrokanonskih, kanonskih i velekanonskih suma po stanjima sa odgovarajućim termodinamičkim veličinama. Veza entropija je $S = k\sigma$. Veza sa slobodnom energijom, odnosno velekanonskim potencijalom je redom $\Psi_C = -\beta F$, $\Psi_G = -\beta\Omega$.

pa vidimo da je kanonska suma po stanjima funkcija izvodnica za broj konfiguracija zadane energije i broja čestica. No ovo potonje nije ništa drugo do *mikrokanonska* suma po stanjima, odnosno volumen faznog prostora,

$$W(N, E) = \sum_{N', E'} \delta_{NN'} \delta_{EE'}. \quad (3.55)$$

Dakle, kanonska je suma po stanjima funkcija izvodnica mikrokanonske, isto kao što je velekanonska, funkcija izvodnica kanonske. Veza suma po stanjima u raznim ansamblima sa termodinamičkim funkcijama sažeta je u tablici 3.1.

3.3.1 Primjer

Uzmimo opet kuglice u dvjema kutijama, s time da onima u jednoj kutiji pridijelimo energiju ϵ_1 , a onima u drugoj ϵ_2 . Fizikalna realizacija toga mogu biti čestice spina 1/2 u vanjskom magnetskom polju. Svaka raspodjela kuglica $N_1 + N_2 = N$

daje energiju $E = N_1\epsilon_1 + N_2\epsilon_2$. Velekanonska suma po stanjima je

$$\begin{aligned}
 Z_G(\mu, \beta) &= \sum_{N_1, N_2} \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!N_2!} e^{\beta[\mu(N_1+N_2) - (N_1\epsilon_1 + N_2\epsilon_2)]} = \\
 &= \sum_N e^{\beta\mu N} \sum_{N_2} \binom{N}{N_2} e^{-\beta[(N-N_2)\epsilon_1 + N_2\epsilon_2]} \\
 &= \sum_N e^{\beta\mu N} \sum_{N_2} \binom{N}{N_2} (e^{-\beta\epsilon_1})^{N-N_2} (e^{-\beta\epsilon_2})^{N_2} \\
 &= \sum_N e^{\beta\mu N} (e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2})^N.
 \end{aligned}$$

Kanonska suma po stanjima za N čestica je koeficijent uz $e^{\beta\mu N}$ u velekanonskoj:

$$Z_C(N, \beta) = (e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2})^N.$$

Mikrokanonska suma po stanjima je koeficijent uz $e^{-\beta E}$ u kanonskoj:

$$\begin{aligned}
 Z_C(N, \beta) &= e^{-\beta N\epsilon_1} (1 + e^{-\beta\Delta\epsilon})^N = \\
 &= e^{-\beta N\epsilon_1} \sum_k \binom{N}{k} e^{-\beta(k\Delta\epsilon)} \\
 &= \sum_E \binom{N}{(E - N\epsilon_1)/\Delta\epsilon} e^{-\beta E}.
 \end{aligned}$$

gdje je $\Delta\epsilon = \epsilon_2 - \epsilon_1$, odakle je broj konfiguracija energije E

$$W(N, E) = \binom{N}{(E - N\epsilon_1)/\Delta\epsilon}.$$

Suma po stanjima se iz ovog razloga zove još i ‘particiona funkcija’, jer broji ‘particije’ faznog prostora, tj. načine, na koje sistem može raspodijeliti svoje stupnjeve slobode po faznom prostoru.

3.3.2 Pojava Legendreovih transformacija

U lijevom stupcu tablice 3.1 se lijepo vidi, kako se ovisnost o energiji zamjenjuje onom o temperaturi, odnosno ovisnost o broju čestica, onom o kemijskom potencijalu. Svaki put se ‘stara’ varijabla izgubi kao nijema, po kojoj se sumira,

a 'nova' se dobije u nezavisnoj varijabli funkcije izvodnice (redom, $e^{-\beta}$, pa $e^{\beta\mu}$). Kada umjesto suma stoje integrali, ovo se zove Laplaceov transformat (to je kao Fourierov transformat, samo je eksponent realan a ne imaginaran).

No što je sa termodinamičkim izrazima u desnom stupcu iste tablice? Konkretno, gdje je 'nestala' ovisnost o energiji u izrazu

$$\Psi_C(N, \beta) = S(N, E)/k - \beta E,$$

ili: zašto nema E na lijevoj strani jednadžbe, kad ga ima na desnoj? Odgovor možemo naći promatrajući sumu

$$Z_C(N, \beta) = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_E W(N, E) e^{-\beta E}.$$

Za dani broj čestica, W vrlo brzo raste s energijom, a eksponencijala brzo trne. Ovo znači da umnožak pod sumom ima šiljak (maksimum) na nekoj vrijednosti sumanda $E = E^*$, i taj je maksimum to oštiji, što je broj čestica veći. U granici vrlo velikog sistema, suma je praktički iscrpljena jednim članom, odnosno, odgovarajući integral bi se računao metodom sedlene točke:

$$Z_C(N, \beta) \approx W(N, E^*) e^{-\beta E^*},$$

odnosno ($\sigma = \ln W$)

$$\Psi_C(N, \beta) = \ln Z_C(N, \beta) = \max_E [\sigma(N, E) - \beta E],$$

i analogno

$$\Psi_G(\mu, \beta) = \max_N [\Psi_C(N, \beta) + \beta\mu N].$$

Ovo su upravo Legendreovi transformati iz termodinamike. Dakle ovisnost o E je nestala tako, da Legendreov transformat ne vrijedi za neki proizvoljni E (ili N), nego samo za onu vrijednost, koja maksimira sumand u sumi po stanjima, tj. koja odgovara ravnotežnom stanju. Drugim riječima, kad bismo u desnu stranu uvrštavali proizvoljne vrijednosti, dobili bismo iznose Massieuovog potencijala koji odgovaraju točkama izvan plohe zadane jednadžbom stanja.

Zato se ponekad kaže, da termodinamički potencijali nose potpunu informaciju o sistemu samo onda, kad su poznati kao funkcije svojih 'prirodnih' varijabli. To su, naime, one varijable u kojima je potencijal ekstremalan, pa će bilo koji izbor tih varijabli dati ravnotežno stanje. Ili, ako 'nametnemo' vrijednost varijable u kojoj potencijal nije ekstremalan, općenito ćemo se naći na 'strmini' tog potencijala,

dakle u stanju koje nije ravnotežno. Ako, međutim, iskoristimo jednadžbu stanja da dobijemo ravnotežnu vrijednost te varijable, možemo je uvrstiti u 'neprirodnu' formulu za potencijal, no primijetimo da se tu jednadžba stanja koristila kao *do-datna* informacija. S druge strane, ako imamo 'prirodnu' formulu za potencijal, jednadžbe stanja ćemo dobivati kao Maxwellove relacije, dakle potencijal, kad je poznat kao funkcija svojih prirodnih varijabli, nosi i potpunu informaciju o jednadžbama stanja.

3.4 Klasični idealni plin

3.4.1 Mikrokanonski račun. Gibbsov paradoks.

Volumen faznog prostora, dostupan idealnom plinu, jest (u dimenzionalnim jedinicama)

$$\Delta\Gamma(N, U, V) = \int d^3q_1 \dots d^3q_N \int d^3p_1 \dots d^3p_N = V^N \int d^3p_1 \dots d^3p_N, \quad (3.56)$$

gdje je integral po impulsima ograničen zahtjevom zadane ukupne energije U ,

$$\sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2M} = U. \quad (3.57)$$

Praktični računi u mikrokanonskom ansamblu obično zamjenjuju δ -funkciju u energiji pravokutnikom širine ΔU , pa ovaj zahtjev postaje

$$U - \Delta U \leq \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2M} \leq U, \quad |\mathbf{p}_i|^2 = p_{i,x}^2 + p_{i,y}^2 + p_{i,z}^2, \quad (3.58)$$

tj. treba izračunati volumen kugline ljuske radiusa U i debljine ΔU u $3N$ -dimenzionalnom prostoru, gdje je N vrlo velik. Općenito je volumen kugle radiusa r

$$V(r) = cr^d, \quad (3.59)$$

gdje je d broj dimenzija, pa je volumen ljuske debljine Δr

$$V = c[r^d - (r - \Delta r)^d] = cr^d \left[1 - \left(1 - \frac{\Delta r}{r} \right)^d \right]. \quad (3.60)$$

Izraz, koji se potencira sa d , je manji od 1; dakle kad je $d \gg 1$, on postaje zanemariv prema jedinici: volumen ma kako tanke kugline ljuske u d dimenzija je približno jednak volumenu kugle, kad je d dovoljno velik! Preostaje, dakle, izračunati volumen kugle. On je dan sa

$$V(R) = \int_0^R S_d r^{d-1} dr = S_d \frac{R^d}{d}, \quad (3.61)$$

gdje je S_d puni kut u d dimenzija. Njega možemo naći pomoću trika, tako da d -dimenzionalni Gaussov integral izračunamo na dva načina. U Kartezijevim koordinatama, to je

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x_1^2 + \dots + x_d^2)} dx_1 \dots dx_d = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \right)^d = \pi^{d/2}, \quad (3.62)$$

a u sferičnim

$$I = S_d \int_0^{\infty} e^{-r^2} r^{d-1} dr = \frac{1}{2} S_d \Gamma(d/2). \quad (3.63)$$

Uspoređivanjem, dobije se

$$S_d = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)},$$

odnosno

$$V(R) = \frac{\pi^{d/2}}{(d/2)!} R^d. \quad (3.64)$$

Kad se uvrsti $R = \sqrt{2MU}$ i $d = 3N$, te upotrijebi Stirlingova formula za faktoriјele,

$$\sigma = \ln \Delta \Gamma = N \ln[V(4\pi M/3)^{3/2}(U/N)^{3/2}] + 3N/2, \quad (3.65)$$

i to je katastrofa. Ovaj izraz nije aditivan po volumenu!

Ova greška se zove ‘Gibbsov paradoks’, i nije trivijalna. Ona potječe od toga, što ne smijemo brojati kao različite konfiguracije sistema, koje se razlikuju samo zamjenom čestica. Ili, drugim riječima, identične čestice nisu međusobno raspoznavljive: različite oznake, pridijeljene česticama, nisu sastavni dio opisa sistema, te su sve konfiguracije, koje se međusobno razlikuju samo za permutaciju tih oznaka, u stvari jedna te ista konfiguracija. Ovo je bitna odlika kvantne mehanike; to će ujedno biti *jedina* popravka klasičnoj fizici, u uvjetima kad u faznom prostoru ‘nije gužva’, tj. volumen faznog prostora, što ga zauzima pojedini član ansambla, je mnogo manji od ukupnog volumena, dostupnog bilo kojem članu. Tada se

popravka svodi na to da je fazni prostor, dostupan sistemu od N čestica, $N!$ puta *manji*, nego što se čini. Ispravan je izraz za volumen faznog prostora onda

$$\frac{\Delta\Gamma(N, U)}{N!h^{3N}}, \quad (3.66)$$

gdje smo dodali i dimenziju; dakle od entropije treba oduzeti $\ln N! \approx N(\ln N - 1)$. Kad se to napravi, dobije se

$$\sigma = \ln \frac{\Delta\Gamma(N, U)}{N!h^{3N}} = N \ln[h^{-3}(V/N)(4\pi M/3)^{3/2}(U/N)^{3/2}] + 5N/2, \quad (3.67)$$

što jest aditivno, jer se pod logaritmom pojavljuju samo koncentracije.

Ovaj se izraz sad može iskoristiti za dobivanje *jednadžbi stanja*, derivirajući entropiju po raznim ekstenzivnim veličinama. Tako, derivacija po energiji daje

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U} \right)_{N,V} = \frac{3N}{2U}, \quad (3.68)$$

odnosno $U = 3NkT/2$, kao što znamo iz termodinamike. Derivacija po volumenu je

$$\frac{p}{\tau} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial V} \right)_{N,U} = \frac{N}{V}, \quad (3.69)$$

odnosno $pV = NkT$, što opet znamo otprije. Ove relacije su direktan dokaz veze τ i temperature definirane plinskom jednadžbom; kako je jednakost ove potonje sa termodinamičkom apsolutnom temperaturom pokazana unutar termodinamike, ovo je alternativni put dokazivanja veze statističke i termodinamičke temperature.

Ako sad izrazimo unutarnju energiju pomoću temperature, termodinamička entropija postane

$$S = Nk \ln \left[\frac{(V/N)}{(h/\sqrt{2\pi MkT})^3} \right] + 5Nk/2. \quad (3.70)$$

Budući da kT ima dimenziju energije E , a \sqrt{ME} dimenziju impulsa, to kombinacija

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi MkT}} \quad (3.71)$$

ima dimenziju dužine; zovemo je *termalna valna duljina*, a njezin kub je volumen; tako entropiju možemo pisati

$$S = Nk \ln \left[\frac{(V/N)}{\lambda^3} \right] + 5Nk/2, \quad (3.72)$$

gdje se pojavljuje omjer volumena po jednoj čestici, definiranog zidovima spremnika, i termalnog volumena, koji je intrinzično svojstvo plina na danoj temperaturi.

Sad je lako napisati i treću jednadžbu stanja,

$$-\frac{\mu}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial N} \right)_{U,V} = \ln \left[\frac{(V/N)}{\lambda^3} \right] - 1 - 3/2 + 5/2 = \ln \left[\frac{(V/N)}{\lambda^3} \right]; \quad (3.73)$$

pri tome treba paziti, da se derivira izraz (3.67), a ne, recimo, (3.70), jer je derivacija pri konstantnoj energiji, a ne temperaturi. Ova se jednadžba stanja može pisati

$$e^{\beta\mu} = \frac{\lambda^3}{(V/N)}, \quad (3.74)$$

što bi fizikalno bilo vrlo zanimljivo, kad se u definiciji termalne valne duljine ne bi krila proizvoljna konstanta h . Kasnije ćemo vidjeti, da kvantna mehanika daje jednoznačan odgovor, da ona treba biti jednaka Planckovoj konstanti; tada je λ termalna de Broglieva valna duljina, što znači da čestica lokalizirana unutar volumena λ^3 ima kvantnu neodređenost impulsa, podjedanko veliku kao termalnu očekivanu vrijednost impulsa na toj temperaturi. Dakle, ako je volumen dostupan čestici, V/N , puno veći od toga, ne očekujemo da ćemo vidjeti kvantne efekte: u faznom prostoru 'nije gužva'.

Klasično, međutim, sve što se iz ove jednadžbe stanja može zaključiti jest, uvrštavanjem $V/N = kT/p$,

$$\mu = kT \ln p + f(T), \quad (3.75)$$

jer λ ovisi samo o temperaturi. Ovo pokazuje da promjena pritiska nije učinkovit način da se promijeni kemijski potencijal. Tako, ako u anodu ulaze protoni iz elektrolita pod razlikom napona od nekoliko volta, isti učinak bi se postizavao u atmosferi vodika pritiscima reda veličine megabara.

Značenje kemijskog potencijala [4]

Iz jednadžbe stanja (3.74) se jasno vidi, da će kemijski potencijal u klasičnoj granici biti *negativan*: de Brogliev volumen je puno manji od dostupnog volumena po čestici. Što to znači? Pogledajmo Maxwellovu relaciju, koja definira kemijski potencijal:

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}. \quad (3.76)$$

Vidimo, da je kemijski potencijal promjena unutarnje energije po čestici *uz konstantnu entropiju*. Kad dodamo česticu, entropija će se povećati; da bismo ostali na adijabati, sistem treba ohladiti, tj. unutarnja energija se mora *smanjiti*. Negativan kemijski potencijal znači upravo to, da pri povećanju broja čestica adijabata ‘gleda’ u smjeru smanjivanja unutarnje energije.

3.4.2 Kanonski račun. Toplinski kapacitet.

Particiona funkcija klasičnog sistema je

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-E/\tau} d\Gamma, \quad (3.77)$$

gdje smo uključili kvantnu popravku brojanja ($N!$). Za idealni plin je

$$E = \sum_i \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2M}, \quad d\Gamma = \prod_i d^3q_i d^3p_i, \quad (3.78)$$

tako da se odmah dobije

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} V^N \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_{i,x}^2}{2M\tau}} dp_{i,x} \right)^{3N}, \quad (3.79)$$

gdje smo prešli u Kartezijev koordinatni sustav. Vrijednost integrala je $\sqrt{2\pi M\tau}$, odakle je

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{\sqrt{2\pi M\tau}}{h} \right)^{3N} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N = \left[\frac{e(V/N)}{\lambda^3} \right]^N, \quad (3.80)$$

gdje je λ opet termalna de Broglieva valna duljina (3.71), a e baza prirodnih logaritama. Slobodna energija je sad

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln \left(\frac{V}{N\lambda^3} \right) - NkT. \quad (3.81)$$

Oдавde je entropija

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N,V} = Nk \ln \left(\frac{V}{N\lambda^3} \right) + Nk - \frac{3NkT}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial T}, \quad (3.82)$$

što daje točno isti izraz kao prije, kad se izračuna derivacija λ po temperaturi,

$$\frac{\partial \lambda}{\partial T} = -\frac{\lambda}{2T}.$$

Dakle, dobiju se iste jednadžbe stanja, kao i u mikrokanonskom ansamblu.

Toplinski kapacitet je, prema općenitom izrazu (3.35),

$$\begin{aligned} c_V/k &= \beta^2 (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \\ &= \frac{\sum_i e^{-\beta E_i} \beta^2 E_i^2}{Z_C} - \left(\frac{\sum_i e^{-\beta E_i} \beta E_i}{Z_C} \right)^2 \\ &= -\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\sum_i e^{-\beta E_i} E_i}{Z_C} \right) = \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z_C} \frac{\partial Z_C}{\partial \beta} \right) \\ &= \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z_C(N, \beta, V), \end{aligned}$$

odnosno

$$c_V = k\beta^2 \left(\frac{\partial^2 \Psi_C}{\partial \beta^2} \right)_{N,V} = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_{N,V}, \quad (3.83)$$

iz čega se usput vidi, da varijabla β 'bolje ide' uz Massieuovu funkciju, a varijabla T uz slobodnu energiju. Iz prve jednakosti u (3.82) se sad dobiva vrlo koristan općeniti izraz

$$c_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V}, \quad (3.84)$$

što za idealni plin daje, uz pomoć (3.70)

$$c_V = \frac{3}{2} Nk, \quad (3.85)$$

a to je klasični rezultat.

3.4.3 Velekanonski račun. Fluktuacija broja.

Velekanonska funkcija izvodnica je

$$Z_G(\mu, \beta) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_C(N, \beta) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N, \quad (3.86)$$

gdje smo iskoristili već izračunatu kanonsku funkciju izvodnicu. Očito, radi se o razvoju eksponencijalne funkcije, tako da je

$$Z_G(\mu, \beta) = \exp\left(e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda^3}\right), \quad (3.87)$$

iz čega se odmah dobije pripadna Massieuova funkcija

$$\Psi_G(\mu, \beta) = \ln Z_G = e^{\beta\mu} \frac{V}{\lambda^3}, \quad (3.88)$$

odnosno velekanonski potencijal

$$\Omega(\mu, T) = -kT e^{\mu/(kT)} \frac{V}{\lambda^3}. \quad (3.89)$$

Očekivani broj čestica plina je

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{\mu, T} = e^{\mu/(kT)} \frac{V}{\lambda^3}, \quad (3.90)$$

odakle se dobije jednačba stanja

$$\mu = kT \ln \left(\frac{\langle N \rangle \lambda^3}{V} \right), \quad (3.91)$$

što je isti izraz kao prije, samo se umjesto fiksnog broja čestica N pojavljuje očekivana vrijednost. Slično se dobije druga jednačba stanja,

$$p = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{\mu, T} = \frac{\langle N \rangle kT}{V}, \quad (3.92)$$

a tako i entropija

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu, V}. \quad (3.93)$$

Sad se možemo pitati, kolika je *fluktucija* broja čestica, tj. koliko je raspodjela malog podsistema ‘zašiljena’ u broju čestica. Mjera fluktuacije je srednje kvadratno odstupanje,

$$\begin{aligned} (\Delta N)^2 &= \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \\ &= \frac{\sum_N e^{\beta\mu N} N^2 Z_C(N)}{Z_G(\mu)} - \left(\frac{\sum_N e^{\beta\mu N} N Z_C(N)}{Z_G(\mu)} \right)^2 \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{\sum_N e^{\beta\mu N} N Z_C(N)}{Z_G(\mu)} \right) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{Z_G(\mu)} \frac{1}{\beta} \frac{\partial Z_G}{\partial \mu} \right) \\ &= \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln Z_G(\mu, \beta, V), \end{aligned}$$

dakle općenito

$$(\Delta N)^2 = (kT)^2 \left(\frac{\partial^2 \Psi_G}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} = -kT \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} \right)_{T,V}, \quad (3.94)$$

a posebno za idealni plin, prema (3.90),

$$(\Delta N)^2 = \langle N \rangle, \quad (3.95)$$

dakle *relativna* fluktuacija $\Delta N / \langle N \rangle$ iščezava kao $1/\sqrt{\langle N \rangle}$, što se i očekivalo.

3.5 Maxwellova raspodjela

Za svaki sustav, sastavljen iz mnoštva čestica, najmanje što treba znati su *jednočestična svojstva*, dakle kolika je vjerojatnost da će mjerenje, izvedeno na jednoj nasumično odabranoj čestici, imati neki određeni ishod. Za klasični idealni plin, jedina veličina koja karakterizira česticu je njen impuls, odnosno brzina. Dakle osnovna jednočestična informacija je raspodjela brzina čestice u plinu. Ona se zove Maxwellova raspodjela.

Možemo je izračunati kao vjerojatnost fluktuacije, da se čestica pojavljuje baš u danom "prozoru impulsa":

$$P(\mathbf{p})d^3p = \frac{e^{-\beta p^2/2M} d^3p \int d^3q_1 \int d^3p_2 d^3q_2 \cdots \int d^3p_N d^3q_N e^{-\beta(p_2^2 + \dots + p_N^2)/2M}}{\int d^3p_1 d^3q_1 \cdots \int d^3p_N d^3q_N e^{-\beta(p_1^2 + \dots + p_N^2)/2M}}. \quad (3.96)$$

Ovo je tipičan oblik za vjerojatnost fluktuacije: u nazivniku smo pobrojali sva stanja, a u brojniku sva stanja koja ispunjavaju dodatni uvjet, da jedna određena čestica ima zadani impuls, $\mathbf{p}_1 = \mathbf{p}$. Umjesto da je iznova računamo, primijetimo da će se integrali $2 \dots N$ kratiti, a u nazivniku ostaje particiona funkcija jedne čestice:

$$P(\mathbf{p})d^3p = \frac{e^{-\beta p^2/2M} d^3p V}{Z(1, \beta)} = \lambda^3 e^{-\beta p^2/2M} d^3p, \quad (3.97)$$

gdje je λ termalna valna duljina. Kad se prijeđe u prostor brzina, $p = Mv$, dobije se vjerojatnost da će se čestica naći u zadanom rasponu brzina:

$$w(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{M}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\beta M(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2} dv_x dv_y dv_z. \quad (3.98)$$

Ova se raspodjela zove Maxwelllova raspodjela brzina. Može se još prikazati kao raspodjela u prostoru (skalarnog) iznosa brzine $c = |\mathbf{v}|$,

$$P(c)dc = \left(\frac{M}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\beta M c^2/2} 4\pi c^2 dc, \quad (3.99)$$

ili u prostoru energije, $E = M c^2/2$,

$$P(E)dE = 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\beta E} \sqrt{E} dE. \quad (3.100)$$

Možemo se pitati, kako to da Maxwelllova raspodjela za energiju jedne čestice u plinu ima isti oblik kao Gibbsova raspodjela za energiju cijelog sustava u kontaktu s termostatom. Među česticama u klasičnom idealnom plinu ne samo da nema interakcija, nego ni korelacija. Zbog toga se u ovom, specijalnom slučaju, jedan uzorak plina (član ansambla) može i sam promatrati kao ansambl, čiji su članovi pojedine čestice plina. Dakle se za pojedinog člana ovog drugog ansambla, jednu česticu, može primijeniti opći Gibbsov rezultat, da raspodjela energije u faznom prostoru mora biti $e^{-\beta E}$, a to je upravo Maxwelllov rezultat (3.97). S ovom "naknadnom pameti", to je i najbrži izvod Maxwelllove raspodjele. No ne smije se zaboraviti da je on vrlo specijalan, dok je izvod raspodjele kao vjerojatnosti fluktuacije potpuno općenit, i dat će odgovor i u kvantnom slučaju, gdje među česticama postoje korelacije i u odsustvu interakcije, te jednočestična raspodjela nije Maxwelllova.

3.5.1 Raspodjela brzina u tekućini

Raspodjela brzina u tekućinama je također Maxwelllova, kao i u plinu. Ovaj neočekivani rezultat slijedi iz toga što su interakcije funkcije položaja, pa ne utječu na integrale po impulsima, kad se računa vjerojatnost fluktuacije. Svi integrali po položajima se pokrate u brojniku i nazivniku, makar i ne bili trivijalni kao kod idealnog plina.

Ovaj je zaključak potpuno općenit, pa se ne bi trebao ograničiti ni samo na tekućine. No u njemu je sakrivena klasična pretpostavka, da su položaji i impulsi čestica međusobno nezavisni. Zbog relacija neodređenosti, položaj i impuls ne komutiraju, pa se pripadni integrali ne mogu razdvojiti: eksponent sume kinetičke i potencijalne energije nije jednak produktu eksponenata jedne i druge. Tako kvantni učinci dovode do toga da interakcije mijenjaju raspodjelu impulsa. Oni međutim nisu značajni ako je volumen po čestici puno veći od de Broglievog, te je npr. za vodu na sobnoj temperaturi raspodjela impulsa doista ista kao u zraku.

3.6 Ekviparticija energije

Kad god je energija kvadratična funkcija neke varijable, može se lako odrediti doprinos odgovarajućeg stupnja slobode unutarnjoj energiji. Posebno se to vidi kod idealnog plina, gdje je energija kvadratična funkcija impulsa, odnosno brzine. Općenito, neka je $-\infty < s < \infty$ bilo koja varijabla, o kojoj energija ovisi kvadratično:

$$E = as^2 + (\text{doprinosi neovisni o } s). \quad (3.101)$$

Tada možemo izračunati koliki je doprinos unutarnjoj (očekivanoj) energiji, koji daje varijabla s :

$$\langle E \rangle = \varepsilon(s) + (\text{ostatak}).$$

Po definiciji očekivane vrijednosti,

$$\varepsilon(s) = \frac{\int as^2 e^{-\beta as^2} ds}{\int e^{-\beta as^2} ds} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\int e^{-\beta as^2} ds \right), \quad (3.102)$$

jer se doprinosi ostatka krata u brojniku i nazivniku. Integral pod logaritmom iznosi $\pi/\sqrt{\beta a}$, pa je

$$\varepsilon(s) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(1/\sqrt{\beta}) = \frac{1}{2\beta},$$

ili

$$\varepsilon(s) = \frac{1}{2}kT. \quad (3.103)$$

Ovaj rezultat se zove *ekviparticioni teorem*. Riječima, svaka varijabla o kojoj energija ovisi kvadratično, daje doprinos $kT/2$ unutarnjoj energiji. Tako, za slobodni jednoatomni plin,

$$U = \frac{3}{2}NkT, \quad (3.104)$$

jer imamo tri nezavisna doprinosa svake čestice. Za harmonički kristal, postoje još tri takva doprinosa od elastične sile ($kx^2/2$, itd.), pa je energija

$$U = 3NkT, \quad (3.105)$$

što vodi na toplinski kapacitet $c_V = 3R$ po molu. To se zove Dulong-Petitovo pravilo.

Za dvoatomni plin, bilo bi $U = 7NkT/2$, jer imamo tri kvadratična doprinosa translacija, dva rotacija, i dva vibracija; no realni plinovi poput ugljičnog monoksida se ponašaju kao da je $U = 5NkT/2$, tj. neki stupnjevi slobode kao da nedostaju. Ovo je bila jedna od najvećih zagonetki klasične statističke fizike.

Poglavlje 4

Kvantna statistička fizika

4.1 Osnovna razmatranja

Već smo vidjeli da nije bilo moguće zatvoriti konstrukciju klasične statističke fizike bez jednog proizvoljnog pravila: da se volumen faznog prostora za N identičnih čestica mora dijeliti s $N!$. Nadalje, entropija je bila određena do na proizvoljnu aditivnu konstantu. Osim ovih teorijskih, postojale su i značajne eksperimentalne zamjerke statističkom pristupu; najočitiji je bio problem toplinskog kapaciteta dvoatomnih plinova. Sve ove teškoće potječu od toga što zakoni gibanja u mikrosvijetu nisu onakvi, kako se zaključuje iz klasične mehanike.

4.1.1 Simetrija valnih funkcija

Osnovno je pravilo u mikrosvijetu, da se čestice ne mogu proizvoljno obilježavati, odnosno da istovrsne čestice nisu međusobno raspoznatljive: obilježiti česticu je isto što i promijeniti joj vrstu. U formalizmu se to izražava pravilom, da valna funkcija sistema od N čestica ostaje proporcionalna sama sebi, ako se dvije čestice zamijene (tj. ne pojavljuju se nova stanja sistema):

$$\Phi(r_1, r_2, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots) = c\Phi(r_1, r_2, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots), \quad (4.1)$$

a kako dvije takve zamjene vode na identički istu funkciju, to mora biti $c^2 = 1$, tj. $c = \pm 1$. Obje ove mogućnosti postoje u prirodi. Čestice, za koje je predznak pozitivan, zovu se bozoni, a one, za koje je negativan, fermioni.

Ako je predznak negativan, a koordinate dviju čestica *numerički* jednake, $r_i =$

$r_j = R$, to daje

$$\Phi(r_1, r_2, \dots, R, \dots, R, \dots) = -\Phi(r_1, r_2, \dots, R, \dots, R, \dots), \quad (4.2)$$

odakle je očito $\Phi \equiv 0$, tj. dva fermiona se ne mogu naći u istom stanju. Ovaj je rezultat sasvim općenit, jer u gornjem primjeru ‘ r ’ nije moralo značiti koordinatu, nego bilo kakvu oznaku stanja, u kojem se može naći čestica. Zove se Paulijev princip isključenja, i predstavlja modernu interpretaciju ‘zakona neproničnosti’. (U stvari, on je glavni razlog stvaranja krutih tijela, tako da posredno objašnjava i tradicionalnu ‘neproničnost’, tj. mehanički otpor krutih tijela međusobnom prožimanju.)

Ovo znači da je u faznom prostoru N čestica međusobno ekvivalentno po $N!$ točaka. Npr., u faznom prostoru dvije čestice, razapetom koordinatama (p_1, q_1, p_2, q_2) , moramo promatrati kao ekvivalentne sve točke koje se dobivaju zamjenom prvog para koordinata sa drugim:

$$(p_1, q_1, p_2, q_2) \sim (p_2, q_2, p_1, q_1). \quad (4.3)$$

Ovaj je prostor vrlo teško vizualizirati. Formalni aparat, koji omogućuje manipulacije s mnoštvom čestica bez knjigovodstvenih zabuna, izmislio je Fock. On se zove ‘druga kvantizacija’. Njegova je osnovna ideja, da se cijeli skup ekvivalentnih točaka u faznom prostoru promatra kao jedno jedino ‘stanje’ (što i jest), koje može biti ‘popunjeno’ ili ‘prazno’, tj. ili imamo čestica s pripadnim ‘koordinatama’, ili nemamo. Fockov je opis tako vrlo sličan ‘kuglicama u kutijama’, s time da su kutije apstraktna stanja, a kuglice su čestice. Knjigovodstvo se onda vodi samo s ‘brojevima zaposjednuća’ pojedinih stanja, tako da je krivo brojanje automatski izbjegnuto: ne vodi se račun *koje* su kuglice u kojem stanju, nego samo koliko ih ima. Sve što je onda potrebno da se uključi Paulijev princip, jest da se zabrane brojevi zaposjednuća veći od jedan, kad su čestice fermioni; za bozone nema tog ograničenja.

4.1.2 Volumen faznog prostora

Kvantna su stanja gibanja diskretna, a ne kontinuirana, kako sugerira slika klasičnog faznog prostora. To znači, da u klasičnoj granici svakom kvantnom stanju odgovara konačni volumen (‘ćelija’) faznog prostora, a ne točka. Drugim riječima, postoji prirodna jedinica mjere za volumen faznog prostora. Nju možemo lako naći, ako prihvatimo da je konstanta h u (2.25) univerzalna. Tada je možemo izračunati iz jednog jednostavnog primjera, i gotovo.

Konkretno, uzmimo slobodnu česticu u kutiji. Jednostavnosti radi, neka je ‘kutija’ jednodimenzionalna. Valne funkcije takve čestice su

$$\Phi_n(x) \sim \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n = 1, 2, \dots, \quad (4.4)$$

gdje je L duljina kutije, i pojavljuju se valni brojevi

$$k_n = \frac{n\pi}{L}. \quad (4.5)$$

Veza impulsa i valnog broja je $p = \hbar k$. Negativni impulsi ovdje odgovaraju istom stanju (samo se promijeni predznak valne funkcije), tako da je element volumena klasičnog faznog prostora, koji ‘pripada’ n -tom stanju, dvostruko veći od onog koji pripada n -tom pozitivnom impulsu:

$$\Delta\Gamma = 2\Delta p_n L = 2\hbar(k_n - k_{n-1})L = 2\hbar\frac{\pi}{L}L = h, \quad (4.6)$$

dakle je prirodna jedinica h u omjeru (2.25) upravo Planckova konstanta.

Ovo nam omogućuje kriterij, kad je klasičan opis nekog sistema dovoljno dobar. Naime, u volumenu $\Delta\Gamma(N, E)$ faznog prostora očekujemo *a priori* $W(N, E) = \Delta\Gamma(N, E)/h^{3N}$ ćelija, tj. kvantnih stanja. Ukoliko je $W \gg N$, nije vjerojatno da će se klasični princip *a priori* jednakih vjerojatnosti ‘sukobiti’ sa ograničenjem, da sve točke unutar jedne ćelije odgovaraju istom stanju: u faznom prostoru ‘nema gužve’, i klasična granica je vjerojatno dobra. S druge strane, ako je $W \approx N$, dobit ćemo radikalno različito ponašanje, kao posljedicu nerazpoznatljivosti identičnih čestica. Tako, ako je $W = N$, fermionski sistem ima samo jedno stanje gibanja, ono u kojem je svako dostupno kvantno stanje zauzeto jednom česticom.

4.1.3 Entropija kvantnog sustava

Mikrokanonska entropija kvantnog sustava energije E , koji se sastoji od N čestica, je

$$\sigma(N, E) = \ln W(N, E), \quad (4.7)$$

gdje je $W(N, E)$ broj kvantnih stanja tog sustava, koja imaju zadanu energiju i broj čestica. Svi izrazi, koje smo do sad pisali shematski kao sume, sad se mogu doslovno tako shvatiti. Posebno, particiona funkcija kanonskog ansambla je

$$Z(N, \beta) = \sum_E W(N, E)e^{-\beta E} = \sum_i e^{-\beta E_i}, \quad (4.8)$$

gdje prva suma ide po svim različitim vrijednostima energije, a druga po svim pojedinim kvantnim stanjima, od kojih mnoga mogu imati istu vrijednost energije.

Međutim, da bi se tako napisala entropija kvantnog sustava, prešutno se pretpostavilo ne samo da svako kvantno stanje ulazi s *a priori* jednakom vjerojatnošću, nego i da se pojavljuje u sumi točno jedan puta. Ovo nije trivijalno, jer su kvantne valne funkcije kompleksne, pa osim amplitude imaju i fazu. Fizikalni je sadržaj ove pretpostavke da kvantna stanja ulaze u statističku sumu svako sa jednom, ali proizvoljnom vrijednosti faze. To se može shvatiti kao prirodni nastavak pretpostavke o *a priori* jednakoj vjerojatnosti: u odsustvu informacije o nekoj posebnoj pripremi sustava, pretpostavka o proizvoljnim fazama je jedina koja ne unosi predrasude.

Možemo izračunati $W(N, E)$ za osnovni slučaj neinteragirajućih čestica. Prvo promatramo fermionski sistem. Ukoliko ima L dostupnih stanja iste energije ε , u koje se može smjestiti jedna čestica, tada stanja N čestica ima onoliko, na koliko različitih načina možemo izabrati, kojih N od L stanja će biti popunjeno: ukupno

$$W(N, N\varepsilon) = \binom{L}{N} \quad (4.9)$$

stanja.

Analogni račun za bozonski sistem je samo malo teži. Jednu konfiguraciju N čestica možemo nacrtati ovako:

$$|_1 \bullet \bullet | _2 \bullet | _3 \bullet \bullet \bullet \bullet | _4 \bullet \bullet \cdots | _L \bullet \bullet, \quad (4.10)$$

gdje crte predstavljaju stanja, a točke čestice. Očito, dozvoljeni su svi crteži koji počinju s crtom, a sve ih možemo dobiti jednostavno tako, da od preostalih $L + N - 1$ crta i točaka izaberemo, gdje će biti točke, što možemo na

$$W(N, N\varepsilon) = \binom{L + N - 1}{N} \quad (4.11)$$

načina.

U granici kad su i N i L veliki brojevi, sa fiksnom koncentracijom $n = N/L$, entropija oba ova izraza može se pisati

$$\sigma = \ln W = L [\eta(1 + \eta n) \ln(1 + \eta n) - n \ln n], \quad (4.12)$$

gdje je $\eta = 1$ za bozone, te $\eta = -1$ za fermione. Očito je da je ovakva entropija ekstenzivna u L , faznom prostoru dostupnom jednoj čestici. U klasičnoj granici,

$n \ll 1$, oba se izraza svode na isti, kako i treba:

$$\sigma \rightarrow N \ln \frac{L}{N}, \quad (4.13)$$

i to je zanimljivo usporediti s klasičnim računom broja stanja. Taj je isti kao i onaj za bozone, samo za svaku bozonsku konfiguraciju imamo $N!$ klasičnih, jer su čestice međusobno raspoznatljive; to daje

$$W_{\text{klas.}}(N, N\varepsilon) = N! \binom{L + N - 1}{N}, \quad (4.14)$$

što u entropiji odmah dovodi do Gibbsovog paradoksa: za $N \ll L$ imamo tako

$$\sigma_{\text{klas.}} \rightarrow N \ln \frac{L}{N} + N(\ln N - 1) = N(\ln L - 1), \quad (4.15)$$

što nije aditivno po podsistemima. Ovdje se vidi kako je faktor $N!$ jedina razlika između klasičnog i kvantnog brojanja samo u slučaju, kad je $N \ll L$, tj. kad nema ‘gužve’ u faznom prostoru.

4.1.4 Funkcije izvodnice za čestice bez međudjelovanja

Zamislimo da imamo L stanja, u kojima se može naći jedna čestica, energije $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_L$. Pitamo se, koliki je fazni prostor za N neinteragirajućih čestica, koje popunjavaju ta stanja. Ukoliko su čestice fermioni, svako od njih može biti ili popunjeno, ili prazno. Budući da čestice ne interagiraju, vjerojatnost popunjavanja jednog stanja ne ovisi o tome, što se događa u drugim stanjima. Velekanonska funkcija izvodnica je prema tome produkt faktora, koji odgovaraju redom svim stanjima:

$$Z_G(\mu, \beta) = \prod_{i=1}^L (1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}), \quad (4.16)$$

Ova funkcija generira popis svega što se može dogoditi: u prvom stanju česticu imamo *ili* nemamo, i u drugom stanju je imamo *ili* nemamo, i tako za sva stanja. Svaki put kad imamo česticu, to nas košta faktora $e^{\beta\mu}$ u ukupnom broju, te $e^{-\beta\varepsilon_i}$ u ukupnoj energiji.

Da se to bolje shvati, možemo pogledati binomni razvoj, ali očima kombinatoričara:

$$(1 + x)^L = (1 + x)(1 + x) \dots (1 + x) = \sum_{N=0}^L \binom{L}{N} x^N \quad (4.17)$$

Što ovo znači? Potencija x^N se u konačnoj sumi pojavljuje svaki puta, kad smo u produktu L binoma izabrali x iz njih N , i '1' iz njih $L - N$. Ukupan broj načina na koji to možemo napraviti je upravo broj načina da se izabere N stvari iz L stvari, dakle binomni koeficijent. Formula (4.16) se i svodi na to, ako su sve energije jednake, $\varepsilon_i = \varepsilon$: samo treba staviti

$$x \longleftrightarrow e^{\beta(\mu - \varepsilon)}.$$

Općeniti slučaj se razlikuje od ovoga samo po tome, da se uz potenciju $e^{\beta\mu N}$ ne skuplja suma identičnih članova $e^{-\beta\varepsilon}$, nego takvih, koji odgovaraju različitim energijama odabranih jednočestičnih nivoa. To je upravo (po definiciji!) kanonska funkcija izvodnica.

S druge strane, za bozone možemo imati koliko hoćemo čestica u jednom stanju:

$$\begin{aligned} Z_G(\mu, \beta) &= \prod_{i=1}^L (1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} + e^{2\beta(\mu - \varepsilon_i)} + e^{3\beta(\mu - \varepsilon_i)} + \dots) \\ &= \prod_{i=1}^L (1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)})^{-1}, \end{aligned} \quad (4.18)$$

pa se ova dva rezultata zajedno mogu pisati

$$Z_G(\mu, \beta) = \prod_{i=1}^L (1 - \eta e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)})^{-\eta}, \quad (4.19)$$

gdje je opet $\eta = 1$ za bozone, a $\eta = -1$ za fermione.

Možemo se pitati, kako izgledaju odgovarajuće kanonske funkcije izvodnice. Po definiciji, ako stavimo $x = e^{\beta\mu}$,

$$Z_C(N, \beta) = \frac{1}{N!} \left. \frac{\partial^N}{\partial x^N} \right|_{x=0} Z_G\left(\frac{\ln x}{\beta}, \beta\right). \quad (4.20)$$

Za ovu je svrhu zgodno pisati

$$Z_G = e^{\Psi_G} = \exp \left[-\eta \sum_i \ln (1 - \eta x e^{-\beta\varepsilon_i}) \right], \quad (4.21)$$

pa je, na primjer,

$$Z_C(2, \beta) = \frac{1}{2} \left[\left(\sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} \right)^2 + \eta \sum_i e^{-2\beta\varepsilon_i} \right]. \quad (4.22)$$

Vrijedi se zamisliti nad strukturom ovog izraza. Prvi komad u zagradi je upravo klasična funkcija izvodnica dvije raspoznatljive čestice bez međudjelovanja:

$$Z_{\text{klas.}}(2, \beta) = \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^L e^{-\beta(\epsilon_i + \epsilon_j)}, \quad (4.23)$$

gdje se energije zbrajaju na sve moguće načine, i još se posebno broje parovi indeksa (i, j) i (j, i) , jer su čestice raspoznatljive. Faktor $1/2$, odnosno općenito $1/N!$, uklanja dvostruko brojanje parova, odnosno, u općenitom slučaju, Gibbsov paradoks. No postoji i druga suma, koja daje kvantnu korekciju za slučaj da su indeksi jednaki, $i = j$. Za fermione, $\eta = -1$, pa to jednostavno uklanja odgovarajuće članove iz sume po stanjima, dakle odražava Paulijev princip. Konačno je

$$Z_C(2, \beta) = \sum_{i < j=1}^L e^{-\beta(\epsilon_i + \epsilon_j)} \text{ (fermioni)}. \quad (4.24)$$

Za bozone, imamo bitno drugačiji slučaj. Tamo kvantna korelacija, koja potječe od neraspoznatljivosti, *udvostručuje* klasični doprinos konfiguracija, u kojima su oba bozona u istom stanju, pa imamo

$$Z_C(2, \beta) = \sum_{i \leq j=1}^L e^{-\beta(\epsilon_i + \epsilon_j)} \text{ (bozoni)}. \quad (4.25)$$

Za tri čestice, analogan izraz za $Z_C(3, \beta)$ je

$$\frac{1}{6} \left[\left(\sum_{i=1}^L e^{-\beta \epsilon_i} \right)^3 + 2 \left(\sum_{i=1}^L e^{-3\beta \epsilon_i} \right) + 3\eta \left(\sum_{i=1}^L e^{-\beta \epsilon_i} \right) \left(\sum_{i=1}^L e^{-2\beta \epsilon_i} \right) \right]. \quad (4.26)$$

Kasnije ćemo izvući opće pravilo: doprinos particionoj funkciji članova

$$\sum_{i=1}^L e^{-\beta N \epsilon_i}, \quad (4.27)$$

u kojima su sve čestice u istom stanju, u bozonskom je slučaju $N!$ puta veći, nego što bismo očekivali na temelju klasičnih razmatranja. Dakle, bozonska verzija Paulijevog principa je drastično povećanje vjerojatnosti, da će se čestice naći u istom stanju.

Možemo se pitati, koliko će se izrazi poput (4.26) dalje komplicirati, kako se broj čestica povećava. Odgovor je: jako! Pokazuje se da je broj sumanada u kanonskoj funkciji izvodnici za N neinteragirajućih kvantnih čestica jednak broju particija broja N , dakle načina da se N napiše kao suma nepadajućih cijelih brojeva. Tako tri sumanda u (4.26) odgovaraju redom particijama $3 = 1 + 1 + 1$, $3 = 3$ i $3 = 1 + 2$. Za $N = 200$, broj particija je $\sim 10^{10}$. Dakle slobodna energija je logaritam neke komplicirane sume, a s tim je vrlo nespretno računati.

4.2 Idealni fermionski plin

4.2.1 Velekanonski potencijal i broj čestica

Iz prethodnog je poglavlja jasno, da kanonski, a pogotovo mikrokanonski, formalizam nije spretno za računanje sa nerazpoznatljivim česticama. Zato se u kvantnoj statističkoj fizici gotovo isključivo koristi velekanonski formalizam, tj. uzima se da je kemijski potencijal zadan. Zahvaljujući produktnom obliku particione funkcije (4.16), velekanonski je potencijal lako napisati:

$$\Omega(\mu, \beta) = -kT \sum_{i=1}^L \ln(1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}), \quad (4.28)$$

odakle se dobije jednadžba stanja, koja povezuje broj čestica sa kemijskim potencijalom:

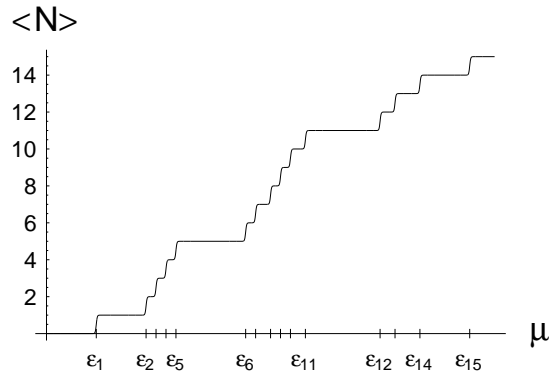
$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V, T} = \sum_{i=1}^L \frac{e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}}{1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}}. \quad (4.29)$$

Ovo se može interpretirati kao $\langle N \rangle = \sum_i n_i$, gdje je

$$n_i = \frac{e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}}{1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}} \quad (4.30)$$

očekivani broj fermiona u i -tom stanju. Kako fermiona može biti samo nula ili jedan, ovaj je broj numerički jednak vjerojatnosti, da će i -to stanje biti zaposjednuto. Za provjeru, tu vjerojatnost možemo izračunati direktno, kao vjerojatnost odgovarajuće fluktuacije. Velekanonski ansambl sa ograničenjem, da je i -to stanje sigurno zaposjednuto, ima funkciju izvodnicu

$$e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} \prod_{j \neq i}^L (1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_j)}), \quad (4.31)$$



Slika 4.1: Grafički prikaz ovisnosti $\langle N \rangle (\mu)$, za petnaest nejednako raspoređenih nivoa, na niskoj temperaturi.

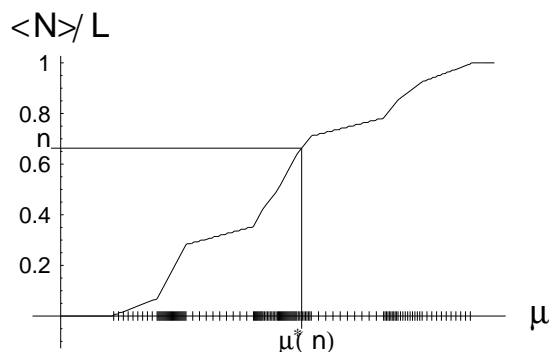
a kad se to normira funkcijom izvodnicom bez ograničenja, (4.16), dobije se upravo (4.30). Izraz

$$f_{\mu}(\varepsilon) \equiv \frac{e^{\beta(\mu-\varepsilon)}}{1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon)}} \quad (4.32)$$

zove se Fermijeva funkcija, ili Fermijeva raspodjela. Ona je izravno analogna Maxwelllovoj jednočestičnoj raspodjeli u klasičnom idealnom plinu. Oblik joj je očito vrlo različit od Gibbsovog. To je zato što među fermionima postoje kinematičke korelacije, koje potječu od nerazpoznatljivosti, čak i kad nema interakcija. Jedan uzorak (član ansambla) fermionskog idealnog plina ne može se sam promatrati kao Gibbsov ansambl čestica!

4.2.2 Veza s kanonskim funkcijama. Fermijeva energija.

Veza očekivanog broja čestica i kemijskog potencijala prikazana je na slici 4.1. Primijetimo da razne vrijednosti kemijskog potencijala odgovaraju istom broju čestica. Dakle, ako želimo podesiti očekivani broj čestica na neku unaprijed zadanu vrijednost N , tj. 'vratiti se' u kanonski ansambl, iz slike nije jasno koju vrijednost μ treba uzeti. No ako je broj kvantnih stanja u nekom rasponu energija vrlo velik, dogodit će se nešto kao na slici 4.2 Tu se vidi da svakom zadanom popunjenju $n = N/L$ praktički odgovara jedna jedina vrijednost kemijskog potencijala, μ^* . No što to znači za particione funkcije? Znači da kad se u $Z_G(\mu, \beta)$ uvrsti ta vrijednost, $\mu = \mu^*(n)$, suma će praktički biti iscrpljena jednim jedinim



Slika 4.2: Grafički prikaz ovisnosti $\langle N \rangle (\mu)$, za $L=140$ nejednako raspoređenih nivoa, na niskoj temperaturi. Prikazana je konstrukcija vrijednosti kemijskog potencijala za neko određeno popunjenje.

članom, onim koji odgovara tom popunjenju:

$$Z_G(\mu^*, \beta) = \sum_{N'} Z_C(N', \beta) e^{\beta \mu^* N'} \approx Z_C(N, \beta) e^{\beta \mu^* N}, \quad (4.33)$$

odnosno za indeksne funkcije

$$\Psi_G(\mu^*, \beta) = \Psi_C(N, \beta) + \beta \mu^* N, \quad (4.34)$$

gdje je veza N i μ^* prikazana na slici 4.2, odnosno jednadžbom

$$\langle N \rangle |_{\mu=\mu^*} = N$$

za zadani N . Jednadžba (4.34) nije ništa drugo do Legendreova transformacija (1.59). Odgovarajuća veza između velekanonskog potencijala i slobodne energije je, dakako,

$$\Omega(\mu^*, \beta) = F(N, \beta) - \mu^* N, \quad (4.35)$$

što je opet Legendreova transformacija.

Ovo je zapravo isti račun kao u odjeljku 3.3.2, samo idemo u obrnutom smjeru: ovdje zadajemo N , pa se 'vraćamo' u kanonski ansambl iz velekanonskog, pomoću inverzne Legendreove transformacije. Dakle formulu 4.34 bi trebalo pisati

$$\Psi_C(N, \beta) = \min_{\mu} [\Psi_G(\mu, \beta) - \beta \mu N],$$

da se naglasi, što je nezavisna, a što zavisna varijabla. Na nivou sume po stanjima, 'vraćanje natrag' odgovara inverznom Laplaceovom transformatu.¹

Ukoliko je broj fermiona N zadan, pripadni kemijski potencijal određen je jednažbom

$$N = \sum_i f_{\mu^*(N)}(\varepsilon_i). \quad (4.36)$$

Vrijednost $\mu^*(N)$, za koju je ova jednažba zadovoljena, zove se *Fermijeva energija*, ili Fermijev nivo, i označava sa μ_F , ili ε_F . Ona ovisi o temperaturi, jer se oblik Fermijeve funkcije mijenja s temperaturom.²

4.2.3 Gustoća nivoa

Kao što se vidi na slici 4.2, očekivani broj čestica brže raste, kad kemijski potencijal prolazi kroz područja gdje su jednočestična stanja međusobno bliža u energiji, tj. 'gušća'. Umjesto da promatramo sume po indeksu energije (tj. po rednom broju energetske stanja), možemo ih promatrati kao integrale u energiji:

$$\sum_i f(\varepsilon_i) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\varepsilon) \left[\sum_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \right] d\varepsilon, \quad (4.37)$$

gdje je $f(\varepsilon)$ bilo koja funkcija, a $\delta(x)$ Diracova delta funkcija. Gornji je izraz identitet, po definiciji delta funkcije. Veličina

$$g(\varepsilon) = \sum_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) \quad (4.38)$$

zove se *gustoća nivoa*. Ona je praktično korisna kad god je promjena energije sa promjenom indeksa tako mala, da možemo tvrditi da se energije mijenjaju kontinuirano, tako da ovu sumu možemo zamijeniti integralom.

Najčešći je slučaj u praksi kad se indeksi energije odnose na valne brojeve,

$$\varepsilon_m = \varepsilon(k), \quad k = \frac{2\pi m}{\ell},$$

¹Minimum se pojavljuje zato, što formula za inverzni Laplaceov transformat zahtijeva integraciju duž vertikalne linije u ravnini kompleksnog μ , a maksimum duž te linije je minimum u realnom smjeru, jer je ekstremalna točka sedlo, kao i uvijek. Vidi i raspravu u odjeljku 6.2.3.

²U literaturi se ponekad kaže 'Fermijev nivo' ili čak 'Fermijeva energija' za ono što bismo mi nazvali 'Fermijeva energija na $T = 0$ '. Odatle zbudujuće izjave tipa 'Fermijev nivo se ne mijenja s temperaturom'. Ponekad se 'Fermijev nivo' zove i najviši jednočestični nivo, zaposjednut na $T = 0$; on se po definiciji ne mijenja s temperaturom!

gdje zamišljamo čestice u kutiji stranice ℓ , pa indeks m ide od 0 do $\ell - 1$. Za prelazak na integral je bitno, da pomak indeksa m za $\Delta m = 1$ daje vrlo mali pomak valnog broja k , za $\Delta k = 2\pi/\ell$, kad je ℓ velik ('gusti' nivoi). U tri dimenzije, imamo tada gustoću nivoa po jedinici volumena

$$\begin{aligned} \frac{1}{\ell^3} \sum_{i_x, i_y, i_z} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i_x, i_y, i_z}) &= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \sum_{k_x, k_y, k_z} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\vec{k})) \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z \\ &\rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x dk_y dk_z \delta(\varepsilon - \varepsilon(\vec{k})), \end{aligned}$$

kad pustimo $\ell \rightarrow \infty$. Ovo je integral oblika

$$\begin{aligned} \int \delta(f_0 - f(x)) dx &= \int \delta(f_0 - f) \left| \frac{dx}{df} \right| df \\ &= \int \delta(f_0 - f) \left| \frac{\partial f}{\partial x} \right|^{-1} df = \sum_{\{x_i: f(x_i)=f_0\}} \left| \frac{\partial f}{\partial x} \right|^{-1}_{x=x_i}. \end{aligned}$$

U našem slučaju, imamo trostruki integral, pa suma po nul-točkama argumenta delta funkcije postane integral po površini, definiranoj energetske uvjetom $\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon$, gdje argument delta funkcija iščezava:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk_x dk_y dk_z \delta(\varepsilon - \varepsilon(\vec{k})) = \int_{\varepsilon(\vec{k})=\varepsilon} \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k})|}. \quad (4.39)$$

Dakle, gustoća nivoa je

$$g(\varepsilon) = \frac{(2s+1)V}{(2\pi)^3} \int_{\varepsilon(\vec{k})=\varepsilon} \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k})|}, \quad (4.40)$$

gdje smo uključili spinske doprinose, i stavili $\ell^3 = V$.

Primjer slobodnih čestica

Za slobodne čestice, imamo

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2), \quad (4.41)$$

odakle

$$\left| \nabla_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k}) \right|_{\varepsilon(\vec{k})=\varepsilon} = \frac{\hbar^2}{m} \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} \Big|_{\varepsilon(\vec{k})=\varepsilon} = \frac{\hbar^2}{m} \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}} = \frac{\hbar}{m} \sqrt{2m\varepsilon}, \quad (4.42)$$

pa se apsolutna vrijednost gradijenta makne ispred integrala, a površina ekvieni-
getske plohe u impulsnom prostoru je jednostavno

$$\int_{\varepsilon(\vec{k})=\varepsilon} dS = 4\pi k^2 \Big|_{\varepsilon(\vec{k})=\varepsilon} = 4\pi \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}, \quad (4.43)$$

jer su ekvieni-getske plohe sfere, pa je ukupno

$$g(\varepsilon) = \frac{(2s+1)V}{(2\pi)^3} \frac{m}{\hbar} 4\pi \frac{\sqrt{2m\varepsilon}}{\hbar^2} = (2s+1)V \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}. \quad (4.44)$$

Ovaj je račun bio jednostavan, jer je za slobodne čestice gradijent energije kon-
stantan na ekvieni-getskej plohi. To je isto što i reći da je za slobodne čestice lako
invertirati disperziju $\varepsilon(\vec{k})$. No tada možemo ovaj račun lako provjeriti direktno,
kao promjenu varijable u prostoru impulsa. Naime, broj stanja u volumenu faznog
prostora je

$$(2s+1)V \frac{4\pi p^2 dp}{h^3} = (2s+1)V \frac{2\pi}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \equiv g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (4.45)$$

a to se slaže sa (4.44). Ovdje smo uzeli disperziju $\varepsilon(\vec{p}) = p^2/2m$, iz koje slijedi

$$p = \sqrt{2m\varepsilon}, \quad dp = \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}} d\varepsilon.$$

Interpretacija preko kumulativnog broja stanja

Na početku ovog odjeljka smo uveli gustoću nivoa, promatrajući kako očekivani
broj zaposjednutih stanja raste s kemijskim potencijalom. To sugerira alternativnu
definiciju gustoće nivoa (označimo je tildom):

$$\tilde{g}(\varepsilon) = \left. \frac{\langle N \rangle(\mu + \Delta\mu) - \langle N \rangle(\mu)}{\Delta\mu} \right|_{\mu=\varepsilon}, \quad (4.46)$$

dakle broj stanja koji se popuni, kad se kemijski potencijal poveća sa energije
 $\mu = \varepsilon$ na $\mu = \varepsilon + \Delta\mu$, definira se kao $\tilde{g}(\varepsilon)\Delta\mu$. U diferencijalnom obliku,

$$\tilde{g}(\varepsilon) = \left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right|_{\mu=\varepsilon}, \quad (4.47)$$

što daje, koristeći jednadžbu (4.29),

$$\tilde{g}(\varepsilon) = \sum_{i=0}^L \left. \frac{\partial f_{\mu}(\varepsilon_i)}{\partial \mu} \right|_{\mu=\varepsilon} = \sum_{i=0}^L \beta f_{\varepsilon}(\varepsilon_i) [1 - f_{\varepsilon}(\varepsilon_i)], \quad (4.48)$$

naime, Fermijeva funkcija je ‘gotovo svugdje’ konstanta, pa je njena derivacija nula, osim u području stepenice, gdje se brzo mijenja, to brže što je temperatura niža (β veći), pa je tada derivacija uzak i visok vrh oko vrijednosti $\mu = \varepsilon_i$. Lako se međutim pokaže, da je integral preko toga vrha uvijek jednak jedinici,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left. \frac{\partial f_{\mu}(\varepsilon_i)}{\partial \mu} \right|_{\mu=\varepsilon} d\varepsilon = f_{\varepsilon}(\varepsilon_i) \Big|_{\varepsilon=-\infty}^{\varepsilon=\infty} = 1, \quad (4.49)$$

bez obzira na vrijednost β . Dakle, može se reći da je taj vrh za velike β ekvivalentan (pod znakom integrala) pravokutniku širine $4/\beta$ i visine $\beta/4$, centriranom oko ε_i . Odavde

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} h(\varepsilon) \beta f_{\varepsilon}(\varepsilon_i) [1 - f_{\varepsilon}(\varepsilon_i)] d\varepsilon = h(\varepsilon_i), \quad (4.50)$$

gdje je $h(x)$ bilo koja ‘pristojna’ funkcija. Drugim riječima, derivacija Fermijeve funkcije teži Diracovoj funkciji, kad je temperatura niska, pa je

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \left. \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right|_{\mu=\varepsilon} = \sum_{i=0}^L \delta(\varepsilon - \varepsilon_i), \quad (4.51)$$

tj. gustoća nivoa, definirana kao derivacija kumulativnog broja stanja, poklapa se sa ‘mikroskopskom’ definicijom (4.38), kad temperatura teži nuli.

Razlog zašto smo ovu gustoću nivoa pisali sa tildom, jest što derivaciju kumulativnog broja stanja obično ne zovemo ‘gustoća nivoa’. Primijetimo da se radi o derivaciji ekstenzivne veličine po njoj konjugiranoj intenzivnoj. Ona je, dakle, analogna derivaciji energije po temperaturi (toplinskom kapacitetu) ili volumena po pritisku (kompresibilnosti). Ovakve se derivacije općenito zovu susceptibilnosti, i one odgovaraju *drugim* derivacijama termodinamičkih potencijala. Kao što smo vidjeli kod toplinskog kapaciteta, povezane su sa fluktuacijama unutar ansambla. Ovdje se, konkretno, radi o fluktuaciji broja čestica, prema jednadžbi 3.94.

4.2.4 Praktično određivanje Fermijeve energije

Kada je broj fermiona zadan, običaj je kemijski potencijal zvati *Fermijeva energija*, ili Fermijev nivo. Tako izraz ‘kemijski potencijal’ ostaje ograničen na situacije kad je on nezavisna varijabla, dakle u velekanonskom ansamblu. Pri tome se ne smije zaboraviti da svaki sistem ima kemijski potencijal, kako god ga zvali; on je točno isto u odnosu na broj čestica, što je pritisak u odnosu na volumen: mjera, koliko se sistem ‘opire’ dovođenju dodatnih čestica.

Fermijeva energija $\varepsilon_F(T) = \mu(N)$ je određena jednadžbom $\langle N \rangle = N$, odnosno

$$N = \sum_i f_{\mu(N)}(\varepsilon_i) = \sum_{i=1}^L \frac{e^{\beta(\varepsilon_F - \varepsilon_i)}}{1 + e^{\beta(\varepsilon_F - \varepsilon_i)}} = \int_{-\infty}^{\infty} f_{\varepsilon_F}(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon. \quad (4.52)$$

kako slijedi iz (4.29). Dakle, treba riješiti ovaj izraz po ε_F .

Fermijeva energija na $T = 0$

Na apsolutnoj nuli, Fermijeva je raspodjela stepenica, pa se dobije

$$N = \int_{-\infty}^{\varepsilon_F} g(\varepsilon)d\varepsilon, \quad (4.53)$$

što se najčešće može rješavati samo numerički, ako je gustoća nivoa iole komplicirana funkcija. Jedini jednostavan slučaj je onaj slobodnih čestica, kad je $g(\varepsilon)$ dano sa (4.44) za $\varepsilon > 0$, a inače je nula. Tada integral daje

$$\varepsilon_F(0) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \equiv \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \quad (4.54)$$

gdje je $n = N/V$ koncentracija, i uzet je spin elektrona, $2s + 1 = 2$. Izraz $p_F = \hbar k_F = \hbar(3\pi^2 n)^{1/3}$ zove se Fermijev impuls; on odgovara impulsu fermiona u energetski najvišem zaposjednutom stanju. Ova interpretacija omogućuje zanimljivu provjeru izraza za ε_F .

Naime, na apsolutnoj nuli je kod fermiona volumen zauzetog faznog prostora u jedinicama h^3 točno jednak broju čestica: $N = (2s + 1)VV_p/h^3$, gdje je s V_p označen volumen zauzetog impulsnog prostora. Za slobodne čestice, ekvipotencijale u prostoru impulsa su sfere, pa znamo izraz za zauzeti volumen u impulsnom prostoru: on je kugla radiusa p_F , ako ćemo energiju najvišeg zauzetog stanja nazvati $p_F^2/2m$. Provjera se sastoji u tome, da vidimo da li se ovako shvaćeni p_F , koji povlači

$$N = 2V \frac{4\pi p_F^3}{3h^3}, \quad (4.55)$$

slaže s onim iz gornjeg računa. Doista, kad ovaj izraz riješimo po p_F , dobije se isto što i u prethodnom odjeljku.

Analogno Fermijevom impulsu p_F i valnom broju k_F , može se vrijednost Fermijeve energije izraziti i temperaturnim jedinicama; *Fermijeva temperatura* je

$$kT_F = \varepsilon_F(0). \quad (4.56)$$

Ona očito postoji i na apsolutnoj nuli: ona nije temperatura sama po sebi, nego mjera energije nultog gibanja elektronskog plina. Tako, za koncentracije koje odgovaraju slobodnim elektronima u natriju (jedan elektron po atomu), $T_F \approx 10^5 K$. Iako ekvipotencijale elektrona u kristalima nisu sfere, ovo je dobra ocjena reda veličine Fermijeve energije u metalima. Vidimo, da je na sobnim temperaturama, $T \sim 10^2 K$, $T \ll T_F$, pa je Fermijeva raspodjela jedva malo različita od stepenice, i to tako ostaje sve do temperature taljenja, $T \sim 10^3 K$. Elektronski plin u metalima je ‘duboko smrznut’ na svim dostupnim temperaturama; kaže se da je *degeneriran*. Drugim riječima, kinetička energija kvantnih fluktuacija na apsolutnoj nuli je tisuću puta veća od kinetičke energije termalnih fluktuacija na sobnoj temperaturi.

4.2.5 Entropija i toplinski kapacitet

Termodinamički izraz za entropiju je

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{\mu, V} \quad (4.57)$$

ili

$$\begin{aligned} \sigma &= \Psi_G - \beta \frac{\partial \Psi_G}{\partial \beta} \\ &= \sum_i [\ln(1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_i)}) - \beta(\mu - \epsilon_i) f_\mu(\epsilon_i)] \\ &= - \sum_i [f_\mu(\epsilon_i) \ln f_\mu(\epsilon_i) + (1 - f_\mu(\epsilon_i)) \ln(1 - f_\mu(\epsilon_i))], \end{aligned} \quad (4.58)$$

gdje posljednji izraz slijedi, kad se $\beta(\mu - \epsilon_i)$ svugdje izrazi pomoću Fermijeve funkcije (4.32). Usput, primijetimo kako se drugi redak može interpretirati termodinamički, kao

$$\sigma = \Psi_G - \beta \mu \langle N \rangle + \beta \langle E \rangle, \quad (4.59)$$

tj. opet se pojavila Legendreova transformacija (1.59). Treći redak ima pak statističku interpretaciju prema (3.27), jer za svaki nivo imamo vjerojatnost $f_\mu(\epsilon_i)$ da će biti zauzet, i vjerojatnost $1 - f_\mu(\epsilon_i)$ da neće, a statistički je entropija prosjek logaritama tih vjerojatnosti, sa negativnim predznakom.

Toplinski kapacitet se definira

$$c_{N,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V}, \quad (4.60)$$

prema jednadžbi (3.84). Obično se uvodi

$$\frac{c_{N,V}}{T} \equiv \gamma(T), \quad (4.61)$$

gdje se $\gamma(T)$ naziva *linearnim koeficijentom specifične topline*. Sad ćemo pokazati, da je za fermione

$$\gamma(0) > 0,$$

dakle specifična toplina fermionskog plina u blizini apsolutne nule raste *linearno*.

Pogledajmo prvo, zašto bi bilo tako. Za klasični idealni plin, $U \sim NkT$, pa bi toplinski kapacitet bio neovisan o temperaturi. Glavna je razlika između klasičnog i fermionskog plina na niskoj temperaturi to, što samo manji dio fermiona sudjeluje u pobuđenjima: Fermijeve se raspodjela ‘razmaže’ samo unutar nekoliko kT oko ‘stepenice’ na Fermijevoj energiji. Broj stanja koja mogu primiti energiju je dakle i sam proporcionalan temperaturi, dok je ona niska. Prema tome, korekcija klasičnog izraza je u zamjeni $N \rightarrow N_{\text{ef}} \sim kT$, pa je ukupno $U \sim (kT)^2$, odnosno $c_{N,V} \sim T$.

Prema tome, da bi se dobio linearni koeficijent na niskim temperaturama, treba računati energiju do *drugog* reda u temperaturi, što dovodi do praktičnog problema, jer se onda u izrazu

$$U(N, T) = \int \epsilon f_{\mu_F(T)}(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon$$

mora uzeti u obzir i pomak Fermijevog nivoa s temperaturom, što je dosta nespretno za računanje. Zato je zgodniji izraz (3.84), jer je u njemu već izlučen faktor temperature, ili, drugim riječima, kad iz termodinamike uočimo da je

$$\gamma(T) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V}, \quad (4.62)$$

onda ne trebamo nikakav razvoj u T da dobijemo $\gamma(0)$. Jedina je komplikacija, da ‘velekanonski’ izraz za entropiju (4.58) omogućava lako računanje derivacija entropije uz konstantni kemijski potencijal, a ne konstantni N ; no te derivacije vezuje promjena varijabli iz (N, V, T) u (μ, V, T) :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{N,V} &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mu,V} \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_{N,V} \\ &\quad + \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{V,T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\mu,T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{N,V} \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mu,V} + \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{V,T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V}. \end{aligned} \quad (4.63)$$

Sada možemo pokazati, da ‘nezgodni’ dio, koji sadrži $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V}$, ovdje ne treba računati. Naime, njega množi

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{V,T} = \sum_i \frac{\partial f_\mu(\varepsilon_i)}{\partial \mu} \ln \frac{1 - f_\mu(\varepsilon_i)}{f_\mu(\varepsilon_i)}, \quad (4.64)$$

a kao što znamo, kad temperatura teži nuli, derivacija Fermijeve funkcije teži Diracovoj funkciji $\delta(\mu - \varepsilon_i)$. No u točkama gdje njezin argument iščezava, $\mu = \varepsilon_i$, Fermijeva je funkcija jednaka $1/2$, tako da logaritam daje nulu. Dakle, konstantni dio izraza (4.63) je sav u derivaciji uz konstantni kemijski potencijal:

$$\gamma(0) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mu,V} \Big|_{T=0}. \quad (4.65)$$

Iz izraza za entropiju slijedi

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mu,V} = k^2 \int_{-\infty}^{\infty} \beta^2 (\mu - \varepsilon)^2 \beta f_\mu(\varepsilon) [1 - f_\mu(\varepsilon)] g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (4.66)$$

gdje smo prešli na gustoću stanja. Promjenom varijable

$$x = f_\mu(\varepsilon), \quad dx = -\beta f_\mu(\varepsilon) [1 - f_\mu(\varepsilon)] d\varepsilon,$$

integral po rasponu energija postaje $-\int_0^1$, te je ukupno

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mu,V} = k^2 \int_0^1 g \left(\mu - kT \ln \frac{x}{1-x} \right) \left(\ln \frac{x}{1-x} \right)^2 dx \quad (4.67)$$

Odavde je

$$\gamma(0) = k^2 g(\varepsilon_F(0)) \int_0^1 \left(\ln \frac{x}{1-x} \right)^2 dx = k^2 g(\varepsilon_F(0)) \frac{\pi^2}{3}, \quad (4.68)$$

gdje smo na mjesto kemijskog potencijala uvrstili njegovu vrijednost za zadani broj čestica, tj. Fermijevu energiju $\varepsilon_F(T)$, na temperaturi $T = 0$.

4.2.6 Fermijeva energija na konačnoj temperaturi

Iako se raspodjela elektrona u metalima gotovo ne razlikuje od one na apsolutnoj nuli, u praksi se pomak Fermijevog nivoa s temperaturom često ne može zanemariti. Razlog je tome, što elektroni duboko ispod Fermijevog nivoa ne mogu sudjelovati u mnogim učincima, jer njihovo pobuđivanje do slobodnih stanja zahtijeva previše energije. Dakle, često su elektroni u neposrednoj blizini Fermijevog nivoa jedini, koji sudjeluju u mjerenju, a njihova raspodjela se značajno mijenja u rasponu energija koji odgovara sobnoj temperaturi (oni su baš na 'strmini' Fermijeve stepenice). Formalno, to se može ovako reći: koliko god je T/T_F mali broj, njega se ne može zanemariti ako je *cijeli* efekt reda T/T_F . Takav smo slučaj imali kod računa toplinskog kapaciteta; izraz (4.68) se za slobodne elektrone može pisati

$$c_V \approx \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{T}{T_F}, \quad (4.69)$$

kad je $T \ll T_F$. Općenito se može reći, da će pomak Fermijevog nivoa s temperaturom biti važan, kad god se mjeri odziv elektronskog sustava na niskoenergetske pobude.

Popravke, koje potječu od razmazanosti Fermijeve raspodjele na konačnim temperaturama, mogu se za mnoge veličine izračunati elegantnim matematičkim trikom. On se može primijeniti, kad god je tražena veličina izražena kao integral preko Fermijeve funkcije (a to je često, jer su termodinamičke očekivane vrijednosti tog oblika):

$$H(\mu) = \int_{-\infty}^{\infty} h(\varepsilon) f_{\mu}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (4.70)$$

Na primjer, ako je $h = g$, gustoća nivoa, onda je $H = N$, broj čestica. Prvo uočimo, da se Fermijeva funkcija može pisati kao funkcija jedne varijable:

$$f_{\mu}(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}} \equiv f(\varepsilon - \mu),$$

što je česta notacija za Fermijevu funkciju. Uvedimo $H_0(\varepsilon)$ kao neodređeni integral funkcije h :

$$h(\varepsilon)d\varepsilon \equiv dH_0(\varepsilon).$$

Primijetimo, da je $H_0(\mu)$ upravo funkcionalna ovisnost veličine H o kemijskom potencijalu na apsolutnoj nuli. Naime, tada je Fermijeva raspodjela stepenica, pa je

$$H(\mu)|_{T=0} = \int_{-\infty}^{\mu} h(\varepsilon)d\varepsilon,$$

a derivacija toga izraza po μ je upravo $h(\mu)$, dakle ovaj integral ima traženu funkcionalnu ovisnost $H_0(\varepsilon)$. Tada jedna parcijalna integracija daje

$$H(\mu) = - \int_{-\infty}^{\infty} H_0(\varepsilon)f'(\varepsilon - \mu)d\varepsilon, \quad (4.71)$$

gdje smo pretpostavili, da integrirani dio iščezava. To nije bitna pretpostavka, ali olakšava notaciju, a često je i istina, kad h sadrži gustoću nivoa. Promjenom varijable, $x = \varepsilon - \mu$,

$$H(\mu) = - \int_{-\infty}^{\infty} H_0(\mu + x)f'(x)dx, \quad (4.72)$$

i sad dolazi glavni korak: funkcija H_0 se razvije u Taylorov red, koji se prikaže *operatorski*:

$$H_0(\mu + x) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{i!} \left(x \frac{\partial}{\partial \mu} \right)^i H_0(\mu) \equiv e^{x\delta} H_0(\mu), \quad (4.73)$$

gdje je uvedena kratka oznaka za derivaciju po μ , $\delta = \partial/\partial\mu$. Sad imamo jednostavno

$$H(\mu) = \mathcal{O}(\beta)H_0(\mu), \quad (4.74)$$

gdje se operator \mathcal{O} može izračunati:

$$\mathcal{O}(\beta) = \beta \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{x(\beta+\delta)}}{(e^{\beta x} + 1)^2} dx = \frac{\pi kT\delta}{\sin \pi kT\delta},$$

što treba shvatiti u smislu Taylorovog razvoja. Konkretno,

$$H(\mu) = \left[1 + \frac{(\pi kT)^2}{6} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} + \frac{7(\pi kT)^4}{360} \frac{\partial^4}{\partial \mu^4} + \dots \right] H_0(\mu). \quad (4.75)$$

Ovo se zove *Sommerfeldov razvoj*.

Na primjer, funkcionalna ovisnost broja čestica o kemijskom potencijalu je

$$N(\mu) = N_0(\mu) + \frac{(\pi kT)^2}{6} g'(\mu) + \dots, \quad (4.76)$$

ako je $N_0(\mu)$ ta ovisnost na apsolutnoj nuli. Za slobodne čestice,

$$N_0(\mu) = C\mu^{3/2}, \quad g(\mu) = \frac{3}{2}C\mu^{1/2},$$

pa je

$$N(\mu) = C\mu^{3/2} + \frac{(\pi kT)^2}{8} C\mu^{-1/2} + \dots$$

Sad pogledajmo što ova ovisnost daje, ako je broj čestica zadan. Tada je

$$N(\mu) = N = N_0(\mu) = C\varepsilon_F(0)^{3/2},$$

gdje nas nitko ne može spriječiti, da zadani broj N izrazimo uz pomoć poznate funkcionalne ovisnosti na $T = 0$. Pišući $\varepsilon_F(T)$ umjesto μ , imamo

$$\varepsilon_F(0)^{3/2} = \varepsilon_F(T)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F(T)} \right)^2 + \dots \right],$$

što je lako invertirati do istog reda u temperaturi:

$$\begin{aligned} \varepsilon_F(T) &\approx \varepsilon_F(0) \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F(0)} \right)^2 \right]^{-2/3} \\ &= \varepsilon_F(0) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F(0)} \right)^2 + \dots \right]. \end{aligned} \quad (4.77)$$

Oдавde se vidi, da se povećanjem temperature Fermijev nivo malo spustio.

Značenje kemijskog potencijala

Iz prethodnoga je jasno, da je kemijski potencijal fermionskog plina na niskim temperaturama pozitivan. Pitanje je, kako to povezati s interpretacijom iz odjeljka 3.4.1, koja je objasnila, zašto je on za klasični plin negativan. U stvari, ista interpretacija može objasniti, zašto je ovdje pozitivan. Promatrajući relaciju (3.76),

opet se pitamo, koliko će se entropija promijeniti, kad se doda čestica. Na $T = 0$ svi su fermioni u najnižim mogućim stanjima, i postoji samo jedna takva konfiguracija: entropija osnovnog stanja je nula. Ako se sad doda fermion, on će doći na najniže slobodno mjesto, i entropija je i dalje nula. Dakle, kad se doda čestica, entropija se uopće ne promijeni, pa možemo direktno očitati koliko se promijenila energija: za $\varepsilon_F(0)$, dakle $\mu(T = 0) = \varepsilon_F(0)$. Kad je temperatura veća od nule, ali ne puno veća, više se ne zna u koji nivo unutar $\pm 2kT$ oko $\varepsilon_F(0)$ će doći novi elektron, pa se entropija nešto poveća. Sistem treba malo ohladiti da se to nadoknadi, no ne toliko, koliko se energija povećala dodavanjem elektrona; ukupni efekt je da je kemijski potencijal i dalje pozitivan, ali se malo smanjio, baš kao što smo izračunali u prethodnom odjeljku.

Iz ovoga se može naslutiti, da će kemijski potencijal postati negativan, tek kad temperatura potpuno ‘rastopi’ degenerirano zaposjednuće niskoenergetskih stanja, tj. kad više ni za jedno stanje nećemo biti sigurni da je u njemu elektron. To se događa na temperaturi $\sim T_F$, koja je za elektrone vrlo visoka, oko 100 000 K. Za atome, sjetimo se da je atomska masena jedinica oko 2000 elektronskih masa, a ‘tipični’ atom ima ~ 50 masenih jedinica; dakle, kemijski potencijal postane negativan već ispod 1 K.

4.3 Idealni bozonski plin

4.3.1 Velekanonski potencijal i broj čestica

Formalni prvi koraci u opisu bozonskog plina su isti kao i za fermione, samo treba staviti $\eta = 1$ u particionoj funkciji (4.19). Velekanonski je potencijal dakle

$$\Omega(\mu, \beta) = -kT\Psi_G = kT \sum_{i=1}^L \ln(1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}), \quad (4.78)$$

odakle se odmah vidi, da mora biti

$$\mu - \varepsilon_i \leq 0 \quad (4.79)$$

za sve energije ε_i , inače bi velekanonski potencijal imao imaginarni dio. Jednadžba stanja, koja povezuje broj čestica sa kemijskim potencijalom, je slična fermionskoj:

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \sum_{i=1}^L \frac{e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}}{1 - e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}}. \quad (4.80)$$

Ovo se može interpretirati kao $\langle N \rangle = \sum_i n_i$, gdje je

$$n_i = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} \quad (4.81)$$

očekivani broj bozona u i -tom stanju. Raspodjela (4.81) zove se *Bose-Einsteinova*. Vidi se da bi ‘zabranjena’ vrijednost kemijskog potencijala, $\mu > \varepsilon_i$ za neki i , značila da u tom stanju očekujemo *negativan* broj čestica, što je očito nemoguće. Nadalje, broj n_i može biti proizvoljno velik, ako je kemijski potencijal dovoljno blizu odgovarajućoj energiji jednočestičnog stanja. No kako kemijski potencijal ne smije biti veći ni od jedne takve energije, proizlazi da će on prije potaknuti divergenciju zaposjednuća najnižeg stanja, nego i jednog drugog. ‘Divergencija’ ovdje znači, da bi se u najnižem stanju našao konačni dio ukupnog broja čestica. Drugim riječima, gustoća nivoa bi se morala pisati

$$g(\varepsilon) \rightarrow \delta(\varepsilon - \varepsilon_1) + g(\varepsilon), \quad (4.82)$$

ili

$$N = N_0 + \int g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (4.83)$$

kao znak, da u najnižem stanju može biti makroskopski mnogo čestica.

4.3.2 Vjerojatnost zaposjednuća i klasična granica

Za bozone, vjerojatnost zaposjednuća i -tog stanja se opet može računati kao vjerojatnost fluktuacije:

$$\begin{aligned} p_i &= \frac{Z'_G}{Z_G} \\ &= \frac{1}{Z_G} (e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} + e^{2\beta(\mu - \varepsilon_i)} + \dots) \prod_{j \neq i}^L (1 + e^{\beta(\mu - \varepsilon_j)} + e^{2\beta(\mu - \varepsilon_j)} + \dots) \\ &= e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)} \frac{Z_G}{Z_G} = e^{\beta(\mu - \varepsilon_i)}, \end{aligned} \quad (4.84)$$

pa se vidi, da se velekanonski potencijal i za fermione i za bozone može pisati

$$\Omega(\mu, \beta) = kT \sum_i \ln(1 - p_i), \quad (4.85)$$

gdje je p_i vjerojatnost zaposjednuća i -tog stanja, dana sa (4.84) za bozone, a Fermijevom funkcijom (4.32), $p_i = f_\mu(\varepsilon_i)$, za fermione. Ovaj je izraz zgodan za prijelaz u klasičnu granicu. Naime, tada je vjerojatnost zaposjednuća bilo kojeg *određenog* jednočestičnog stanja malena, $p_i \ll 1$, pa se logaritam može razviti u red, do prvog člana u $e^{\beta\mu}$:

$$\Omega(\mu, \beta) \rightarrow -kT \sum_i p_i \rightarrow -kT e^{\beta\mu} \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} = -kT e^{\beta\mu} Z_C(1, \beta), \quad (4.86)$$

a kad se uzme u obzir da je jednočestična funkcija izvodnica idealnog plina V/λ^3 , dobije se upravo (3.89). Vidimo da je ovakva, mikroskopska, interpretacija klasične granice konzistentna s činjenicom da je kemijski potencijal u toj granici negativan: to čini vjerojatnost zaposjednuća malenom za sva stanja.

Primijetimo, da vjerojatnost zaposjednuća (4.84) za bozone naizgled opet ima Gibbsov oblik, $e^{-\beta E}$. No to je privid: ona je samo vjerojatnost da stanje nije nezaposjednuto, a ako jest, njegova energija ovisi o broju bozona, pa bi Gibbsova vjerojatnost bila nešto kao $\sum_{1 \leq N} e^{-\beta N E}$, a to *nije* rezultat (4.84). S obzirom da je energija važno svojstvo stanja, u računima se puno češće pojavljuje Bose-Einsteinova raspodjela (4.81), nego vjerojatnost zaposjednuća (4.84).

4.3.3 Bose-Einsteinova kondenzacija

Opća kanonska formulacija [5]

Možemo se pitati, kad će se u najnižem stanju pojaviti značajan dio ukupnog broja čestica. Ovo je najlakše vidjeti u kanonskoj slici. Naime, iz oblika velekanonske funkcije izvodnice

$$Z_G(\mu, \beta) = \prod_{i=1}^L (1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)} + e^{2\beta(\mu-\varepsilon_i)} + e^{3\beta(\mu-\varepsilon_i)} + \dots)$$

se vidi, da će se u njoj članovi oblika

$$e^{N\beta(\mu-\varepsilon_i)}$$

za zadani N pojaviti točno jedan puta; to je onaj slučaj, kad u i -tom faktoru produkta $Z_G(\mu, \beta)$ izaberemo baš taj član, a u svima ostalima jedinicu. Dakle, u kanonskoj funkciji izvodnici za bozone se pojavljuje doprinos

$$Z_C(N, \beta) = \sum_{i=1}^L e^{-N\beta\varepsilon_i} + \dots = Z_C(1, N\beta) + \dots$$

od konfiguracija, kad su svi bozoni u istom jednočestičnom nivou. S druge strane, u $Z_C(N, \beta)$ se pojavljuje i klasični doprinos, koji je jednostavno N -ta potencija jednočestične funkcije izvodnice, ‘popravljen’ sa $N!$:

$$Z_C(N, \beta) = \frac{1}{N!} \left(\sum_{i=1}^L e^{-\beta \varepsilon_i} \right)^N + \dots$$

I ovdje se krije jedan član oblika $Z_C(1, N\beta)$, ali je potisnut sa $1/N!$. Kvantna korekcija doprinosa ovog člana, koja potječe od nerazpoznatljivosti bozona, je ogromna! Ukupno možemo pisati

$$Z_C(N, \beta) = \frac{1}{N!} Z_C(1, \beta)^N + Z_C(1, N\beta) + \dots, \quad (4.87)$$

gdje preostali članovi daju kvantne korekcije doprinosa prvog člana, u kojima je više od jednog, a manje od N bozona u istom stanju. [U stvari, drugi član bi se ovdje trebao množiti faktorom $(1 - 1/N!)$, jer je jedan doprinos tog oblika već u prvom članu, ali to je očito zanemarivo.]

U izrazu (4.87) imamo glavno takmičenje između klasičnih i kvantnih efekata. Očito je vjerojatnost da će nasumično izabrani predstavnik ansambla imati svih N bozona u istom stanju $N!$ puta veća, nego da su bozoni klasične čestice. No pitanje je, koliki udio imaju takvi predstavnici ansambla: hoće li nasumično odabrani predstavnik biti takav, ili je vjerojatnije da ćemo ga zateći u stanju gibanja, koje se ne razlikuje od klasičnog? To možemo vidjeti brojeći koliko koji član u (4.87) ima elemenata sume; sjetimo se da svaki element odgovara jednom stanju gibanja, između kojih biramo predstavnika ansambla sa *a priori* jednakim vjerojatnostima. U prvoj sumi ima L^N elemenata, od toga se po $N!$ odnose na isto stanje, dakle zastupljeno je $L^N/N! \sim (L/N)^N$ različitih stanja; u drugoj je L elemenata, koji svi predstavljaju različita stanja. Ako je N vrlo velik, omjer $(L/N)^N$ ima praktički samo dvije vrijednosti, nula i beskonačno, ovisno da li je L manje ili veće od N . Dakle, u prvom slučaju je gotovo sigurno da nećemo vidjeti bozone u nekoj ‘klasičnoj’ konfiguraciji, a u drugom, gotovo sigurno hoćemo. Pri tome je važno uočiti, da broj L u stvari ovisi o temperaturi, jer nas ne zanima ukupni broj jednočestičnih stanja, nego samo efektivni broj stanja, koja su na danoj temperaturi značajno pobuđena. Dakle, kako se temperatura smanjuje, efektivni L se smanjuje, i može doći do prijelaza, koji je prema gore izloženom vrlo nagao, ako je broj čestica velik.

Kanonska formulacija za slobodne bozone

Iz jednadžbe (3.80) se može očitati jednočestična kanonska funkcija izvodnica za slobodnu česticu,

$$Z_C(1, \beta) = \frac{V}{\lambda^3}, \quad (4.88)$$

gdje je λ termalna de Broglieva valna duljina (3.71). Kako je upravo izloženo, ako očekujemo ‘gužvu’ bozona u faznom prostoru, izraz (3.80) nije dobra ocjena kvantne funkcije izvodnice, i treba barem dodati član sa kondenziranim bozonima:

$$Z_C(N, \beta) \approx \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda^3} \right)^N + Z_C(1, N\beta) \approx \left[\frac{e(V/N)}{\lambda^3} \right]^N + \frac{1}{\sqrt{N}} \left[\frac{(V/N)}{\lambda^3} \right]. \quad (4.89)$$

Očito će do prijelaza doći, kad je

$$eV/N = \lambda^3, \quad (4.90)$$

ili, kad se uvrsti definicija λ , (3.71), na temperaturi

$$kT'_0 = \frac{\hbar^2}{2M} \left[2\sqrt{\pi} \left(\frac{N}{eV} \right)^{1/3} \right]^2. \quad (4.91)$$

Kad se uvrsti molarna gustoća ${}^4\text{He}$, 27.6 cm^{-3} , dobije se $T'_0 \approx 3.1 \text{ K}$, što nije daleko od temperature supratekućeg prijelaza, $T_c = 2.19 \text{ K}$. Primijetimo, međutim, da je ovdje temperatura prijelaza definirana kao ona, u kojoj ‘nestaju’ klasične konfiguracije, dok je uobičajena definicija da je ta temperatura ona, u kojoj se pojavljuje makroskopski kondenzat. Ovu drugu temperaturu je lakše naći u velekanonskom formalizmu, no vidjet ćemo, da se one ne razlikuju previše.

4.3.4 Kemijski potencijal i broj kondenziranih čestica

Uzmimo, jednostavnosti radi, da je najniža jednočestična energija u sistemu jednaka nuli. Tada kemijski potencijal bozona mora biti $\mu \leq 0$. Ako je $\beta\mu \ll 0$, Bose-Einsteinova raspodjela teži Maxwelllovoj:

$$\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \rightarrow e^{\beta(\mu-\varepsilon)}. \quad (4.92)$$

To je jasno, jer je tada energija $\varepsilon = \mu$, na kojoj se raspodjela čudno ponaša, daleko izvan fizikalnog režima: realne energije $\varepsilon > 0$ su u ‘repu’ raspodjele, koji

je Maxwellov, kao i kod fermiona. Ako je pak μ blizu nuli, kaže se da je raspodjela *degenerirana*.

Kad temperatura teži nuli, svi će se bozoni skupiti u osnovnom stanju, te je prema tome

$$n(\varepsilon_1) = N = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1}, \quad (4.93)$$

ako je $\varepsilon_1 = 0$, kako smo se dogovorili. Ova se granična vrijednost može postići ako $-\beta\mu \rightarrow 1/N$, dakle kemijski potencijal mora rasti prema nuli, kako temperatura pada, po pravilu:

$$\mu \rightarrow -kT/N. \quad (4.94)$$

Zgodno je uvesti *razmazanost* raspodjele,

$$\xi \equiv e^{\beta\mu} \quad (4.95)$$

pa ako je $\xi \sim 0$, raspodjela je jako razmazana i nalazimo se u klasičnom režimu, dok $\xi \sim 1$ znači degeneriranu raspodjelu. Sad možemo pisati

$$N = \frac{\xi}{1 - \xi} + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon}/\xi - 1}. \quad (4.96)$$

Ako se uvrsti gustoća nivoa slobodnih čestica, $g(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}$, razvojem u red i integracijom član po član se dobije

$$N = \frac{\xi}{1 - \xi} + \frac{V}{\lambda^3} F(\xi) = N_0 + N', \quad (4.97)$$

gdje je

$$F(\xi) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\xi^m}{m^{3/2}} \quad (4.98)$$

isključivo funkcija razmazanosti. Kad $\xi \rightarrow 1$, broj čestica *izvan* osnovnog stanja bit će najviše

$$N' = \frac{V}{\lambda^3} F(1) = 2.612 \frac{V}{\lambda^3}. \quad (4.99)$$

Ako sad definiramo neku valnu duljinu λ_0 analognom relacijom za *ukupni* broj čestica,

$$N \equiv 2.612 \frac{V}{\lambda_0^3},$$

imamo zgodan izraz za broj čestica u osnovnom stanju:

$$N_0 = N - N' = N(1 - N'/N) = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right], \quad (4.100)$$

gdje smo uvrstili definiciju termalne de Broglieove duljine. Ova ocjena temperature kondenzacije T_0 je vrlo bliska ocjeni T'_0 , koju smo imali prije (tamo je stajalo $e = 2.71 \dots$ umjesto 2.612). Numerički, T'_0 je oko 2.5 % niža od T_0 . Možemo reći, da su u rasponu temperatura $T'_0 < T < T_0$ konfiguracije nekondenziranih bozona još uvijek dominantno klasične.

Značenje kemijskog potencijala

I ovdje možemo ponoviti analizu iz odjeljka 3.4.1, da bismo shvatili ponašanje kemijskog potencijala bozona. Ako je temperatura ispod one, kod koje se stvara kondenzat, novi će bozon ući u kondenzat, čija je entropija nula, bez obzira koliko je u njemu čestica, pa je kemijski potencijal bozonskog sistema nula, dok god postoji kondenzat. Čim se on 'rastopi', novi bozon će povećati entropiju sustava, tako da treba smanjiti unutarnju energiju, ako želimo ostati na adijabati. Dakle, kemijski potencijal bozona postane negativan, čim se temperatura poveća iznad T_0 .

Supratekućost

Treba razlikovati Bose-Einsteinov kondenzat (BEC) u idealnom plinu od supratekućine, kakva nastaje u ^4He na 2.17 K. Radi se o fizički dva različita objekta. BEC znači da je N_0 , očekivana vrijednost broja čestica u osnovnom stanju, termodinamički velika. Očekivane vrijednosti su *prve* derivacije termodinamičkih potencijala, dakle divergira *prosjek* jedne veličine, konkretno broja čestica, i vrijednost toga prosjeka se pojavljuje kao parametar uređenja sustava, koji trne na prijelazu prema jednadžbi (4.100). Broj čestica u osnovnom stanju se dakle ponaša izravno analogno spontanoj magnetizaciji kod feromagneta, koja također nestaje iznad temperature prijelaza.

S druge strane, supratekućost znači da ako imamo ^4He u cijevi ispod temperature prijelaza, i malo povučemo cijev duž osi, ona će zbog hrapavosti povući za sobom samo dio tekućine koji *nije* supratekuć, odnosno, ako se preselimo u sustav u kojem cijev stoji, vidjet ćemo da se kroz tekućinu kao jedinstven blok pomiče

samo supratekućina. Na razini slobodne energije, takvo stanje možemo opisati sa

$$F = F_0 + N_s \frac{Mv^2}{2}, \quad (4.101)$$

gdje je N_s broj atoma u supratekućoj frakciji, a v brzina cijevi. Očito je $N_s \sim \partial^2 F / \partial v^2$, dakle N_s je *druga* derivacija termodinamičkog potencijala, te prema tome divergencija (makroskopski broj) N_s fizički predstavlja divergenciju jedne *susceptibilnosti*. Zamišljeni eksperiment kojim smo je identificirali i jest upravo definicija susceptibilnosti: ako sustav malo gurnemo, a on se jako nagne, susceptibilnost je velika. Na primjer, ako malo povučemo cijev, a sav ${}^4\text{He}$ ostane na miru, imamo $N_s/N = 100\%$, sav je helij supratekuć, što je upravo slučaj na apsolutnoj nuli. Mjerenja međutim pokazuju, da je pri tome frakcija BEC-a svega oko 8%.

4.3.5 Planckova raspodjela i Stefan-Boltzmannov zakon

Poseban je slučaj idealnog bozonskog plina, idealni plin fotona. Budući da fotoni nisu očuvane čestice, svi brojevi fotona su *a priori* jednako vjerojatni; dakle, za njih kanonska funkcija izvodnica nema smisla, nego treba sumirati po svim mogućim brojevima fotona:

$$\sum_N Z_C(N, \beta) = Z_G(0, \beta), \quad (4.102)$$

što upravo odgovara velekanonskoj izvodnici sa kemijskim potencijalom $\mu = 0$. Nadalje, budući da je masa fotona nula, ne može se koristiti izraz kojeg smo već izveli za gustoću stanja; no nju možemo dobiti derivirajući ukupni (kumulativni) broj stanja na $T = 0$. Ovaj je jednak

$$N = 2VV_p/h^3 = 2V \frac{4\pi p^3}{3h^3} = V \frac{k^3}{3\pi^2}, \quad (4.103)$$

gdje je umjesto $2s + 1$ stavljen faktor 2 od dvije moguće polarizacije. Kako je za fotone $\varepsilon = \hbar ck = h\nu$, imamo

$$N(\varepsilon) = V \frac{\varepsilon^3}{3\pi^2(\hbar c)^3}, \quad (4.104)$$

te je

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{dN}{d\varepsilon}d\varepsilon = V \frac{\varepsilon^2}{\pi^2(\hbar c)^3}d\varepsilon \quad (4.105)$$

ili

$$G(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu. \quad (4.106)$$

Broj fotona u rasponu frekvencija $d\nu$ kod frekvencije ν je onda

$$n(\nu)G(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu. \quad (4.107)$$

Svaki foton nosi energiju $h\nu$, pa je gustoća energije na frekvenciji ν

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (4.108)$$

Ovo je slavna *Planckova raspodjela*, prva točna kvantna formula u povijesti fizike.

Ukupna izračena energija po jedinici volumena je onda

$$\frac{U}{V} = \int_0^\infty u(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \int_0^\infty \frac{s^3 ds}{e^s - 1}. \quad (4.109)$$

Integral iznosi $\pi^4/15$, pa se ukupno može pisati

$$\frac{U}{V} = \sigma T^4, \quad \sigma = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3}, \quad (4.110)$$

što se zove *Stefan-Boltzmannov zakon*.

4.3.6 Einsteinova interpretacija Planckove formule

Einstein je uočio da Planckova formula daje jako ograničenje na moguće teorije atoma, posebno na opis interakcije atoma sa elektromagnetskim poljem. Ograničenje je jako jer počiva na vrlo blagim pretpostavkama.

Prva je pretpostavka da atomi prilikom emisije i apsorpcije fotona mijenjaju svoja diskretna stanja gibanja, koja su obilježena energijom. Dakle ako atom u diskretnom stanju n , energije ε_n , apsorbira foton energije $\Delta E > 0$, naći će se u nekom stanju m , energije $\varepsilon_m = \varepsilon_n + \Delta E$. Druga je pretpostavka ona kojom je sam Einstein objasnio fotoefekt, naime $\Delta E = h\nu$, gdje je ν frekvencija fotona. Treća je pretpostavka, kako bi načelno izgledao izraz za vjerojatnost prijelaza. Ako je atom u stanju n (niže energije), Einstein pretpostavlja da se vjerojatnost prijelaza može pisati

$$P_{n \rightarrow m} = N_n A_{nm} N(\nu) \quad (4.111)$$

gdje je N_n broj atoma u stanju n , A_{nm} neka ‘intrinzična’ vjerojatnost prijelaza, koju treba dati teorija atoma, a $N(\nu)$ broj fotona energije $h\nu$, koji nose energiju potrebnu za prijelaz. S druge strane, ako je atom u stanju više energije,

$$P_{m \rightarrow n} = N_m A_{mn} N(\nu) + N_m B_{mn} \quad (4.112)$$

gdje je B_{mn} neka vjerojatnost da atom prijeđe ‘sam od sebe’, jer ima potrebnu energiju. Primijetimo da faktor A_{mn} *a priori* može biti i nula, jer nije rečeno zašto bi fotoni određene energije pomagali i u prijelazu nadolje, takozvanoj induciranoj relaksaciji. Kako god bilo, u termodinamičkoj ravnoteži mora vrijediti

$$P_{m \rightarrow n} = P_{n \rightarrow m}, \quad N_m = N_n e^{-\Delta E/kT}. \quad (4.113)$$

Prvi je izraz jednostavno uvjet da sistem ne evoluiru u vremenu, a drugi je Nernstova relacija (omjer Gibbsovih vjerojatnosti), što je posljedica činjenice da je ravnotežna raspodjela za pobuđenja atoma Gibbsova. (Sjetimo se da se jedan uzorak klasičnog idealnog plina može promatrati kao Gibbsov ansambl pojedinih atoma.)

Kad se uvrste izrazi za $P_{n \rightarrow m}$ i $P_{m \rightarrow n}$ u uvjet za ravnotežu, dobije se

$$N(\nu) = \frac{B_{mn}}{A_{nm} e^{h\nu/kT} - A_{mn}}. \quad (4.114)$$

Usporedba s Planckovom raspodjelom, odnosno izrazom (4.107), daje

$$A_{nm} = A_{mn}, \quad \frac{B_{mn}}{A_{mn}} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}. \quad (4.115)$$

Otkrili smo dvije stvari. Prvo, teorija interakcije atoma i zračenja mora dati rezultat, da je pobuđenje atoma elektromagnetskim poljem jednako vjerojatno kao i inducirana relaksacija. Drugo, omjer vjerojatnosti spontane i inducirane relaksacije je točno određena funkcija frekvencije, upravo gustoća nivoa fotona 4.106. Oba rezultata zajedno predstavljaju strogi test svake teorije atoma.

Fermijevo zlatno pravilo

Činjenica da je omjer koeficijenata B_{mn} i A_{mn} jednak gustoći stanja fotona je znak da atomski prijelazi ne izbacuju fotonski plin iz termodinamičke ravnoteže, odnosno da su adijabatski. Dakle se broj pobuđenih atoma mijenja na puno dužim skalama od termalizacijskog vremena fotonskog plina. Enrico Fermi je primijetio

da je kod kvantnih događaja vrlo često istina, da se sustav konačnih stanja procesa (ovdje: fotonski plin) relaksira puno brže nego traje sam taj proces (ovdje: deekscitacija pobuđenih atoma). Tada će ukupna učestalost događaja biti umnožak vjerojatnosti jednog događaja i gustoće konačnih stanja, baš kao gore:

$$B_{mn} = A_{mn}G(\nu_{mn}). \quad (4.116)$$

Ovo se zove *Fermijevo zlatno pravilo*. Zlatno je jer su adijabatski uvjeti tako često ispunjeni, da ga gotovo možemo koristiti kao prirodni zakon.

Slikovito ga možemo ovako predočiti. Recimo da se investitori trenutno prilagođavaju situaciji na tržištu, a uvjeti za dobivanje kredita se dugo ne mijenjaju. Tada će plasman banke biti jednostavno umnožak vjerojatnosti da se odobri kredit investitoru koji ispunjava neke uvjete, i broja takvih investitora u okolini banke (gustoća stanja na danj frekvenciji!). No ako investitora ima malo i spori su kao i banka, može se desiti da svaki koji je tražio kredit utječe na uvjete koji će zateći idućega: tada ne vrijedi adijabatska faktorizacija, jer veze među investitorima više nisu slabe, kao kad nastaju putem nasumičnog djelovanja tržišta. Isto tako, zračenje lasera nije zračenje crnog tijela, jer se pojavljuje kinematička korelacija među emitiranim fotonima, kad atomski sustav nije u termodinamičkoj ravnoteži.

4.4 Neraspoznatljive čestice zadanog broja

4.4.1 Stanja u oscilatorskom potencijalu

Postoji jedan slučaj kad je (ipak!) lako dobiti sumu po stanjima za proizvoljni zadani broj fermiona, ili bozona, dakle kanonsku funkciju izvodnicu, iako jednočestična stanja nisu degenerirana. Ako popunjavamo stanja harmoničkog oscilatora, $\varepsilon_n = (n + 1/2)h\nu$, sa N bozona, kanonska je funkcija izvodnica

$$Z_C^{(B)}(N, T) = q^{N/2} \sum_{0 \leq i_1 \leq i_2 \leq \dots \leq i_N < \infty} q^{i_1 + i_2 + \dots + i_N}, \quad (4.117)$$

gdje smo stavili $q = e^{-h\nu/kT}$, a faktor $q^{N/2}$ potječe od $h\nu/2$ u formuli za jednočestični spektar. Ovdje se možemo riješiti međuovisnosti indeksa, zahvaljujući jednostavnosti izraza za ukupnu energiju. Budući da je

$$i_1 + i_2 + \dots + i_N = Ni_1 + (i_2 - i_1) + \dots + (i_N - i_1), \quad (4.118)$$

možemo preimenovati razlike indeksa u nove indekse, $(i_2 - i_1) \rightarrow i_2$ itd., tako da imamo

$$q^{Ni_1+i_2+\dots+i_N}$$

pod sumom, dok je ograničenje na nove indekse

$$0 \leq i_1 < \infty, 0 \leq i_2 \leq \dots \leq i_N < \infty$$

jer indeksi od i_2 dalje više ne ovise o i_1 . Ovaj postupak očito možemo iterirati, pa izlazi

$$\begin{aligned} Z_C^{(B)}(N, \beta) &= q^{N/2} \sum_{0 \leq i_1 < \infty} q^{Ni_1} \sum_{0 \leq i_2 < \infty} q^{(N-1)i_2} \dots \sum_{0 \leq i_N < \infty} q^{i_N} = \\ &= e^{-Nh\nu/2kT} \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} \frac{1}{1 - e^{-2h\nu/kT}} \dots \frac{1}{1 - e^{-Nh\nu/kT}}, \quad (4.119) \end{aligned}$$

gdje se sad N *neraspoznatljivih* čestica pretvorilo u N *raspoznatljivih* kolektivnih stanja, od kojih svako ima energetski spektar oscilatora, ali sa različitim ljestvicama. Prvo, koje potječe od indeksa i_N , ima ljestvicu $h\nu$, drugo dvostruko veću, $2h\nu$, i tako dalje do posljednjeg, sa ljestvicom $Nh\nu$, koje potječe od i_1 . Očito jesu raspoznatljiva, jer svako popunjava svoju ljestvicu kao da drugih nema, točno kako bi se ponašala klasična stanja N čestica različite mase:

$$Z_{\text{klas.}}(N) = Z_{h\nu}(1)Z_{2h\nu}(1) \dots Z_{Nh\nu}(1).$$

Možemo ih shvatiti kao Fourierove komponente, s time da je amplituda svake komponente dan njenim brojem zaposjednuća. Utoliko se može reći da je harmonički oscilator jedini sustav čija su kvantna i klasična rješenja ista, jedina je razlika u tome, jesu li im amplitude kvantizirane. Zato se elektromagnetsko polje može kvantizirati tako, da se razvije u klasične Fourierove komponente, i onda im se samo kvantiziraju amplitude.

Za fermione, račun je iznenađujuće malo različit. Fermionsko ograničenje na indekse

$$0 \leq i_1 < i_2 < \dots < i_N < \infty$$

se može pretvoriti u bozonsko fiksnim pomacima

$$0 \leq i_1 \leq (i_2 - 1) \leq (i_3 - 2) \dots \leq (i_N - (N - 1)) < \infty$$

te se odgovarajuće preimenovanje indeksa nadoknadi prefaktorom

$$q^{1+2+3+\dots+(N-1)} = q^{\frac{N(N-1)}{2}}$$

u kojem se prepoznaje Fermijeva energija na $T = 0$. Ostatak računa ide isto kao za bozone, pa je fermionska suma po stanjima

$$Z_C^{(F)}(N, T) = q^{\frac{N(N-1)}{2}} Z_C^{(B)}(N, T) = e^{-N^2 h\nu/2kT} \prod_{k=1}^N \frac{1}{1 - e^{-kh\nu/kT}}, \quad (4.120)$$

te je za fermione ukupni prefaktor $q^{N^2/2}$, dok je za bozone bio $q^{N/2}$. Ovakva netrivialna ovisnost energije osnovnog stanja o nekoj potenciji broja čestica N je već viđena i kod “običnog” fermionskog plina (stanja u kutiji a ne u oscilatorskom potencijalu), gdje je

$$U(T = 0) \sim E_F^{5/2} \sim N^{5/3}$$

isto tako bila posljedica Paulijevog principa. Kod bozona je ovisnost uvijek linearna s brojem, jer na $T = 0$ svi idu u osnovno jednočestično stanje, pa se njegova energija jednostavno pomnoži sa N .

Pojava klasičnih normalnih modova kao egzaktnih rješenja kvantnog neinteragirajućeg sustava je ovdje ovisila o specijalnom obliku spektra. Međutim, ona ukazuje na važan princip “kolektivizacije” u prirodi, gdje nezavisna ili gotovo nezavisna stanja gibanja često uključuju veliki broj čestica, kao što je npr. slučaj sa valovima zvuka. Pri tome je karakteristično da “najkolektivnije” stanje ima najnižu energiju, što se na neki karikirani način i ovdje dogodilo: kolektivno stanje s najnižom ljestvicom $h\nu$ je nastalo preimenovanjem zadnjeg indeksa, koje je moralo uključiti sve ostale:

$$i_N \rightarrow i_N - i_1 - i_2 - \dots - i_{N-1}.$$

4.4.2 Praktični računi u konačnom sistemu [6]

Kao što se iz prethodnih razmatranja vidjelo, nije lako dobiti kanonske funkcije izvodnice za neki veliki, ali konačni broj neraspoznatljivih čestica, ako je spektar proizvoljan. Na žalost, direktno izvrednjavanje kanonske sume po stanjima je numerički vrlo nestabilno. To je zato, što će na konačnoj temperaturi dominirati stanja čija je energija $E_i \approx \langle E \rangle$ veća od energije osnovnog stanja E_0 , pa su pripadne eksponencijale $e^{-\beta E_i} \ll e^{-\beta E_0}$, a razlog što one dominiraju je što ih puno ima, dok je osnovno stanje samo jedno:

$$W(N, \langle E \rangle) e^{-\beta \langle E \rangle} \gg W(N, E_0) e^{-\beta E_0} = e^{-\beta E_0}. \quad (4.121)$$

Dakle, računalo koje ‘redom’ izvrednjava stanja bi moralo naći ona dominantna kao sumu puno malih brojeva, od kojih je svaki mnogo manji od onog, s kojim suma započinje.

Zato je sreća da je relativno lako direktno dobiti rekurzivnu relaciju za *vjerojatnosti zaposjednuća* u kanonskom ansamblu. Ovo omogućuje jednostavno numeričko računanje svih termodinamičkih veličina za konačne sisteme neinteragirajućih čestica, pomoću formule

$$\langle A \rangle = \sum_i p_i A_i. \quad (4.122)$$

Izvod ide u tri koraka.

Prvo, treba uočiti da se vjerojatnost zaposjednuća j -tog stanja u kanonskom ansamblu neinteragirajućih čestica može pisati

$$p_j = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \ln Z_C(N, \beta) = -\frac{1}{Z_C} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (4.123)$$

To je lako: za neinteragirajuće čestice, svaka je energija oblika

$$E_i = \varepsilon_{i_1} + \dots + \varepsilon_{i_N}, \quad (4.124)$$

pa kad se derivira po nekom *zadanom* ε_j , u sumi po stanjima ostaju samo ona gdje je to stanje popunjeno, jer inače derivacija daje nulu. Tamo gdje ne daje nulu, derivacija samo pomnoži eksponencijalu sa $-\beta$, dakle ukupno smo dobili sumu ograničenu na ona stanja gdje je j -to stanje popunjeno, pa kad je normiramo sumom po svim stanjima, dobijemo baš vjerojatnost popunjenja j -tog stanja.

Drugi je korak čisto formalne prirode: napišemo identitet

$$\sum_N x^N Z_C(N, \beta) = \exp \left[\mp \sum_i \ln (1 \mp x e^{-\beta \varepsilon_i}) \right] \quad (4.125)$$

$$= \exp \left[\sum_{k \geq 1} \frac{(\pm 1)^{k+1}}{k} x^k \left(\sum_i e^{-k \beta \varepsilon_i} \right) \right] \quad (4.126)$$

(gornji predznak je za bozone), te ga deriviramo po $-\beta \varepsilon_j$ za zadani ε_j :

$$\sum_N x^N Z_C(N, \beta) p_j(N, \beta) = \sum_{N'} x^{N'} Z_C(N', \beta) \sum_{k \geq 1} \frac{(\pm 1)^{k+1}}{k} x^k k e^{-k \beta \varepsilon_j}, \quad (4.127)$$

gdje je $p_j(N, \beta)$ vjerojatnost zaposjednuća j -tog stanja za sistem od N čestica. Na desnoj strani možemo uvesti novi indeks $N = N' + k$, pa je

$$\sum_N x^N Z_C(N, \beta) p_j(N, \beta) = \sum_N x^N \sum_{k=1}^N (\pm 1)^{k+1} Z_C(N - k, \beta) e^{-k\beta\varepsilon_j}. \quad (4.128)$$

Uspoređivanjem potencija x^{N+1} , imamo

$$Z_C(N + 1, \beta) p_j(N + 1, \beta) = \quad (4.129)$$

$$= \sum_{k=1}^{N+1} (\pm 1)^{k+1} Z_C(N - k + 1, \beta) e^{-k\beta\varepsilon_j} \quad (4.130)$$

$$= Z_C(N, \beta) e^{-\beta\varepsilon_j} \quad (4.131)$$

$$+ \sum_{k=2}^{N+1} (\pm 1)^{k+1} Z_C(N - k + 1, \beta) e^{-k\beta\varepsilon_j} \quad (4.132)$$

$$= Z_C(N, \beta) e^{-\beta\varepsilon_j} [1 \pm p_j(N, \beta)]. \quad (4.133)$$

ili

$$p_j(N + 1, \beta) = \frac{Z_C(N, \beta)}{Z_C(N + 1, \beta)} e^{-\beta\varepsilon_j} [1 \pm p_j(N, \beta)]. \quad (4.134)$$

Ovo je već tražena rekurzija, no za numeričku efikasnost ključan je treći korak, koji omogućuje računanje normalizacije *bez* eksplicitnog izvrednjavanja funkcija izvodnica (to je ono, što cijelo vrijeme pokušavamo izbjeći). Dakle: kad sumiramo ovaj izraz po svim stanjima, dobit ćemo

$$N + 1 = \frac{Z_C(N, \beta)}{Z_C(N + 1, \beta)} \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} [1 \pm p_i(N, \beta)], \quad (4.135)$$

jer suma jednočestičnih vjerojatnosti zaposjednuća po svim stanjima mora dati broj čestica. Bit je u tome, da je suma koja se tu pojavljuje numerički stabilna, te se omjer funkcija izvodnica može dobiti sa zadovoljavajućom točnošću, a da se njih same ne računa. Jedino se za fermione na niskim temperaturama dogodi, da vjerojatnost zaposjednuća počne težiti jedinici, pa se konačan broj opet mora dobiti kao suma puno malih, što je nestabilno.

Poglavlje 5

Primjeri i modeli

5.1 Barometrijska formula

Jedan jednostavan način da se vidi efekt kemijskog potencijala jest da se sistem stavi u vanjsko polje. Naime, za sistem u termodinamičkoj ravnoteži, kemijski potencijali različitih njegovih dijelova moraju biti jednaki: inače ćemo imati transport čestica iz jednog dijela sistema u drugi. Ako se vanjskim poljem nametne varijacija kemijskog potencijala kroz sistem, termodinamička ravnoteža će se uspostaviti pri neravnomjernoj raspodjeli čestica, baš takvoj, da se poništi nametnuta varijacija kemijskog potencijala, tako da on opet postane uniforman, tj. nestane makroskopski transport čestica.

Jedan od ranih problema sa ‘molekularnom hipotezom’ bio je taj, da nije bilo jasno, postoji li neko ograničenje na veličinu čestica koje ‘sudjeluju u termodinamici’: konkretno, ako imamo koloidnu suspenziju, tj. čestica dovoljno krupnih¹ da se vide, u vodi, da li ove makroskopske čestice doprinose pritisku, prema ekviparticionom teoremu? Direktno mjerenje njihovog doprinosa ne dolazi u obzir; zbog malog broja čestica, očito je da će njihov parcijalni tlak biti vrlo malen.

Rješenje ovog problema je našao Einstein, koji je primijetio, da će koloidne čestice, ako su doista u termodinamičkoj ravnoteži s okolinom, morati imati s njom izjednačen i kemijski potencijal. Dakle, kad je sistem u vanjskom polju, njihova raspodjela neće biti uniformna.

¹Promjer im je obično oko $1 \mu m$, što je premalo da se direktno vide, no ako su optički aktivne, koncentracija im se može mjeriti promatranjem zakretanja ravnine polarizacije.

Općenito, energija vanjskog polja se dodaje unutarnjoj energiji sistema,

$$U = U_0 + U_{\text{vanjska}}, \quad (5.1)$$

te nije *a priori* jasno, kakvu će to izazvati promjenu kemijskog potencijala. No ako je sistem na konstantnoj temperaturi i pritisku, neće unutarnja energija biti ekstremalna, nego Gibbsova, tako da pomak ravnoteže u vanjskom polju opisujemo Legendreovim transformatom gornjeg izraza,

$$G = G_0 + U_{\text{vanjska}}, \quad (5.2)$$

ili, koristeći $G = N\mu$,

$$\mu = \mu_0 + u, \quad (5.3)$$

gdje je u energija vanjskog polja po čestici. Dakle, u ovom slučaju će se vanjsko polje vezati direktno na kemijski potencijal.

Na primjer, u gravitacionom je polju kemijski potencijal pomaknut za potencijalnu energiju čestice,

$$\mu = \mu_0 + mgz. \quad (5.4)$$

Za idealni plin, znamo jednadžbu stanja, koja povezuje kemijski potencijal i koncentraciju, u odsustvu vanjskog polja:

$$\mu_0 = kT \ln \left(\frac{N\lambda^3}{V} \right), \quad (5.5)$$

dok će ravnotežni kemijski potencijal i u vanjskom polju biti konstantan:

$$kT \ln \left(\frac{N\lambda^3}{V} \right) + mgz = \text{const.}, \quad (5.6)$$

a kako je pri konstantnoj temperaturi ovdje varijabilna jedino koncentracija, slijedi

$$\frac{N}{V} = \text{const.} e^{-\beta mgz}, \quad (5.7)$$

a analogna formula vrijedi i za pritisak sam, $p = NkT/V$. Ovo se zove *barometrijska formula*, i može se direktnim mjerenjem pokazati, da je koloidne čestice slijede. Dakle, nema principijelnih ograničenja na veličinu čestica, od kojih možemo graditi ansamble.

5.2 Kemijske reakcije

Isto kao što sistem vrši mehanički rad pritiskom, šireći volumen, tako se može reći da vrši kemijski rad kemijskim potencijalom, mijenjajući broj čestica određene vrste. Za kemičara, to je jedini koristan rad; njemu je svejedno, što se pri nekoj kemijskoj reakciji možda promijenio volumen otopine, kad je svrha reakcije da napravi nove čestice (molekule). Termodinamika opisuje ravnotežu između raznih vrsta molekula; ako pomiješamo čestice u neravnotežnom omjeru, treba očekivati kemijsku reakciju, koja će uspostaviti ravnotežu. Makroskopski opis ove težnje prema ravnoteži je upravo izjednačavanje kemijskih potencijala, kao što je to u mehaničkom slučaju izjednačavanje pritisaka.

Kao primjer kemijske reakcije, možemo uzeti



što se općenito može pisati

$$\sum_j \nu_j A_j = 0, \quad (5.9)$$

gdje u gornjem primjeru j ide od 1 do 3, A_1 , A_2 i A_3 su redom kemijski simboli molekula H_2 , Cl_2 i HCl , a ν_j su pozitivni ili negativni cijeli brojevi, koji označavaju u kojim omjerima molekule sudjeluju u reakciji; tako, gore je $\nu_1 = \nu_2 = 1$ i $\nu_3 = -2$.

Pri konstantnom pritisku i temperaturi, što su uobičajeni laboratorijski uvjeti, ravnoteža je karakterizirana ekstremom (minimumom) Gibbsove slobodne energije $G(p, T, N) = N\mu$, ili

$$dG = \sum_j \frac{\partial G}{\partial N_j} dN_j = \sum_j \mu_j dN_j = 0, \quad (5.10)$$

jer su diferencijali dp i dT jednaki nuli. Kako svaka molekularna vrsta sudjeluje u promjeni ukupnog broja molekula s proporcijom ν_j , $dN_j = -\nu_j dN$, to u ravnotežnom stanju slijedi

$$\sum_j \mu_j \nu_j = 0. \quad (5.11)$$

Pretpostavimo sada reakciju u plinovitoj fazi; ako je svaka komponenta idealni plin, za nju vrijedi veza (3.75) između njenog kemijskog potencijala i parcijalnog tlaka,

$$\mu_j = kT \ln p_j + f_j(T) = kT \ln(c_j p) + f_j(T), \quad (5.12)$$

gdje je c_j koncentracija j -te vrste molekula, a p ukupni tlak. Odavde je

$$\sum_j \nu_j \mu_j = kT \sum_j \nu_j \ln(c_j p) + \sum_j \nu_j f_j(T) = 0, \quad (5.13)$$

ili

$$\sum_j \nu_j \ln c_j = \text{const.},$$

gdje konstanta ovisi samo o temperaturi i pritisku. Eksponenciranjem,

$$\prod_j c_j^{\nu_j} = K(p, T), \quad (5.14)$$

što se zove *zakon djelovanja masa*. Konstanta $K(p, T)$ se zove ravnotežna konstanta reakcije. Nju se može pisati

$$K(p, T) = p^{-\sum \nu_j} \exp\left(-\beta \sum_j \nu_j f_j\right) \equiv p^{-\sum \nu_j} A(T). \quad (5.15)$$

Zanimljivo je uočiti, da ovisnost o pritisku izostaje, ako je slučajno $\sum_j \nu_j = 0$, kao kod naše reakcije (5.8). Ovo je jasno, jer ako se ukupni broj čestica reakcijom ne mijenja, smjesa iskazuje stalno isti pritisak prema okolini, bez obzira koja je vrsta čestica za to odgovorna, pa nema načina da pritisak utječe na ravnotežu među njima. S druge strane, pogledajmo reakciju



tako da je omjer koncentracija, po zakonu o djelovanju masa,

$$\frac{[H]^2}{[H_2]} = \frac{A(T)}{p}. \quad (5.17)$$

Ovo znači da je pri niskim pritiscima daleko veća koncentracija disociranih atoma vodika, nego molekula. To se doista vidi u međuzvjezdanom prostoru.

Zakon o djelovanju masa, koji je ovdje izveden za idealne plinove, može se primijeniti i za reakcije u otopinama, ukoliko je otapalo inertno, tj. ne sudjeluje u reakciji. Naime, sve što tražimo jest da čestice međusobno ne interagiraju, a to će se tim lakše postići, ako ih otapalo drži razmaknutima. Ili, drugim riječima, velika razrjeđenja, kod kojih se približavamo granici idealnog plina, lakše je dobiti u otopini, nego u plinskoj fazi, gdje se to postiže vakuumom.

Toplina reakcije

Toplina koja se razvije pri reakciji na konstantnoj temperaturi i pritisku je jednaka promjeni entalpije $H = U + PV = G + TS$, dakle

$$\delta Q_p = \delta(G + TS) = \delta\left(G - T \frac{\partial G}{\partial T}\right) = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\delta G}{T}\right). \quad (5.18)$$

S druge strane, promjena Gibbsove slobodne energije je prema prethodnom upravo

$$\delta G = -\delta N \sum_j \nu_j \mu_j = -kT \left[\sum_j \nu_j \ln(p_j) - \ln A(T) \right] \delta N. \quad (5.19)$$

Odavde je toplina apsorbirana pri promjeni broja čestica

$$\frac{\delta Q_p}{\delta N} = -kT^2 \frac{\partial \ln A(T)}{\partial T}. \quad (5.20)$$

5.3 Dvoatomne molekule

Dvoatomna molekula ima sedam očitih kvadratičnih doprinosa energiji: tri od translacionog gibanja centra mase, dva od rotacije osi molekule, te dva od vibracija duž osi: jedan kinetičke i jedan potencijalne energije jednodimenzionalnog oscilatora. Po ekviparticionom teoremu, tome bi trebao odgovarati toplinski kapacitet $c_V = 7Nk/2$. Stvarno, međutim, većina dvoatomnih plinova ima toplinski kapacitet $c_V = 5Nk/2$ na sobnoj temperaturi, i taj čak *pada*, kako se temperatura snižuje. Pitanje je dakle, gdje su ‘nestali’ neki stupnjevi slobode.

Sjetimo se, da je ekviparticioni teorem (3.103) izveden, računajući srednju vrijednost kvadratičnog doprinosa energiji,

$$\varepsilon(s) = \frac{\int as^2 e^{-\beta as^2} ds}{\int e^{-\beta as^2} ds} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\int e^{-\beta as^2} ds \right),$$

što pretpostavlja da varijabla s , o kojoj ovisi energija, može imati kontinuirane vrijednosti. No stvarno nije tako; stanja opisana sa s su diskretna, pa se ovaj integral treba promatrati kao aproksimacija sume

$$\sum_i e^{-\beta as_i^2},$$

i sada je jasno u čemu je problem: ako imamo ‘gusto’ energetska stepeništa, tj. pomak indeksa za jedan daje mali (‘beskonačno mali’) pomak varijable s , zamjena sume integralom je opravdana, i vrijedit će ekviparticioni teorem. No ako pomak indeksa daje veliki skok varijable s , već član $\exp(-as_1^2/kT)$ može pri nekoj nižoj temperaturi (većem β) biti zanemariv prema $\exp(-as_0^2/kT)$: suma se svela na jedan član, koji potječe od osnovnog stanja u stupnju slobode s , i taj stupanj slobode ne može uopće primati toplinu: kaže se da je ‘smrznut’. Očito je, da je mjera ‘gustoće’ stepeništa upravo kT : povisujući temperaturu, teoretski ćemo uvijek doći u režim, kada je razlika as_1^2/kT i as_0^2/kT po volji mala: granica visokih temperatura je klasična. Pitanje je samo, da li je ta temperatura lako dostupna, a to ovisi o prirodi pobuđenja, tj. veličini a u izrazu as^2 .

Tako, za translaciono gibanje, imamo nivoe

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_{n_x}^2 + k_{n_y}^2 + k_{n_z}^2), \quad (5.21)$$

gdje je $k_j = j\pi/L$. Stavimo li stranicu kutije $L = 1$ cm i masu 10^{-23} g, tada je prva energetska stepenica za translaciju

$$\Delta_{trans} = \varepsilon_{1,0,0} - \varepsilon_{0,0,0} \sim 10^{-14} \text{ K}.$$

Očito, na svim dostupnim temperaturama, translacioni stupnjevi slobode će doprinosti $3Nk/2$ toplinskom kapacitetu, prema ekviparticionom teoremu.

Doprinos rotacionih stupnjeva slobode, koji su isto kinetički, može se ocijeniti iz Schrödingerove jednadžbe za slobodnu česticu, napisane u sferičnim koordinatama:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r^2}\nabla_{\theta,\phi}^2 + \nabla_r^2\right)\Psi = E\Psi, \quad (5.22)$$

Znamo da su svojstvene funkcije kutnog dijela kugline funkcije $Y_{lm}(\theta, \phi)$, sa svojstvenom vrijednošću (konstantom separacije) $-l(l+1)$, pa imamo

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\nabla_{\theta,\phi}^2 Y_{lm} = E_{rot} Y_{lm} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} Y_{lm}, \quad (5.23)$$

gdje se pojavila karakteristična veličina $mr^2 \equiv \mathcal{J}$, moment inercije oko ishodišta. Dakle

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mathcal{J}}, \quad (5.24)$$

te je veličina koja karakterizira ‘iznos stepenice’

$$\hbar^2/2\mathcal{J} \sim 10 \text{ K},$$

ako stavimo opet istu masu, te za r uvrstimo 1 \AA . I ovaj je stupanj slobode ‘klasičan’ na sobnoj temperaturi, s time da imamo nade promatrati kako se ‘isključuje’. Ovo je posebno vidljivo kod male i lagane molekule H_2 , čiji malen moment inercije pomiče gornju ocjenu na $\sim 100 \text{ K}$.

Napomene. Precizno bi rješenje za dva tijela tražilo da se za m uvrsti reducirana masa, $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$. Nadalje, kutni dio Laplaciana se može pisati i kao

$$(\mathbf{r} \times \nabla) \cdot (\mathbf{r} \times \nabla),$$

što se jasno prepoznaje kao kvadrat operatora zakretnog momenta, $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$, uz uobičajeno pravilo kvantizacije, $\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar \nabla$.

Konačno, energiju vibracionih doprinosa ne možemo direktno ocijeniti, jer bi trebalo nešto znati o silama koje drže molekule na okupu. No znamo da one moraju biti barem tolike, da savladaju povećanje neodređenosti impulsa, koje dolazi od toga, što prisiljavaju atome da borave jedan blizu drugoga. Kinetička energija koja odgovara toj neodređenosti je

$$\frac{\Delta \mathbf{p}^2}{2m} = 3 \frac{h^2}{2m \Delta r^2} \approx 2500 \text{ K},$$

ako se uvrsti masa i promjer vodikovog atoma. Eksperimentalno, energija pobude vibracije molekule vodika je 6100 K , dok je za teže molekule, poput ugljičnog monoksida (3070 K), tipično upola manja, što sve odgovara valnim duljinama u mikrovalnom području. Ova stanja očito neće biti pobuđena na sobnoj temperaturi, dakle možemo razumjeti zašto u toplinskom kapacitetu obično ne sudjeluju dva vibraciona stupnja slobode. Svi se ovi fizikalni režimi lijepo vide na slici 5.1.

Molekule istovrsnih atoma

Ukoliko se dvoatomna molekula sastoji od istovrsnih atoma, imamo dodatne komplikacije, koje potječu od nerazpoznatljivosti istovrsnih čestica. Vodikove su jezgre fermioni, pa ukupna valna funkcija molekule mora biti antisimetrična na zamjenu jezgara. Kako su stanja relativnog gibanja simetrična, odnosno antisimetrična, prema parnosti l , tj. imaju paritet $(-1)^l$, izlazilo bi da molekula vodika može imati samo stanja neparnog zakretnog impulsa.

Ova je analiza, međutim, nepotpuna, jer ne uzima u obzir da fermionske jezgre vodika i same imaju spin $1/2$, te se mogu vezati u stanja ukupnog spina $J = 0$ ili $J = 1$. Stanje spina $J = 0$, koje se zove paravodik, je antisimetrično na zamjenu protona, tako da su mu dopuštena samo stanja parnog relativnog zakretnog

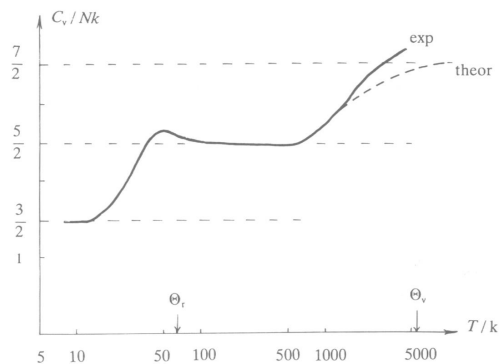


Fig. 8.3. Specific heat of deuterated hydrogen, HD

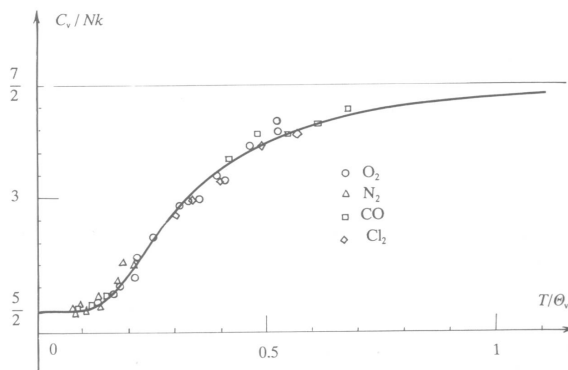


Fig. 8.4. Specific heats of some diatomic gases

Slika 5.1: Toplinski kapaciteti raznih dvoatomnih plinova, prema [7].

momenta, jer je ukupni paritet $(-1)^{l+1}$. S druge strane, stanja ukupnog impulsa $J = 1$, ili ortovodik, su simetrična s obzirom na zamjenu spinova, tako da su im dozvoljena samo stanja neparnog relativnog zakretnog momenta. Konačno su particione funkcije ovih dvaju vrsta molekula vodika

$$Z_{para} = \sum_{\text{parni } l} (2l + 1) \exp\left(-\frac{\hbar^2 l(l + 1)}{2\mathcal{J}kT}\right),$$

$$Z_{orto} = \sum_{\text{neparni } l} (2l + 1) \exp\left(-\frac{\hbar^2 l(l + 1)}{2\mathcal{J}kT}\right),$$

gdje faktor $2l + 1$ potječe od toga što svaka kuglina funkcija momenta l ima $2l + 1$

degeneriranih stanja projekcija $m = -l, -l + 1, \dots, l$. Sad se postavlja pitanje, kako ih kombinirati u jednu particionu funkciju vodikovog plina.

Ako su orto- i paravodik u međusobnoj termodinamičkoj ravnoteži, tj. prijelazi između orto- i para- stanja su neometani, ukupna particiona funkcija je jednostavno zbroj ovih dviju,

$$Z = Z_{para} + 3Z_{orto}, \quad (5.25)$$

gdje faktor $3 = 2J + 1$ dolazi od degeneracije ukupnog spina jezgara ortovodika. S druge strane, ako je prijelaz između dvije vrste potisnut, a imamo pripremljenu mješavinu koncentracije p paravodika i $q = 1 - p$ ortovodika, ukupna je particiona funkcija

$$Z = Z_{para}^p Z_{orto}^q, \quad (5.26)$$

isto kao i da imamo mješavinu potpuno raznovrsnih, neinteragirajućih, plinova.

5.4 Magnetska polja

Kod rasprave o entalpiji u odjeljku 1.4.1, vidjeli smo da se doprinos pV , koji predstavlja rad nekoga, tko je uspostavio zadani pritisak, može promatrati i kao dio unutarnje energije, samo se ta nova ‘unutarnja’ energija odnosi na povećani termodinamički sistem, koji nastaje kad plin i uteg promatramo zajedno, tj. energiji plina dodamo potencijalnu energiju utega.

Potpuno analogna situacija postoji kad sistem stavimo u magnetsko polje. Ako se ne pitamo kako je uspostavljeno samo polje, sve što će se dogoditi, jest da će se promijeniti energije stanja sistema,

$$E_i \equiv E_i(0) \rightarrow E_i(\mathbf{B}),$$

već prema tome, kako se čestice ponašaju u magnetskom polju. Ovo dovodi do promjene particione funkcije i unutarnje energije, tako u kanonskom slučaju,

$$Z(\mathbf{B}) = \sum_i \exp(-\beta E_i(\mathbf{B})), \quad U(\mathbf{B}) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(\mathbf{B}). \quad (5.27)$$

Ova se unutarnja energija ponekad zove *spektroskopska*, jer je povezana sa pomakom spektralnih linija u magnetskom polju. Kad se promijeni magnetsko polje, promijenit će se i unutarnja energija; držimo li ostale varijable fiksima,

$$dU = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial U}{\partial B_i} dB_i \equiv -\mathbf{M} \cdot d\mathbf{B}, \quad (5.28)$$

gdje se pojavila konjugirana varijabla, zvana *magnetizacija*:

$$\mathbf{M} = -(\nabla_{\mathbf{B}}U)_{N,V,S}. \quad (5.29)$$

Predznak odgovara uobičajenom shvaćanju magnetizacije: ako se sa porastom polja energija sistema povećala, tj. sistem se ‘opire’ polju, reći ćemo da se ‘magnetizira negativno’, tj. suprotno od smjera polja; ovakvi se odgovori zovu *dijamagnetski*. Ako se pak energija spustila, sistem je privučen poljem, i odgovor se zove *paramagnetski*.

Primijetimo da je magnetska indukcija, koja se pojavila kao ‘prirodna’ varijabla unutarnje energije, *intenzivna* varijabla: dva puta veći sistem je izložen istoj indukciji, ali ima dva puta veću magnetizaciju. Dakle, treba se čuvati predrasude, da su prirodne varijable unutarnje energije uvijek ekstenzivne. Magnetska indukcija je nezavisna varijabla u laboratorijskoj situaciji u kojoj su izvor polja trajni magneti. Netko, tko proizvodi polja zadanim strujama, uveo bi drugačiju unutarnju energiju U' , koja bi se razlikovala od naše,

$$U' = U + \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}, \quad dU' = \mathbf{B} \cdot d\mathbf{M} + \dots \quad (5.30)$$

Sad je magnetizacija nezavisna varijabla. Očito, $\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$ predstavlja rad nekoga, tko je uspostavio točno takvu indukciju, da se dobije zadana magnetizacija. Mi, koji radimo sa spektroskopskom unutarnjom energijom U , nazvali bismo U' ‘entalpija’. Energija $\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$ je upravo energija interakcije (potencijalna energija) sistema magnetizacije \mathbf{M} , koji vrši rad na izvorima struje u zavojnicama putem polja indukcije \mathbf{B} ; dakle, U' je ‘unutarnja’ energija jednog većeg termodinamičkog sistema, koji uključuje i rad onoga koji održava zadane struje. Taj se rad manifestira kao potencijalna energija, pohranjena u polju zbog prisustva manjeg sistema, s kojim smo počeli.

Zbog zamjene uloga intenzivnih i ekstenzivnih varijabli, treba paziti pri transkribiranju izraza, u kojima se pojavljuje pV , u izraze sa $\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$. Tako, mogli bismo napisati ‘Gibbsovu energiju’

$$G'(N, T, \mathbf{M}) = U(N, S, \mathbf{B}) - TS + \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}, \quad (5.31)$$

ali iz toga ne bi slijedilo $G' = \mu N$, jer funkcija $G' - \mu N$ ima još jednu ekstenzivnu varijablu, upravo magnetizaciju. No ako se i nju ukloni, doista jest

$$G' - \mathbf{M} \cdot \mathbf{B} = \mu N,$$

kao i prije. Drugim riječima, Gibbs-Duhemova relacija glasi bilo

$$U - TS + pV - \mu N = 0,$$

bilo

$$U' - TS + pV - \mathbf{M} \cdot \mathbf{B} - \mu N = 0,$$

gdje smo dodali i volumen.

Bohr-van Leuvenov teorem

Zanimljivo je uočiti, da klasična fizika uopće ne može objasniti magnetski odgovor makroskopskog sistema. Naime, zbog tog odgovora, magnetsko polje može vršiti rad na sistemu. Tako, ako lagani štapić nekog materijala, npr. šibicu, objesimo horizontalno na tanku nit, te jedan kraj stavimo u nehomogeno magnetsko polje, nit će se zakrenuti u jednom ili drugom smjeru, već prema tome, da li je odgovor materijala paramagnetski (pa ga jače polje privlači) ili dijamagnetski, kao kod drva šibice (pa ga jače polje odbija). Rad što ga je izvršilo polje, pohranio se u potencijalnoj energiji tordirane niti.

Klasično, međutim, magnetsko polje ne može vršiti rad na naboju, jer je Lorentzova sila koja potječe od polja uvijek okomita na smjer gibanja naboja. Budući da klasično nema drugog objašnjenja magnetskih momenata materije, osim kao momenata struja koje potječu od naboja u gibanju, rezultat slijedi. On se zove Bohr-van Leuvenov teorem.

Kvantno, Bohr-van Leuvenov teorem ne vrijedi, iz dva razloga. Prvo, postoje *intrinzični* magnetski momenti čestica, povezani s njihovim spinom, dakle takvi, koji ne potječu od naboja u gibanju. Drugo, orbitalno gibanje elektrona, koje je analogno klasičnim 'strujama u materiji', je kvantizirano: orbitalni moment vrtnje može poprimiti samo neke diskretne vrijednosti. To znači, efektivno, da elektron ne može 'savršeno' prilagođavati svoje gibanje vanjskom polju, tako da mu smjer gibanja bude uvijek okomit na njega; dakle, i stanje orbitalnog gibanja će se ponašati kao zvrk *zadane* brzine rotacije, tj. kao da ima intrinzični magnetski moment.

5.5 Paramagnetizam

Ukoliko imamo sistem neinteragirajućih čestica, magnetskog momenta μ , energija svake takve čestice u vanjskom polju će biti $-\mu \cdot \mathbf{B}$. Ukoliko ostali stupnjevi slobode ne ovise o orijentaciji magnetskog momenta, particiona funkcija sistema će biti oblika

$$Z_{tot} = Z_{magn} Z_{ostalo},$$

te ćemo dalje gledati samo magnetski dio. Pretpostavimo da je vanjsko polje homogeno, $\mathbf{B} = B\hat{z}$. Tada je, klasično gledano, energija interakcije s poljem

$$E_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu_0 B \cos \theta, \quad (5.32)$$

gdje je θ kut između magnetskog momenta, i zadanog smjera polja. Klasična particiona funkcija jedne čestice je onda

$$Z_{C,\text{klas.}}(1, \beta) = \int e^{\beta\mu_0 B \cos \theta} d\Omega = 2\pi \int_{-1}^1 e^{\beta\mu_0 B s} ds, \quad (5.33)$$

Integral je lako izračunati, pa je klasična particiona funkcija N magnetskih momenta

$$Z_{C,\text{klas.}}(N, \beta) = Z_{C,\text{klas.}}(1, \beta)^N = \left(4\pi \frac{\sinh \beta\mu_0 B}{\beta\mu_0 B} \right)^N, \quad (5.34)$$

gdje nismo dodali nikakve faktore $N!$ od nerazpoznatljivosti. To je zato što se za spinske modele obično zamišlja, da su odgovarajuće čestice fiksirane na N zadanih mjesta u prostoru, tako da su mjesta razpoznatljiva, ako čestice i nisu. Ovo je u skladu s najčešćom eksperimentalnom realizacijom, gdje metalni ioni u nekim kristalima imaju lokalni magnetski moment.

Kvantni račun izgleda bitno drugačije. Tamo je magnetski moment čestice povezan s njenim zakretnim momentom,

$$\boldsymbol{\mu} = g\mu_B \mathbf{J}, \quad (5.35)$$

koji može poprimiti $2J + 1$ diskretnih vrijednosti u odnosu na smjer polja,

$$E_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -g\mu_B B J_z, \quad J_z = -J, -J + 1, \dots, J. \quad (5.36)$$

Veličina μ_B je standardna oznaka za *Bohrov magneton*, koji za elektrone iznosi

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}, \quad (5.37)$$

dok se stvarni iznos magnetskog momenta elektronskog stanja uvodi preko *giromagnetskog faktora* g ; za većinu jednostavnih situacija, $g = 2$, pa ćemo odsada podrazumijevati tu vrijednost.

Sad se jednočestična funkcija izvodnica može izračunati kao parcijalna suma geometrijskog reda,

$$Z_C(1, \beta) = \sum_{J_z=-J}^J e^{\beta 2\mu_B B J_z} = \frac{\sinh(2J+1)\beta\mu_B B}{\sinh \beta\mu_B B}. \quad (5.38)$$

Konkretno, ako je $J = 1/2$, onda je

$$Z_C(N, \beta) = (2 \cosh \beta \mu_B B)^N, \quad (5.39)$$

što je naša poznata izvodnica za N kuglica u dvije kutije, izvedena u odjeljku 3.3.1.

5.5.1 Jednadžbe stanja i Brillouinove krivulje

Unutarnja energija je $U = -\partial \Psi_C / \partial \beta$, što daje jednadžbu stanja

$$U = -N \mu_B B \left[(2J + 1) \coth(2J + 1) \frac{\mu_B B}{kT} - \coth \frac{\mu_B B}{kT} \right], \quad (5.40)$$

koja se za $J = 1/2$ pojednostavljuje:

$$U = -N \mu_B B \tanh \frac{\mu_B B}{kT}. \quad (5.41)$$

Na niskoj temperaturi, $kT \ll \mu_B B$, hiperbolni tangens teži jedinici, i energija postaje $-N \mu_B B$, što je lako shvatiti: svi su se spinovi podesili duž polja, jer nema toplinske energije, da se i jedan okrene drugačije. Na visokoj temperaturi, $kT \gg \mu_B B$, unutarnja energija teži nuli. Naime, tada je energetska razlika između spinova duž polja i protiv polja zanemariva, pa ih ima podjednako u oba smjera, pozitivnih i negativnih jednočestičnih energija; prosjek toga je nula.

Magnetizacija je, po definiciji, konjugirana indukciji,

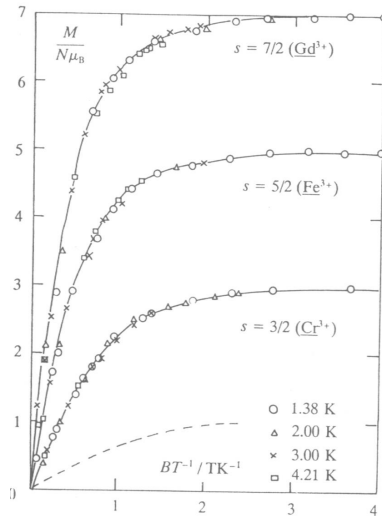
$$M = - \left(\frac{\partial U}{\partial B} \right)_{N,S} = - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_{N,T} = kT \left(\frac{\partial \Psi_C}{\partial B} \right)_{N,T}, \quad (5.42)$$

gdje je zgodnije ići preko slobodne energije, odnosno indeksne funkcije, jer se u do sada izvedenim izrazima pojavljuje temperatura, a ne entropija. Umjesto da računamo derivaciju, uočimo iz (5.38) da se derivacije po β (unutarnja energija) i po B (magnetizacija) razlikuju samo u faktoru; dakle, imamo jednadžbu stanja

$$M = -U/B = N \mu_B \left[\dots \right], \quad (5.43)$$

sa istom uglatom zagradom, kao u (5.40). Ova jednadžba stanja se može direktno eksperimentalno provjeriti. Posebno, imamo zasićenje magnetizacije u funkciji polja,

$$\lim_{\mu_B B \gg kT} \frac{M}{N \mu_B} = 2J, \quad (5.44)$$



Slika 5.2: Brillouinove krivulje (5.43), u usporedbi s mjerenjima, prema [7].

tako da se za mnoge paramagnetske kristale može dobiti lokalni moment jednostavnim očitavanjem asimptote krivulje magnetizacije. Ovo se vidi na slici 5.2, gdje su nacrtane čitave Brillouinove krivulje (5.43), u usporedbi s mjerenjima na nekim paramagnetskim solima. Kao što se vidi, slaganje je odlično.

Negativne temperature

Možemo se pitati, da li je moguće postići da očekivana vrijednost energije (5.40) bude *pozitivna*. Očito će to biti onda, kad su stanja više energije vjerojatnije za posjednuta od stanja niže energije. Formalno, to možemo postići uvrštavanjem *negativne* temperature u Gibbsovu raspodjelu. No kako je temperatura uvijek

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U},$$

stvarno će se negativne temperature moći realizirati samo ako entropija pada s porastom unutarnje energije. No to znači da će entropija rasti ako sistem otpusti tu energiju; dakle, sistem na negativnoj temperaturi je uvijek termodinamički nestabilan, jer je stanje niže energije i statistički vjerojatnije.

Porast unutarnje energije može smanjiti entropiju, ako je jednočestični spektar pobuđenja ograničen odozgo. To je upravo slučaj kod spinskih sistema. Stanje,

u kojem su svi spinovi okrenuti suprotno od polja, ima entropiju jednaku nuli, upravo kao i stanje u kojem su svi duž polja: ono se može realizirati samo na jedan način. Raspodjela pobuđenja, u kojoj ima više čestica u stanjima više energije, zove se *inverzna naseljenost*. Stanje maksimalne entropije je ono u kojem je svejedno na koju stranu je okrenut spin, te se postiže na beskonačnoj temperaturi; tada je $\mu_B B/kT$ uvijek nula, bez obzira da li je temperatura pozitivno ili negativno beskonačna, tako da $T \rightarrow \pm\infty$ odgovara istoj točki $U = 0$. Za $U > 0$ nastupa raspon negativnih temperatura, koji za $U = U_{\max}$ odgovara $T \rightarrow 0^-$. Imamo dakle poredak temperatura po sadržaju energije $T \rightarrow 0^+ < T \rightarrow +\infty = T \rightarrow -\infty < T \rightarrow 0^-$, odnosno u varijabli $\beta = 1/kT$, $\beta \rightarrow \infty < \beta \rightarrow 0^+ = \beta \rightarrow 0^- < \beta \rightarrow -\infty$, pa se vidi da kod $(-\beta)$ poredak po energiji odgovara poretku po numeričkom iznosu. U ovom smislu, β je ‘prirodnija’ varijabla za temperaturu.

Zbog termodinamičke nestabilnosti, stanja negativne temperature se mogu realizirati samo kao neravnotežna, no ako se neravnotežnost održava, nadoknađujući sistemu energiju koju spontano gubi, ta neravnotežna stanja mogu biti stacionarna. Ovakav je slučaj kod inverzno naseljenih atomskih stanja u laserskim cijevima, kad laser radi u takozvanom kontinuiranom režimu.

5.5.2 Toplinski kapacitet i klasična granica

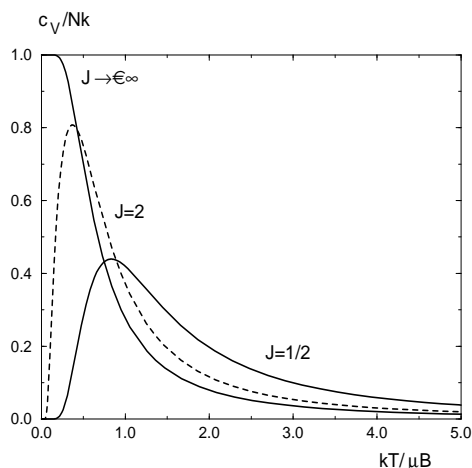
Toplinski kapacitet se lako nađe,

$$c_V = k\beta^2 \frac{\partial^2 \Psi_C}{\partial \beta^2} = Nk \left[\frac{(\mu_B B/kT)^2}{\sinh^2 \mu_B B/kT} - \frac{(2J+1)^2 (\mu_B B/kT)^2}{\sinh^2 (2J+1)\mu_B B/kT} \right], \quad (5.45)$$

ili, za $J = 1/2$,

$$c_V = Nk \left[\frac{\mu_B B/kT}{\cosh \mu_B B/kT} \right]^2. \quad (5.46)$$

Ova je krivulja prikazana na slici 5.3. Ona ima dva karakteristična režima. Na niskim temperaturama, $kT \ll \mu_B B$, toplinski kapacitet eksponencijalno trne. To je karakteristično za svaki sistem koji ima procjep u energetsom spektru između osnovnog i prvog pobuđenog stanja. Na visokim temperaturama, on opet trne, ovaj put kao potencija temperature; to je zato, što je prostor pobuđenja konačan, pa kad se pobudi sve što se može, sistem ne može primati više topline. Između se pojavi maksimum, poznat kao *Schottkyeva anomalija*.



Slika 5.3: Paramagnetski toplinski kapacitet (5.45), za razne vrijednosti spina, uz skaliranje (5.48).

Zanimljivo je usporediti ovo ponašanje s klasičnim toplinskim kapacitetom,

$$c_{V,\text{klas.}} = Nk \left[1 - \left(\frac{\mu_0 B / kT}{\sinh \mu_0 B / kT} \right)^2 \right], \quad (5.47)$$

koji se dobiva iz (5.34). Da bi se mogla napraviti smisljena usporedba, treba u prethodnim izrazima zamijeniti

$$\mu_B \rightarrow \mu_0 / (gJ), \quad (5.48)$$

jer se onda dobije isti raspon energija, $\pm \mu_0 B$, u klasičnom i kvantnom slučaju. S tom zamjenom, lako se pokaže

$$\lim_{J \rightarrow \infty} c_V = c_{V,\text{klas.}}, \quad (5.49)$$

te je klasični toplinski kapacitet označen sa $J \rightarrow \infty$ na slici 5.3. Dodana je i krivulja za $J = 2$, iz čega se vidi da je prijelaz u klasični režim dosta brz.

Klasičnu krivulju nije teško shvatiti. Položaj klasičnog spina opisan je točkom na jediničnoj sferi, dakle ima dva stupnja slobode. Klasični idealni plin u dvije dimenzije bi imao $c_V = Nk$, po ekviparticionom teoremu. To je upravo što se dobiva za niske temperature, $kT \ll \mu_0 B$. No čim temperatura malo poraste, $kT \sim \mu_0 B$, osjeti se da je fazni prostor *kompaktan*, te da ne može primiti

proizvoljno mnogo energije. Možemo zamisliti, da imamo ponašanje slično idealnom plinu, dok je god sfera (fazni prostor spina) dobro aproksimirana tangencijalnom ravninom (faznim prostorom idealnog plina), tj. dok orijentacija spina ima malen rasap u odnosu na smjer duž polja, što odgovara niskim temperaturama. Vidimo kako *kompaktnost* klasičnog faznog prostora odgovara *konačnom spektru pobuđenja* kvantnog sustava. Obrnuto, kvantni sustavi čiji je spektar jednočestičnih pobuđenja neograničen, kao harmonički oscilator ili idealni plin, imaju neograničeni klasični fazni prostor.

5.5.3 Susceptibilnost i entropija

Susceptibilnost

Susceptibilnost se definira po jedinici volumena, kao

$$\chi = \frac{1}{V} \lim_{B \rightarrow 0} \frac{M}{B}, \quad (5.50)$$

dakle omjer magnetizacije i polja, za mala (probna) polja. Ukoliko bi sistem ostao magnetiziran, i kad polje iščezne, susceptibilnost bi po ovoj definiciji divergirala. Tada se kaže da imamo spontanu magnetizaciju. Formalno, očito je

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial B^2} \right)_{N,V,T} \Big|_{B=0}. \quad (5.51)$$

sve pod pretpostavkom, da je $M(0) = 0$, tj. da nema spontane magnetizacije. Ovo daje vrlo važnu karakterizaciju susceptibilnosti: ona je mjera ‘oštrine’ ili ‘strmine’ ekstrema u slobodnoj energiji, u odsustvu polja, kad se polje počne uključivati. U našem slučaju (5.43), dobije se eksplicitno

$$\chi = \frac{N \mu_B^2}{V kT} \frac{4J(J+1)}{3}. \quad (5.52)$$

Ovaj rezultat se zove *Curiev zakon*. Riječima, produkt $\chi \cdot T$ je za dani materijal konstanta, koja se zove Curieva konstanta.

Entropija

Entropiju ćemo najlakše očitati iz termodinamičke relacije (1.58),

$$S/k = \Psi_C + \beta U,$$

ili, u našem slučaju, prema (5.38) i (5.40),

$$S/Nk = \ln \left[\frac{\sinh(2J+1)\beta\mu_B B}{\sinh \beta\mu_B B} \right] - \beta\mu_B B [(2J+1) \coth(2J+1)\beta\mu_B B - \coth \beta\mu_B B]. \quad (5.53)$$

Za slučaj $J = 1/2$ imamo opet nešto prozirniji izraz,

$$S/Nk = \ln(2 \cosh \beta\mu_B B) - \beta\mu_B B \tanh \beta\mu_B B. \quad (5.54)$$

U granici visokih temperatura, entropija po spinu teži maksimalnoj vrijednosti $k \ln 2$ po spinu; općenito bi bilo $k \ln(2J+1)$. Ovo je jednostavno logaritam od $(2J+1)^N$ načina, na koje možemo spinovima pridijeliti neko od $2J+1$ stanja projekcije. Na proizvoljnoj temperaturi, možemo interpretirati ovaj izraz pomoću očekivane vrijednosti projekcije spina,

$$\langle J_z \rangle \equiv \frac{1}{Z(1, \beta)} \sum_{J_z} J_z e^{\beta 2\mu_B B J_z} = \frac{kT}{2N\mu_B} \frac{\partial \Psi_C}{\partial B} = \frac{M}{2N\mu_B} = \frac{1}{2} [\dots], \quad (5.55)$$

opet sa istom uglatom zagradom, kao u (5.40). Za $J = 1/2$, to je

$$\langle J_z \rangle = \frac{1}{2} \tanh \beta\mu_B B. \quad (5.56)$$

Invertirajući taj izraz,

$$\beta\mu_B B = \frac{1}{2} \ln \frac{1/2 + \langle J_z \rangle}{1/2 - \langle J_z \rangle},$$

i uvrštavajući u (5.54), dobije se

$$S/Nk = - \left(\frac{1}{2} - \langle J_z \rangle \right) \ln \left(\frac{1}{2} - \langle J_z \rangle \right) - \left(\frac{1}{2} + \langle J_z \rangle \right) \ln \left(\frac{1}{2} + \langle J_z \rangle \right), \quad (5.57)$$

sve za slučaj $J = 1/2$. Ovo nije ništa drugo, nego izraz (3.27); naime, vjerojatnost da će biti zaposjednuto stanje projekcije $J_z = \pm 1/2$ je upravo

$$p(\pm \frac{1}{2}) = \frac{1}{2} \pm \langle J_z \rangle. \quad (5.58)$$

5.6 Toplinski kapacitet kristala

Na visokim temperaturama, toplinski kapacitet kristala je $3Nk$, što slijedi iz ekviparticionog teorema, ako zamislimo, da je svaki od N atoma vezan na svoje mjesto harmoničkom silom u sva tri smjera. Ovaj se rezultat zove Dulong-Petitovo pravilo. Na niskim temperaturama, primjećuje se pad toplinskog kapaciteta, koji u blizini apsolutne nule trne sa trećom potencijom temperature.

5.6.1 Einsteinov model

Osim elektronskog plina, tamo gdje ga ima, i kristalna rešetka može primati toplinu, kao nasumično gibanje iona od kojih je sastavljena. Ovo gibanje nije slobodno, nego je ograničeno drugim, susjednim ionima, čije prisustvo sprečava određeni ion da se previše udalji od svojeg ravnotežnog položaja. Najjednostavniji model ovakvog ponašanja dao je Einstein:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + m\omega^2 \sum_{x,y,z} (x_i - \bar{x}_i)^2 \right). \quad (5.59)$$

Ovdje su \bar{x}_i zadane konstante, koje redom odgovaraju ravnotežnim položajima svih N iona u kristalu. Zbog toga se Einsteinov model može pisati kao suma nezavisnih doprinosa harmoničkih oscilatora:

$$H = \sum_{i=1}^N (h_{x,i} + h_{y,i} + h_{z,i}), \quad h_a = n_a \hbar \omega, \quad (5.60)$$

gdje je n_a pobuđenje oscilatora, koji odgovara nekom čvoru rešetke i jednom od tri smjera u prostoru. Ovakva je nezavisnost doprinosa izgleda nerealistična; nije lako zamisliti, da bi se jedan ion jako njihao (bio visoko pobuđen), dok bi drugi pokraj njega mirovao: oni sigurno guraju jedan drugoga. Svejedno, istražimo posljedice Einsteinove pretpostavke. Unutarnja energija kristala je

$$U = 3 \sum_{i=1}^N \langle n \rangle \hbar \omega = 3N \langle n \rangle \hbar \omega, \quad (5.61)$$

jer su svi doprinosi jednaki. Očekivana vrijednost $\langle n \rangle$ je

$$\langle n \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta n \hbar \omega} = -\frac{1}{\hbar \omega} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z,$$

gdje je particiona funkcija jednog oscilatora

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hbar \omega} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}, \quad (5.62)$$

dakle

$$U = \frac{3N \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}, \quad (5.63)$$

što je upravo Bose-Einsteinova raspodjela. Toplinski kapacitet je

$$c_V = 3Nk\beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/kT}}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2}. \quad (5.64)$$

Ovaj izraz ima dva režima. Na visokim temperaturama, $kT \gg \hbar\omega$, toplinski kapacitet teži konstanti:

$$c_V \rightarrow 3Nk,$$

što je i rezultat ekviparticionog teorema, $c_V = 6 \cdot Nk/2$, jer imamo trodimenzionalni harmonički oscilator na svakom čvoru rešetke. Na niskim temperaturama, $kT \ll \hbar\omega$, pojavljuje se eksponencijalni pad toplinskog kapaciteta, kao i u spinskom slučaju (slika 5.3), povezan sa energetske procjepom $\hbar\omega$ u spektru pobuđenja:

$$c_V \rightarrow 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 e^{-\hbar\omega/kT},$$

što se ne slaže s mjerenjima na niskim temperaturama.

5.6.2 Debyeov model

Postavljanje modela

Glavni je problem Einsteinovog modela, što pretpostavlja, da su nezavisne vibracije atoma lokalizirane u prostoru, svaka na svojem čvoru kristalne rešetke. Stvarno, međutim, vibracije koje su lokalizirane u prostoru nisu nezavisne, jer svaki atom gura svog susjeda. Ako su povezani harmoničkom silom, to vodi na model

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + m\omega^2 \sum_{x,y,z} (x_i - x_{i-1} - a)^2 \right), \quad (5.65)$$

ako pretpostavimo kubičnu rešetku konstante a . Kad jedan atom malo gurne drugoga, drugi trećega, i tako dalje, dobit ćemo vibraciju u kojoj sudjeluju svi atomi u rešetki, ali je svaki od njih tek neznatno izvan ravnotežnog položaja. Takvo je titranje opet harmoničko, te se u prostoru pojavi val tih pomaka atoma,

$$x_j \sim \sin 2\pi ja/L = \sin k_x a, \quad k_x \equiv 2\pi j/L \quad (5.66)$$

kao i kod vibracija žice, za svaki od tri smjera u prostoru (L je brid kristala, $L = \ell a$). U ekstremnom slučaju $k \rightarrow 0$, možemo zamisliti da su svi atomi

pomaknuti za isti iznos, te imamo translaciju cijelog kristala, bez ikakvog pobuđivanja harmoničke sile među atomima. Energija takvog ‘pobuđenja’ očito iščezava. Znamo da sustav povezanih harmoničkih oscilatora i sam ima harmoničke oscilacije, na frekvencijama svojstvenim danom sustavu. Dakle, možemo interpretirati gornji rezultat tako, da kažemo, da smo našli jednu svojstvenu frekvenciju, onu, koja odgovara valnom broju $k = 0$, i ta je frekvencija nula:

$$\lim_{k \rightarrow 0} \omega(k) = 0. \quad (5.67)$$

Za vrlo velike valne duljine, tako da je $k \approx 0$, razumno očekujemo da će $\omega(k)$ biti malen, tj. da $\omega(k)$ neprekidno teži nuli sa k . No to znači da u spektru harmoničkih pobuđenja atoma, koji se međusobno guraju, *nema procjepa*. Dakle, neće biti eksponencijalnog pada toplinskog kapaciteta s temperaturom, kao u Einsteinovom modelu.

No da li će toplinski kapacitet trnuti baš kao T^3 ? To ovisi o obliku funkcije $\omega(k)$. Njega se može dobiti rješavanjem odgovarajuće Schrödingerove jednadžbe $H\psi = E\psi$ Fourierovim transformatom, ali to možemo preskočiti, ako se zadovoljimo opisom kristala u granici kontinuuma. Naime, upravo opisanim vibracijama mogu se prenositi valovi kompresije, tj. zvuk. Za valove zvuka u harmoničkoj aproksimaciji i kontinualnom mediju, znamo da je veza između frekvencije i valnog broja linearna, kao i kod svjetlosti:

$$\omega(\mathbf{k}) = c|\mathbf{k}| \equiv ck, \quad (5.68)$$

gdje je c brzina zvuka. Ova kontinualna granica harmoničkog modela zove se *Debyeov model* titranja kristala.

Ukratko, kad se dozvoli, da se atomi međusobno guraju, ponovno se pojave nezavisne oscilacije, ali one nisu više lokalizirane u prostoru, nego u njima sudjeluju svi atomi u kristalu. Umjesto položajem u prostoru, te su oscilacije opisane valnim brojem, koji kazuje, koliko se brzo mijenja ekskurzija atoma iz ravnotežnog položaja, kako se pomičemo od čvora do čvora u kristalnoj rešetki. O tome ovisi energija dane kolektivne oscilacije; u dugovalnoj granici, gdje se položaj atoma od čvora do čvora rešetke jedva mijenja, ta energija teži nuli. (Za ovakve se oscilacije, karakterizirane određenim valnim brojem, može reći da su ‘lokalizirane u inverznom prostoru’, tj. prostoru valnih brojeva.)

Rješenje modela

Nezavisna stanja titranja kristala su obilježena trojkom valnih brojeva $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$. To daje particionu funkciju

$$\prod_{k_x, k_y, k_z} \sum_{n_k=0}^{\infty} \exp(-\beta n_k \hbar c |\mathbf{k}|), \quad (5.69)$$

jer je $E(\mathbf{k}) = n_k \hbar \omega(\mathbf{k}) = n_k \hbar c |\mathbf{k}|$; naime, svaka nezavisna vibracija može biti po volji pobuđena. Broj vibracionih stupnjeva slobode, čiji je impuls po iznosu manji ili jednak $p = \hbar k$, dan je gotovo istim izrazom kao (4.103) za fotone:

$$3V \frac{4\pi p^3}{3h^3} = V \frac{k^3}{2\pi^2}, \quad (5.70)$$

jedina je razlika što imamo faktor 3 umjesto 2, jer su za vibracije atoma dozvoljena sva tri smjera u prostoru (polarizacije). S druge strane, svaki atom nosi tri vibraciona stupnja slobode, pa njih ima ukupno $3N$. To daje vezu između najvećeg valnog broja koji se može postići, i broja atoma:

$$V \frac{k_{\max}^3}{2\pi^2} = 3N. \quad (5.71)$$

Drugi način da se ovo shvati, jest da se kaže da u diskretnom mediju nemaju smisla valni brojevi veći od recipročne vrijednosti konstante rešetke, jer između dva susjedna atoma 'nema što titrati'. Ova normalizacija, prema tome, ograničava broj stupnjeva slobode Debyeovog kontinualnog medija na isti onaj broj, koji bi imao diskretni kristal, od kojeg smo počeli. Iz nje slijedi najveća moguća frekvencija vibracije,

$$\omega_{\max} = c \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}. \quad (5.72)$$

Kad se sumiraju svi brojevi pobuđenja pojedinog moda, dobije se, kao i uvijek,

$$\ln Z = \sum_{k_x, k_y, k_z} \ln \left(\frac{1}{1 - \exp(-\beta \hbar c |\mathbf{k}|)} \right). \quad (5.73)$$

Ova se suma može izraziti energetskim integralom, pomoću gustoće stanja, koja je 3/2 fotonske gustoće (4.105):

$$\ln Z = -\frac{3V}{2\pi^2 (\hbar c)^3} \int_0^{\hbar \omega_{\max}} \varepsilon^2 \ln(1 - e^{-\beta \varepsilon}) d\varepsilon, \quad (5.74)$$

a odavde je unutarnja energija

$$U = \frac{3V}{2\pi^2(\hbar c)^3} \int_0^{\hbar\omega_{\max}} \frac{\varepsilon^3}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon, \quad (5.75)$$

slično kao kod fotona (4.109), samo se integral ne proteže do beskonačnosti, nego do najviše dozvoljene energije vibracije. Ona se može izraziti u temperaturnim jedinicama,

$$\hbar\omega_{\max} \equiv k\Theta_D, \quad (5.76)$$

gdje se Θ_D zove *Debyeova temperatura*. Ona u realnim kristalima iznosi ~ 100 – 500 K. Sada se energija može pisati

$$U = 9Nk\Theta_D \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^4 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{s^3 ds}{e^s - 1}. \quad (5.77)$$

Na niskim temperaturama, $T \ll \Theta_D$, gornja granica integracije je efektivno beskonačna, pa je integral $\pi^4/15$, odakle je toplinski kapacitet

$$c_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{12\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \quad (T \ll \Theta_D), \quad (5.78)$$

što daje eksperimentalno opaženo ponašanje. Sjetimo se, da je $U \sim T^4$ upravo Stefan-Boltzmannova jednadžba stanja za fotone, dakle vibracije kristala na niskim temperaturama slijede isti zakon! S druge strane, kad je $T \gg \Theta_D$, e^s se u cijelom području integracije može zamijeniti sa $1+s$, pa integral daje $(\Theta_D/T)^3/3$, odnosno energiju $U = 3NkT$, što nas vraća na Dulong-Petitovo pravilo,

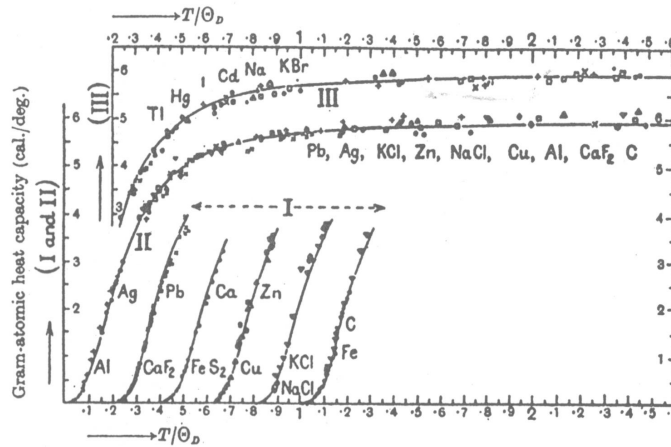
$$c_V = 3Nk \quad (T \gg \Theta_D), \quad (5.79)$$

kako i treba biti.

Eksperimentalno, Debyeov model daje dobro slaganje sa toplinskim kapacitetom jednostavnijih kristala, preko širokog raspona temperatura. Ovo se vidi na slici 5.4. Iznosi Debyeovih temperatura, pomoću kojih je postignuto to slaganje, dani su u tablici 5.1.

Materijal	Pb	Tl	Hg	I	Cd	Na	KBr	Ag	Ca
Θ_D	88	96	97	106	168	172	177	215	226
Materijal	KLCl	Zn	NaCl	Cu	Al	Fe	CaF ₂	FeS ₂	C
Θ_D	230	235	281	315	398	453	474	645	1860

Tablica 5.1: Debyeove temperature, prema [8].

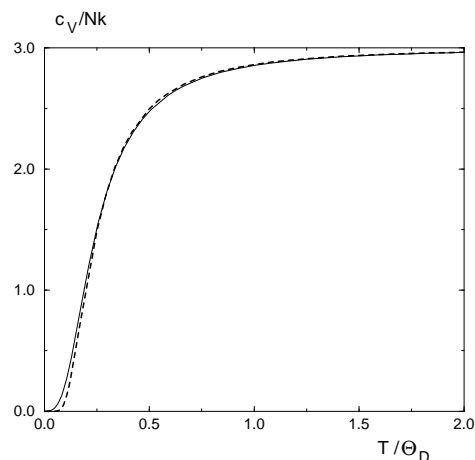


Slika 5.4: Toplinski kapaciteti nekih metala i ionskih kristala, skalirani sa Debyeovom temperaturom, prema [8].

5.6.3 Komentar

Kvantitativne razlike Einsteinovog i Debyeovog modela nisu tako velike, kako bi se zaključilo iz njihove formalne razlike. One se pojavljuju samo na niskim temperaturama, jer oba modela imaju istu, Dulong-Petitovu, klasičnu granicu. Slika 5.5 uspoređuje toplinske kapacitete oba modela, sa parametrima izabranim da slažanje bude što bolje.

Čak i kvalitativno, realni kristali pokazuju oba tipa doprinosa (samo je Einsteinov zanemariv na niskim temperaturama), jer jedinična ćelija kristalne rešetke rijetko ima samo jedan atom; ako ih ima više, moguća su *relativna* gibanja atoma unutar jedinične ćelije, bez pomaka njenog centra mase, tj. bez guranja susjedne ćelije. Takva pobuđenja imaju procjep u spektru, i relativno slabu disperziju, dakle ponašaju se kao Einsteinovi lokalizirani oscilatori. Kod ionskih kristala, atomi, koji sudjeluju u relativnom gibanju, imaju različite naboje, pa te oscilacije nose električni dipolni moment. Njih je stoga moguće pobuditi infracrvenom svjetlošću, zbog čega će u odgovarajućem rasponu frekvencija dielektrični odgovor kristala biti anomalan. Zato se ovi Einsteinovi modovi zovu ‘optički’, za razliku od Debyeovih ‘akustičkih’.



Slika 5.5: Toplinski kapacitet Debyeovog modela (puna linija), te Einsteinovog modela sa izborom $\hbar\omega = 0.75k\Theta_D$ (crtkana linija).

5.7 Van der Waalsov model ukapljivanja plina [9]

5.7.1 Jednadžba stanja.

Van der Waals je 1873. predložio jednadžbu stanja plina, koja je trebala uzeti u obzir glavne popravke pretpostavci idealnog plina, koje potječu od toga što se čestice plina na velikoj udaljenosti privlače, a na maloj odbijaju. S jedne strane, možemo reći, izraz za pritisak idealnog plina,

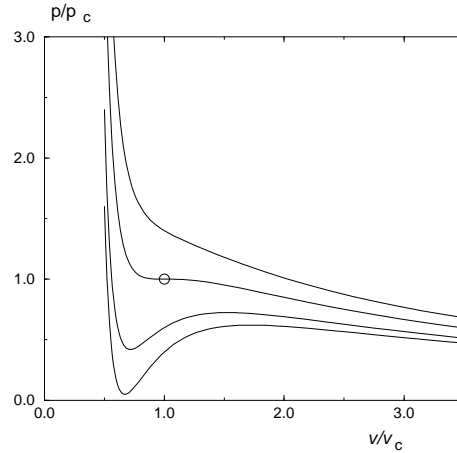
$$p = \frac{N}{V}kT, \quad (5.80)$$

potječe samo od kinetičke energije u odsustvu interakcija. Ako su interakcije privlačne i dugog doseg, pritisak će se smanjiti za neki iznos, proporcionalan kvadratu koncentracije (jer to daje broj parova molekula). Dakle,

$$\frac{N}{V}kT \rightarrow \frac{N}{V}kT - a \left(\frac{N}{V} \right)^2,$$

odnosno, u jednadžbi stanja treba zamijeniti

$$p \rightarrow p + a \left(\frac{N}{V} \right)^2.$$



Slika 5.6: Izoterme reducirane van der Waalsove jednadžbe (5.84). Iznosi temperature su, redom odozdo, $T/T_c = 0.85, 0.9, 1, 1.1$. Ovdje je $v = V/N$. Točka infleksije (p_c, v_c) označena je kružićem.

S druge strane, ako se čestice odbijaju na malim udaljenostima, svakoj čestici će biti na raspolaganju efektivni volumen $(V/N)_{ef}$ manji od V/N , jer je dio ukupnog volumena zauzet drugim česticama. Dakle, treba staviti

$$\frac{V}{N} \rightarrow \frac{V}{N} - b,$$

što ukupno daje Van der Waalsovju jednadžbu stanja,

$$\left(p + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right) \left(\frac{V}{N} - b \right) = kT. \quad (5.81)$$

Ako su parametri a i b u nekom smislu mali, veličinu ovog izraza na visokim temperaturama (kT veliko) mora odrediti umnožak pV/N ; dakle, očekujemo ponašanje slično idealnom plinu. Što se događa na nižim temperaturama, najbolje se vidi iz slike 5.6, koja daje izoterme jednadžbe (5.81) u (p, V) dijagramu. Kad temperatura padne ispod neke kritične vrijednosti $T = T_c$, više nemamo jedinstveno određen volumen za zadani pritisak i temperaturu: izoterma više nije monotona funkcija.

5.7.2 Formalna analiza i zakon odgovarajućih stanja

Formalno, nije teško shvatiti ponašanje izoterma na slici (5.6). Ako iz jednadžbe (5.81) tražimo volumen iz zadane temperature i pritiska, to daje kubnu jednadžbu (pišemo $v = V/N$):

$$v^3 - \left(b + \frac{kT}{p}\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0. \quad (5.82)$$

Za visoke temperature i pritiske, ona ima jedno realno i dva konjugirano kompleksna rješenja; za niske temperature, mogući su pritisci kod kojih se pojavljuju tri realna rješenja. Kritična je točka ona, kod koje su sva tri rješenja jednaka, to jest, kad se u jednadžbu (5.82) uvrsti $p = p_c$ i $T = T_c$, dobije se baš

$$v^3 - \left(b + \frac{kT_c}{p_c}\right)v^2 + \frac{a}{p_c}v - \frac{ab}{p_c} = (v - v_c)^3.$$

Uspoređujući koeficijente uz iste potencije v , dobiju se tri jednadžbe u tri nepoznane, koje je moguće jednoznačno riješiti:

$$kT_c = \frac{8a}{27b}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad v_c = 3b. \quad (5.83)$$

Ako se sad uvedu nove, reducirane varijable $\bar{p} = p/p_c$, i slično za ostale dvije, van der Waalsova jednadžba glasi

$$\left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{v}^2}\right) \left(\bar{v} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8\bar{T}}{3}. \quad (5.84)$$

Ovdje više nema nikakvih konstanti koje bi karakterizirale materijal. Ovo je vrlo zanimljivo svojstvo van der Waalsovog modela: postoje ‘prirodne jedinice’ modela, u kojima je jednadžba stanja *univerzalna*. Sva informacija o konkretnoj supstanci je sadržana u vrijednostima varijabli stanja u kritičnoj točki. Ova tvrdnja, da je jednadžba stanja univerzalna ako se izrazi u prikladnim jedinicama, zove se *zakon odgovarajućih stanja*.

5.7.3 Fizikalna analiza. Maxwellova konstrukcija.

Lako je razumjeti ponašanje van der Waalsovih izoterma u dva asimptotska režima. Ako je volumen velik, pritisak pada kao $1/V$, jer je član u $1/V^2$ zanemariv; dakle, supstanca se ponaša kao idealni plin. S druge strane, postoji *minimalni* specifični

volumen, $v_{min} = b$, kod kojeg pritisak divergira; dakle, za male volumene, pritisak raste kao $1/(V/N - b)$, te se ponaša nestlačivo na konačnom volumenu. Ovo je, naravno, karakteristično za tekućine. Pitanje je što se događa između, kada postaje značajan član u a/V^2 , koji potječe od privlačne interakcije između čestica.

Fizikalno, znamo što će se dogoditi. U nekom rasponu volumena, imat ćemo istovremeno tekućinu i paru nad njom. Ako smanjimo volumen, sve što se u tom rasponu događa, jest da se više pare pretvori u tekućinu: pritisak ostaje konstantan. Dakle, valovite dijelove izoterme na slici 5.6 bi trebalo zamijeniti horizontalnim ravnim crtama. Tu se sad javljaju dva problema. Prvo, da li možemo naći neki kriterij, gdje da povučemo takvu crtu, odnosno, koji su dijelovi izoterme van der Waalsovog modela ‘prihvatljivi’, a koji nisu. Drugo, možemo li nekako *unutar samog modela* naslutiti, da nešto nije u redu: da li model ‘zna’ gdje nije uspio?

Kompresibilnost

Odgovorimo prvo na ono drugo pitanje. Očiti razlog, zašto izoterme ispod T_c nisu prihvatljive, jest da se između maksimuma i minimuma pritisak i volumen zajedno smanjuju, umjesto da se jedan povećava, kako se drugi smanjuje. Susceptibilnost, koja opisuje odgovor sistema na povećanje pritiska, jest *izotermalna kompresibilnost*,

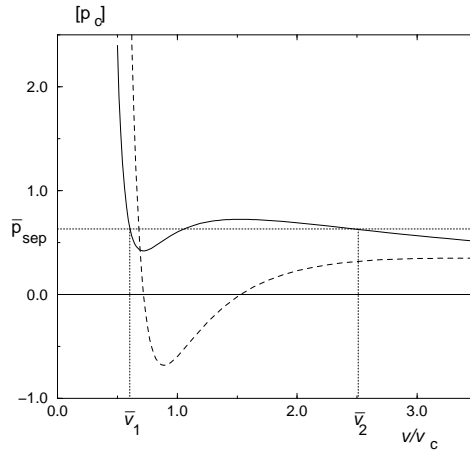
$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}, \quad (5.85)$$

koja prema gore rečenom mora uvijek biti pozitivna, ako nećemo da sistem bude nestabilan u odnosu na malu fluktuaciju pritiska. Za reduciranu jednadžbu (5.84) možemo dakle uvesti

$$\bar{\kappa}_T^{-1} = -\bar{v} \frac{\partial \bar{p}}{\partial \bar{v}}, \quad (5.86)$$

i ta je krivulja prikazana na slici (5.7), zajedno s njenom pripadajućom izotermom. Očito, kompresibilnost divergira u dva ekstrema izoterme, a između njih je negativna, baš kako ne treba biti.

Ovo je klasični primjer, kako se unutar nekog modela traže njegove granice primjenjivosti: pogledaju se susceptibilnosti, i tamo gdje se one ponašaju nefizikalno, model je gurnut izvan svojih početnih pretpostavki. Ovdje, konkretno, anomalije u kompresibilnosti pokazuju, da u nekom rasponu volumena sistem nije u homogenoj fazi, što je bila početna pretpostavka njegovog opisa jednom jednadžbom stanja.



Slika 5.7: Usporedni prikaz izoterme $T = 0.9T_c$ iz slike 5.6 (puna linija) i recipročne vrijednosti odgovarajuće kompresibilnosti, $1/\bar{\kappa}_T$ (crtkana linija). Prikazana je i Maxwellova konstrukcija.

Maxwellova konstrukcija

Vratimo se sad onom prvom pitanju. Možemo li kako ‘spasiti’ model, u području gdje je nefizikalno? Prije nego pokušamo, napomenimo da ćemo kasnije teoretski pokazati, da kompresibilnost mora uvijek biti pozitivna, dakle pojava negativne kompresibilnosti je posljedica van der Waalsovih fenomenoloških pretpostavki; ‘dobar’ mikroskopski račun ne bi nikad pokazao negativnu kompresibilnost.

Očito, nije dovoljno izbaciti dio izoterme između minimuma i maksimuma, jer te dvije točke ne možemo spojiti horizontalnom crtom (konstantnog pritiska). Umjesto toga, možemo ovako razmišljati: sistem je ili u jednoj (homogenoj) fazi, sa nekom slobodnom energijom, ili je u mješavini dvije faze, pa mu je slobodna energija zbroj slobodnih energija tih dviju faza. Od ove dvije mogućnosti, bit će ispunjena ona koja se daje manju slobodnu energiju.

Slobodnu energiju je lako naći ako znamo jednadžbu izoterme, $p(V, T = const.)$, jer je uz konstantnu temperaturu $(dF)_T = -pdV$, pa je

$$F(V) - F(V_0) = - \int_{V_0}^V p(V, T = const.) dV, \quad (5.87)$$

gdje je V_0 neki referentni volumen, koji odgovara izboru ishodišta slobodne energije. Ako su faze separirane, izoterma je i izobara $p = p_{sep}$ (horizontalna linija),

pa je

$$F(V) - F(V_0) = -p_{sep}(V - V_0). \quad (5.88)$$

Ovo znači da je za separirane faze, krivulja $F(V)$ pravac. Sve što treba napraviti, jest vidjeti za koji je nagib (pritisak) ovaj pravac u nekom rasponu volumena *ispod* krivulje koju daje jednačba (5.87) sa uvrštenim van der Waalsovим izrazom (5.81) za izotermu u homogenoj fazi.

Da bi neki pritisak p_{sep} bio dobar kandidat za separirane faze, on mora sjeći izotermu u dvije točke V_1 i V_2 , tako da su slobodne energije u te dvije točke jednake za homogenu i separiranu fazu:

$$\begin{aligned} \int_{V_0}^{V_1} p(V, T = const.) dV &= p_{sep}(V_1 - V_0), \\ \int_{V_0}^{V_2} p(V, T = const.) dV &= p_{sep}(V_2 - V_0). \end{aligned}$$

Oduzimanjem ovih jednačbi, možemo se riješiti proizvoljnog ishodišta slobodne energije:

$$\int_{V_1}^{V_2} p(V, T = const.) dV = p_{sep}(V_2 - V_1). \quad (5.89)$$

Ovo je lako predočiti geometrijski: p_{sep} je upravo konstanta iz slavnog ‘teorema o srednjoj vrijednosti’ integrala. To je upravo ona vrijednost, kod koje je površina pravokutnika visine p_{sep} i širine $(V_2 - V_1)$ jednaka integralu ispod izoterme u rasponu od V_1 do V_2 . Ovo je također prikazano na slici (5.7). Ova se geometrijska konstrukcija zove Maxwelllova. Drugi način da ju se izrazi, jest da se kaže da površine izoterme iznad i ispod p_{sep} moraju biti jednake.

5.8 Makroskopska analiza stabilnosti [7]

U analizi van der Waalsovog modela, upotrijebljena su dva važna rezultata: slobodna energija je u ravnotežnom stanju minimalna, a kompresibilnost je uvijek pozitivna. Obje ove tvrdnje, i mnoge slične, mogu se pokazati u vrlo općenitom kontekstu, jer potječu od činjenice, da za entropiju izoliranog sistema sigurno znamo da je u termodinamičkoj ravnoteži ne samo ekstremalna, nego i maksimalna.

5.8.1 Termostatirani sistem

Promatrajmo mali podsistem entropije S velikog sistema (termostata), s kojim izmjenjuje energiju. Entropija okoline je S_o , a iz upravo izrečenog slijedi da za ukupnu entropiju mora vrijediti

$$d(S + S_o) = 0, \quad d^2(S + S_o) < 0. \quad (5.90)$$

Za termostat na temperaturi T , iz prve od ovih jednadžbi slijedi

$$dS_o = \frac{1}{T}dU_o = -\frac{1}{T}dU, \quad (5.91)$$

kako smo već vidjeli kod analize toplinske ravnoteže u odjeljku 2.3.1. Odavde je odmah

$$d^2 S_o = -\frac{1}{T}d^2 U + \frac{dT}{T^2}dU = -\frac{1}{T}d^2 U, \quad (5.92)$$

jer temperatura termostata po pretpostavci ne fluktuirá. Kad se to uvrsti u izraz za drugu derivaciju entropije, dobije se

$$d^2 \left(S - \frac{1}{T}U \right) < 0, \quad (5.93)$$

iz čega se vidi, da kombinacija $S - U/T = k\Psi_C$ poprima maksimum u ravnotežnom stanju termostatiranog sistema, pa je prema tome slobodna energija $F = U - TS$ minimalna.

5.8.2 Entropija homogenog sistema

Ako je sistem homogen, možemo pokazati i suptilniji rezultat: entropija je *konkavna* funkcija svake pojedine ekstenzivne varijable. Dokažimo to, konkretno, za volumen. Podijelimo, dakle, volumen V u mislima na dva jednaka dijela *nepropusnom* membranom ('nepropusnom' znači da podsistemi mogu izmjenjivati samo volumen, pa ne gledamo druge varijable), tako da je entropija

$$S(V) = S(V/2 + V/2) = S(V/2) + S(V/2) = 2S(V/2),$$

gdje druga jednakost slijedi iz aditivnosti entropije po podsistemima. Konkavnost entropije onda znači, da je za sistem sastavljen od nejednakih podsistema (tj., kad se membrana malo pomakne) sigurno

$$2S(V/2) > S(V/2 - \delta V) + S(V/2 + \delta V). \quad (5.94)$$

Zašto bi to bilo tako? Zato jer bi u suprotnom slučaju stanje, u kojem se sistem podijelio u *nejednake* podsisteme, bilo vjerojatnije od onog u kojem se podijelio u jednake; a to se protivi pretpostavci, da je homogen. Sjetimo se da je membrana bila nepropusna; dakle, podjela sistema u podsisteme različitog volumena bi značila različite koncentracije čestica, a to je nehomogenost. To se upravo i događa kod separacije faza između plina i tekućine.

Konkavnost entropije povlači, da je matrica drugih derivacija entropije s obzirom na ekstenzivne varijable *nepozitivna*. Iz toga se lako pokaže, da je onda matrica drugih derivacija unutarnje energije *nenegativna*. Dokaz ima dva dijela.

Prvo se pokaže, da je ekstremalno stanje entropije pri zadanoj energiji isto ono, koje je ekstremalno stanje energije pri zadanoj entropiji. Naime, iz poznatog izraza

$$dS(U, V) = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

se vidi, da je pri *zadanoj* energiji ($dU = 0$) entropija ekstremalna ($dS = 0$) onda, kad je

$$\frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN = 0, \quad (5.95)$$

gdje se naravno mogu naći sve makroskopske varijable, koje karakteriziraju sistem. S druge strane, iz

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

slijedi, da je pri *zadanoj* entropiji ($dS = 0$) energija ekstremalna ($dU = 0$) onda, kad je

$$-pdV + \mu dN = 0, \quad (5.96)$$

a to je isti uvjet mehaničke ravnoteže, kao (5.95).

Sad se treba uvjeriti, da ako je taj ekstrem za entropiju maksimum, onda je za energiju minimum. To se brzo vidi iz jednadžbe (5.93), koja pokazuje da termostirani sistem ‘istovremeno’ maksimira S i $-U/T$, pa ako je jedan fiksiran, rezultat slijedi za drugi. Malo općenitije, možemo pogledati drugi diferencijal

$$\begin{aligned} d^2S(U, V) &= \frac{1}{T}d^2U + \frac{p}{T}d^2V - \frac{\mu}{T}d^2N \\ &+ [dU \quad dV \quad dN] \begin{bmatrix} S_{UU} & S_{UV} & S_{UN} \\ S_{VU} & S_{VV} & S_{VN} \\ S_{NU} & S_{NV} & S_{NN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dU \\ dV \\ dN \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (5.97)$$

Isto kao kod prvog diferencijala, zadajmo energiju: $dU = d^2U = 0$. Tada iz činjenice da je entropija maksimum ($d^2S < 0$) očito slijedi, da je preostala kvadratna

forma drugih derivacija (s obzirom na V i N) *negativno definitna*. No ako umjesto toga zadamo entropiju ($dS = d^2S = 0$), onda će u ekstremalnom stanju energije ($dU = 0$) ista jednadžba dati

$$0 = \frac{1}{T}d^2U + \frac{p}{T}d^2V - \frac{\mu}{T}d^2N + \begin{bmatrix} dV & dN \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_{VV} & S_{VN} \\ S_{NV} & S_{NN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dV \\ dN \end{bmatrix}, \quad (5.98)$$

iz čega se vidi, da je d^2U određen istom kvadratnom formom, pomnoženom sa $-T$: dakle je *pozitivno definitan*, pa je energija minimalna. Ukratko, maksimumu entropije za danu energiju odgovara minimum unutarnje energije za danu entropiju.

Iz $dU(S, V) = TdS - pdV + \mu dN$ ‘prirodno’ slijedi drugi diferencijal

$$d^2U(S, V) = Td^2S - pd^2V + \mu d^2N + \begin{bmatrix} dS & dV & dN \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_{SS} & U_{SV} & U_{SN} \\ U_{VS} & U_{VV} & U_{VN} \\ U_{NS} & U_{NV} & U_{NN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dS \\ dV \\ dN \end{bmatrix}. \quad (5.99)$$

Kako je upravo dokazano, da je $d^2U > 0$, to je kvadratna forma, koja se ovdje pojavljuje, pozitivno semidefinitna (nenegativna): unutarnja energija je konveksna funkcija ekstenzivnih varijabli.

Primjer: zračenje atoma

Zašto atomi zrače? Konkretno, ako imamo atom u pobuđenom stanju, kako on ‘zna’ da mora ‘težiti stanju najniže energije’, tj. emitirati foton? Ako uspoređujemo dva određena stanja atoma, entropija je u oba slučaja nula (jer znamo stanje atoma). Dakle radi se o sistemu zadane entropije, koji će, prema gore izloženom, minimizirati energiju, *zato jer pri zadanoj energiji maksimizira entropiju*. Ovu drugu, ekvivalentnu, situaciju možemo također izravno predočiti. Naime, ako počnemo sa pobuđenim atomom određene energije, stanje iste energije nakon emisije fotona se sastoji od atoma i fotona zajedno; no to stanje ima veću entropiju, jer foton ima na raspolaganju velik broj konfiguracija.

Postoje eksperimenti u kojima se atom ‘zarobi’ u vrlo mali prostor, takozvanu kvantnu točku. Ako je on pobuđen, a točka ‘zarobljava’ i foton, mogu se primijetiti gotovo neprigušene oscilacije atoma između pobuđenog i osnovnog stanja: takav atom *ne* teži stanju najniže energije, nekažnjeno prkoseći srednjoškolskim udžbenicima.

5.8.3 Ekstenzivnost i Gibbs-Duhemova relacija

Sjetimo se, da je iz ekstenzivnosti sukcesivnih Legendreovih transformata slijedila Gibbs-Duhemova relacija $U - TS + pV - \mu N = 0$, odnosno

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}N. \quad (5.100)$$

Kad ovaj izraz diferenciramo, i usporedimo s poznatim $dS = dU/T + (p/T)dV - (\mu/T)dN$, proizlazi diferencijalni oblik Gibbs-Duhemove relacije,

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{p}{T}\right) + Nd\left(-\frac{\mu}{T}\right) = 0, \quad (5.101)$$

ili

$$Ud\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right) + Vd\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) + Nd\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right) = 0, \quad (5.102)$$

ako se sjetimo da izrazi pod diferencijalom nisu ništa do li razne derivacije entropije. Sad, budući da ova relacija vrijedi na nivou diferencijala, može ih se pretvoriti u derivacije po bilo kojoj od tri varijable (U, V, N), pa se dobiju tri jednadžbe u tri nepoznanice:

$$\begin{bmatrix} S_{UU} & S_{UV} & S_{UN} \\ S_{VU} & S_{VV} & S_{VN} \\ S_{NU} & S_{NV} & S_{NN} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U \\ V \\ N \end{bmatrix} = 0. \quad (5.103)$$

Ovo, dakako, znači da je u svijetu tri ekstenzivne varijable, matrica drugih derivacija entropije ranga manjeg od tri, kao posljedica toga što te varijable nisu nezavisne. Budući da su dvije potrebne da odrede treću, generički će ta matrica biti ranga dva. Konkavnost onda znači, da će sve dijagonalne minore te matrice biti negativne; ili, fizikalno, jednom kad fiksiramo jednu od tri ekstenzivne varijable, kao u prethodnom razmatranju U ili S , determinante drugih derivacija u ostalim varijablama neće iščezavati, nego će davati nejednakosti koje opisuju stabilno stanje sistema.

5.8.4 Le Chatelierov princip

Primijenimo sad gornja razmatranja na matricu drugih derivacija unutarnje energije, sa zadanim brojem čestica ($dN = 0$). Ona je konveksna, pa su prema tome dijagonalne minore pozitivne:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2 > 0. \quad (5.104)$$

Budući da je $\partial U/\partial S = T$ i $c_V = T\partial S/\partial T$, prva od njih znači $T/c_V > 0$, ili, za $T > 0$,

$$c_V > 0. \quad (5.105)$$

Dakle, stabilan sistem ima pozitivan toplinski kapacitet. Analogno, ako definiramo adijabatsku kompresibilnost

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,N}, \quad (5.106)$$

onda iz druge nejednakosti slijedi $\kappa_S > 0$.

Što se treće, kompliciranije nejednakosti tiče, minoru koja se pojavljuje možemo čitati kao Jacobian promjene varijabli iz $(T, -p, N)$ u (S, V, N) :

$$0 < \begin{vmatrix} U_{SS} & U_{SV} \\ U_{VS} & U_{VV} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} T_S & T_V & T_N \\ (-p)_S & (-p)_V & (-p)_N \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \equiv \frac{d(T, -p, N)}{d(S, V, N)}.$$

Standardna manipulacija Jacobianom onda daje

$$\begin{aligned} \frac{d(T, -p, N)}{d(S, V, N)} &= \frac{d(T, -p, N)}{d(T, V, N)} \frac{d(T, V, N)}{d(S, V, N)} \\ &= - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,N} \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V,N} = \frac{1}{V} \frac{T}{\kappa_T c_V}, \end{aligned}$$

a kako već znamo da je $c_V > 0$, imamo za stabilni homogeni sistem

$$c_V > 0, \quad \kappa_T > 0. \quad (5.107)$$

Ove se dvije nejednakosti zovu *Le Chatelierov princip*: riječima, homogeni sistem je stabilan ako mu grijanje povećava temperaturu, a izotermalna ekspanzija smanjuje pritisak.

Primijetimo da za sustav separiranih faza, kao što je ukapljeni plin, Le Chatelierov princip nije zadovoljen. Tamo se promjena volumena odvijala uz *konstantni* pritisak. Formalno, to je posljedica dvostruke defektnosti matrice drugih derivacija (5.103): ona je ranga jedan, a ne dva. Fizikalno se to odrazilo u činjenici da je *slobodna energija* (5.88) bila proporcionalna volumenu, a ne Gibbsova energija, kako se očekuje iz općih razmatranja. Praktična je posljedica defektnosti sustava (5.103) njegova “podzadanost”, naime iz pritiska i temperature u zoni separacije faza ne možemo znati volumen. Zato kad kuhamo na plin iz boce, on izlazi pod konstantnim pritiskom, dok je god u boci prisutna tekuća faza.

5.9 Feromagnetizam [10]

Uzorci nekih metala, kao željeza, nikla i kobalta, posjeduju makroskopsku magnetizaciju i u odsustvu vanjskog polja. Ovakva se magnetizacija zove spontana. Pierre Curie je 1895. izložio hipotezu, da ona potječe od međudjelovanja istih onih magnetskih momenata, koji su u drugim okolnostima odgovorni za paramagnetizam. Curieva glavna ideja je točna: interakcije među spinovima su danas u osnovi svakog objašnjenja magnetskih faza materije. Problem je što u njegovo vrijeme, nitko nije moga zamisliti što bi tu interakciju moglo učiniti toliko jakim, da objasni *iznose* realno opaženih magnetizacija, odnosno temperatura prijelaza; vidjet ćemo, a to je i Curieu bilo jasno, da je klasična (Ampèreova) interakcija atomskih magnetskih momenata tisuću puta preslaba za to.

5.9.1 Weissov fenomenološki model

Weissova teorija molekularnog polja (1930.) daje najjednostavnije fenomenološko uobličjenje Curieve hipoteze. Ako postoji međudjelovanje spinova, kaže Weiss, onda pojedini spin ne osjeća samo vanjsko polje B , nego i neko ‘molekularno polje’ B_m , koje potječe od ostalih spinova. Sjetimo se paramagnetske jednadžbe stanja (5.43), koju možemo pisati

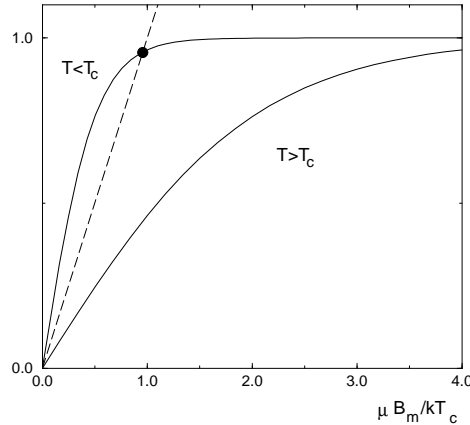
$$M = M_0 \mathcal{B}(\mu_B B / kT) \quad (5.108)$$

gdje je $\mathcal{B}(x)$ Brillouinova funkcija [uglata zagrada u (5.40)], a M_0 vrijednost magnetizacije na temperaturi nula. Weissova je ideja da spin umjesto polja B vidi ukupno polje $B + B_m$, a da je sama magnetizacija proporcionalna tom polju, $M \sim B_m$:

$$M = M_0 \mathcal{B}(\mu_B (B + B_m) / kT), \quad M(T) / M_0 = B_m(T) / B_0. \quad (5.109)$$

Dakle, ukoliko ova *jednadžba srednjeg polja* ima rješenje $B_m \neq 0$ kad je vanjsko polje $B = 0$, model će posjedovati spontanu magnetizaciju. Ona se može rješavati grafički, kao na slici (5.8). Očito, postoji kritična temperatura T_c takva, da za $T < T_c$ postoje dva rješenja, $B_m = 0$ i $B_m \neq 0$, dok za $T > T_c$ imamo samo rješenje $B_m = 0$. Tako se T_c ponaša kao eksperimentalna kritična temperatura, ispod koje imamo fazni prijelaz u magnetsko stanje. Lako se, naime, uvjeriti da će slobodna energija magnetiziranog stanja biti niža; pogledajmo to za spin 1/2. Tada je particiona funkcija, prema (5.39),

$$Z_C(N, \beta) = (2 \cosh \beta \mu_B B_m)^N, \quad (5.110)$$



Slika 5.8: Rješavanje jednačbe srednjeg polja (5.109) za $J = 1/2$. Punim linijama su prikazane Brillouinove funkcije za dvije temperature, a crtkanom pravac B_m/B_0 . Točka označava rješenje sa spontanom magnetizacijom.

a kako je hiperbolni kosinus uvijek ≥ 1 , to rješenje sa $B_m \neq 0$ ima veći Massieuov potencijal $\Psi_C = \ln Z_C$, odnosno manju slobodnu energiju, $F = -kT \ln Z_C$.

Kritična se temperatura modela lako nađe: ako je nagib Brillouinove funkcije u ishodištu manji od $1/B_0$, imamo samo rješenje $B_m = 0$, a ako je veći, imamo i rješenje $B_m \neq 0$. Kritična temperatura je ona, u kojoj je nagib upravo jednak $1/B_0$:

$$\frac{4J(J+1)}{3} \frac{\mu_B}{kT_c} = \frac{1}{B_0} \Rightarrow kT_c = \frac{4J(J+1)}{3} \mu_B B_0. \quad (5.111)$$

Za $J = 1/2$, to daje $kT_c = \mu_B B_0$, što je fizikalno posebno prozirno: kritična je temperatura ona, kod koje termalni nered uspije uništiti najveći red kojeg molekularno polje može stvoriti, a koji je izražen energetsom vrijednošću uređenog stanja na $T = 0$.

Digresija: ocjena energije prijelaza

U prethodnom odjeljku smo vidjeli kako se temperatura prijelaza može iskoristiti da se dobije ocjena 'energije kondenzacije' povezane s uređenom fazom. Ako je T_c temperatura prijelaza, mjera dobiti od uređenja je $\Delta E \approx kT_c$ po čestici.

Ova se ocjena čini vrlo općenita, tako da je teško zamisliti da bi negdje mogla biti značajno narušena. Ima jedan slavan slučaj kad je ona pogrešna za četiri reda veličine. Kod supravodljivog prijelaza u metalima, energetska dobit nije kT_c ,

nego kT_c^2/T_F , gdje je T_F Fermijeva temperatura. Zašto? Zato jer samo elektroni u blizini Fermijeve energije sudjeluju u supravodljivosti. Dakle je ocjena u stvari točna, samo kad se kaže 'po čestici', treba se sjetiti da broj čestica nije N nego NT_c/T_F .

Susceptibilnost i magnetizacija

Susceptibilnost se iznad kritične temperature može dobiti razvojem Brillouinove funkcije u malom polju $B + B_m$ (naime, B_m iščezava za $T > T_c$, a susceptibilnost se gleda u granici $B \rightarrow 0$):

$$B_m = B_0 \frac{4J(J+1) \mu_B (B + B_m)}{3 kT} = (B + B_m) \frac{T_c}{T}. \quad (5.112)$$

Oдавde je

$$B_m = B \frac{T_c}{T - T_c}, \quad (5.113)$$

te je susceptibilnost

$$\chi = \frac{1}{V} \lim_{B \rightarrow 0} \frac{M}{B} = \frac{C}{T - T_c}, \quad (5.114)$$

što se zove Curie-Weissov zakon. Ako stavimo $M_0 = N\mu_B$, konstanta C je ista kao u paramagnetskom Curievom zakonu,

$$C = \frac{N \mu_B^2}{V k} \frac{4J(J+1)}{3}. \quad (5.115)$$

Vidimo da za $T \rightarrow T_c$ susceptibilnost divergira kao $\chi \sim (T - T_c)^{-1}$. Ova potencija -1 zove se kritični eksponent za susceptibilnost. Kod željeza, mjeri se $\chi \sim (T - T_c)^{-1.3}$, dakle kritični eksponent teorije srednjeg polja značajno odstupa od eksperimenta.

Kad je $T < T_c$, ali blizu T_c , molekularno polje je malo, pa se jednadžba srednjeg polja može rješavati razvojem u red,

$$B_m = B_0 \left[\frac{4J(J+1) \mu_B B_m}{3 kT} - \frac{(2J+1)^4 - 1}{45} \left(\frac{\mu_B B_m}{kT} \right)^3 \right],$$

što se može srediti:

$$\frac{1 + (2J+1)^2}{15} \left(\frac{\mu_B B_m}{kT} \right)^2 = 1 - \frac{T}{T_c}. \quad (5.116)$$

Detaljni su numerički faktori ovdje nevažni; bitno je predviđanje da će magnetizacija trnuti kao parabola u blizini T_c :

$$M(T) \sim (T_c - T)^{1/2}, \quad T < T_c. \quad (5.117)$$

Ova potencija $1/2$ je još jedan primjer kritičnog eksponenta. U većini realnih materijala, kritični eksponent za magnetizaciju iznosi oko $1/3$, dakle opet drugačije, nego predviđa teorija srednjeg polja.

5.9.2 Mikroskopski modeli

Kada bi Curieva hipoteza bila doslovno točna, da spontana magnetizacija nastaje kao posljedica međudjelovanja magnetskih momenata lokaliziranih spinova na atomima, glavni bi doprinos tom međudjelovanju bio oblika

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'} \frac{\boldsymbol{\mu}(\mathbf{R}) \cdot \boldsymbol{\mu}(\mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|^3}, \quad (5.118)$$

što je klasična (Ampèreova) interakcija magnetskih dipola. Iz ovog izraza nije teško dobiti Weissovu teoriju: treba samo zamijeniti sve što vidi spin na mjestu \mathbf{R} nekim ‘prosječnim’ izrazom,

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}'} \frac{\boldsymbol{\mu}(\mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|^3} \rightarrow \langle \boldsymbol{\mu} \rangle,$$

i interakcija postane

$$\sum_{\mathbf{R}} \langle \boldsymbol{\mu} \rangle \cdot \boldsymbol{\mu}(\mathbf{R}) = N \langle \boldsymbol{\mu} \rangle \cdot \boldsymbol{\mu}(\mathbf{0}), \quad (5.119)$$

što je upravo oblik kojeg tražimo: pojavilo se ‘molekularno polje’ $N \langle \boldsymbol{\mu} \rangle$, koje je proporcionalno ukupnoj magnetizaciji.

Problem je taj, da su magnetske dipolne interakcije daleko preslabe da reproduciraju uočene temperature prijelaza. Naime, ocjena $kT_c = (g\mu_B)^2/a_0^3$, gdje je a_0 Bohrov radius, daje temperature prijelaza reda 1 K, što je stotine puta manje od stvarno opaženih. Dakle, ova interpretacija Curieve hipoteze nije točna: interakcije odgovorne za magnetske efekte nisu klasične interakcije magnetskih dipola.

Heisenbergov model

Sila, odgovorna za magnetizam, je u stvari *kulonska* sila među elektronima, što je sasvim protivno klasičnoj intuiciji: kakve veze može imati centralna sila među nabojima sa magnetskim momentima? Ta se veza uspostavlja preko Paulijevog principa, kojeg nema u klasičnoj fizici. Naime, zbog Paulijevog principa elektroni iste orijentacije spina se izbjegavaju u prostoru, odnosno valna funkcija njihovog relativnog gibanja je mala na malim udaljenostima. To je povoljno sa stanovišta kulonske sile, jer je mjera njihovog odbijanja upravo preklop valnih funkcija. Dakle, kulonska sila ‘voli’ da elektroni budu jednako usmjerenih spinova: eto veze sa magnetskim momentima!

Sad se pitamo, zašto onda molekula vodika H_2 nema tripletno elektronsko osnovno stanje, nego singletno, gdje je preklop elektronskih valnih funkcija najveći? To je zato, što (opet zbog kvantne mehanike) u račun energije ne ulazi samo (klasični) integral preklopa V , koji daje ‘direktnu’ kulonsku interakciju dvije raspodjele naboja, nego i (kvantni) ‘integral izmjene’ U , kod kojeg su koordinate elektrona zamijenjene:

$$V = \int d^3r_1 d^3r_2 |\phi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_2(\mathbf{r}_2)|^2 V_C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$
$$U = \int d^3r_1 d^3r_2 \phi_1^*(\mathbf{r}_1) \phi_1(\mathbf{r}_2) \phi_2^*(\mathbf{r}_2) \phi_2(\mathbf{r}_1) V_C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).$$

K tome, integral izmjene doprinosi sa suprotnim predznakom, zbog antisimetrije valne funkcije na zamjenu čestica. Kod vodikove molekule, konkretno, ovaj drugi doprinos ‘pobjeđuje’, i to do te mjere, da tripletno stanje uopće nije vezano; njegova energija je veća od energije dva odvojena vodikova atoma. Dakle, za koheziju molekule vodika odgovoran je isključivo integral izmjene, i zbog njega je osnovno stanje singletno, odnosno, da tako kažemo, ‘antiferomagnetsko’.

Za dva elektrona, ova se rasprava može sažeti u interakciju oblika

$$H = -J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, \quad (5.120)$$

gdje je konstanta J suma dva kulonska doprinosa, pozitivnog direktnog, i negativnog izmjene. Ako pobijedi direktni, imamo $J > 0$ i ‘feromagnetsku’ interakciju. U suprotnom, $J < 0$ i interakcija je ‘antiferomagnetska’.

Za magnetske momente elektrona u kristalima, moderni je izraz Curieove hipoteze *Heisenbergov model*,

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (5.121)$$

gdje se indeksi i, j odnose na položaje iona (najčešće samo blize susjede), a veličina J_{ij} nema veze sa interakcijama magnetskih dipola, nego potječe od takmičenja gore navedenih doprinosa kulonskoj energiji. Njen konkretan izvod varira ovisno o fizikalnoj situaciji, pa o tome ovisi gdje se model može primijeniti.

Heisenbergov se model može direktno primijeniti za tumačenje antiferomagnetizma izolatorskih metalnih oksida (i halida), gdje su elektroni, koji nose spin, lokalizirani na metalnim ionima, između kojih se nalaze kisikovi (halogeni) ioni. Tada se može izračunati da je (najčešće) $J < 0$, tj. metalni oksidi i halidi su obično antiferomagnetni, dok se iznos J ocjenjuje ~ 100 K, što odgovara opaženim kritičnim temperaturama, koje su najčešće u rasponu od 100 do 300 K.

Heisenbergov model se također može izvesti za metale iz serije rijetkih zemalja (lantanida), kao što je gadolinij, kod kojih elektroni, koji nose magnetski moment, nisu oni isti, koji vode struju, iako su ovi potonji odgovorni za pojavu interakcije J_{ij} . U tom je smislu feromagnetizam gadolinija sličniji izolatorskom antiferomagnetizmu, nego feromagnetizmu željeza i nikla, koji zahtijeva suptilnije objašnjenje: u njemu, naime, isti elektroni vode struju, koji su odgovorni za spontanu magnetizaciju. Razlika ove dvije vrste metalnog magnetizma se dobro vidi u temperaturama prijelaza: T_c je 293 K za gadolinij, slično kao kod željeznog oksida FeO (198 K), dok za elementarno željezo iznosi 1043 K.

Itinerantni modeli

U metalima, dio elektrona nije lokaliziran, nego su njihove valne funkcije proširene po cijelom kristalu: elektroni 'putuju', pa se zovu 'itinerantni'. Ovo daje glavni doprinos koheziji metala: elektron, čija je neodređenost položaja velika, ima zanemarivu neodređenost impulsa, pa mu impuls može biti i vrlo malen; da bi se kristal razbio na atome, treba ubrzati mnoštvo elektrona na 'atomske' brzine, a to košta energije. Kod željeza, nikla i kobalta, ovi vodljivi elektroni daju i spontanu magnetizaciju.

Pojava vodljivih elektrona *a priori* preferira paramagnetsko stanje. Kao prvo, dugodosežna kulonska sila je zasjenjena mobilnim elektronima na pozadini pozitivnih iona. Kad su elektroni dovoljno pokretljivi, ovo je zasjenjenje efikasno i na malim udaljenostima, što potiskuje i kratkodosežne kulonske korelacije, koje su odgovorne za magnetizam. Drugo, pojava viška elektrona određenog spina znači, da elektroni toga spina moraju popunjavati viša stanja u ljestvici jednočestičnih stanja određenog impulsa: Paulijev princip u tom slučaju povećava kinetičku energiju, što je nepovoljno. Budući da su oba spina ravnopravna, ishod bi trebao biti, da nema spontane magnetizacije.

To je doista i tako, u većini metala. No kod željeza, nikla i kobalta, vodljivi elektroni ne uspijevaju zasjeniti direktnu kulonsku odbojnu silu na najmanjim udaljenostima. Tada elektronima *odgovara* da budu istog spina, jer ih onda Paulijev princip sprečava da se vide, pa štede kulonsku energiju. Ravnoteža dobika u kulonskoj, i gubitka u kinetičkoj energiji, dovodi do toga, da vodljivi elektroni veći dio vremena provode u stanju jednog, nego drugog spina, pa se pojavi spontana magnetizacija. Razlika Δ kinetičkih energija jedne i druge vrste spina onda daje ocjenu temperature prijelaza: $\Delta \sim kT_c$. Ako se sad Δ interpretira u terminima Weissove teorije, kao ‘efektivni Bohrov magneton’, očito će se dobiti neki necjelobrojni iznos magnetona; ovo objašnjava, zašto se μ_B mora tretirati kao slobodni parametar, kad se Weissovi izrazi pokušavaju podesiti na mjerene krivulje. Tako se npr. za nikal dobije $0.6\mu_B$ po atomu.

Gornju je raspravu moguće sažeti u vrlo jednostavnom modelu, drugačijem od Heisenbergovog. Unutarnju energiju fermionskog plina možemo napisati kao

$$U = U_+ + U_- + gN_+N_- \quad (5.122)$$

gdje se predznaci odnose na spinove, a U_{\pm} je unutarnja energija Fermijevog plina sa N_{\pm} čestica, na temperaturi nula:

$$U_{\pm} = \int_0^{E_F} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon \sim E_F^{5/2} \sim N_{\pm}^{5/3}, \quad (5.123)$$

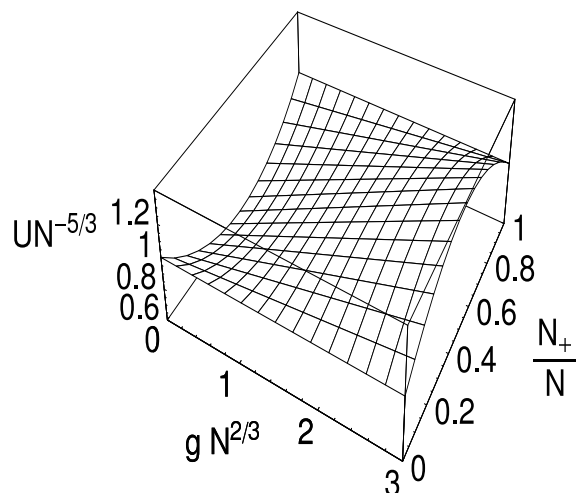
prema vezi Fermijeve energije i broja čestica. Treći član gN_+N_- ovisi o raspršenju dvije vrste spinova, koje potječe od kratkodosežnog (nezasjenjenog) dijela elektrostatskog međudjelovanja. Ono je odbojno, $g > 0$. Ovdje je ušla ključna fizikalna pretpostavka: raspršenja među elektronima istog spina nema, jer ih Paulijev princip drži na međusobnoj udaljenosti, većoj nego što je doseg sile. Kad se sve konstante proporcionalnosti skupe u g , dobije se bezdimenzionalna jednačba stanja na temperaturi nula:

$$U = N_+^{5/3} + N_-^{5/3} + gN_+N_- \quad (5.124)$$

Za njezino je razumijevanje bitno, da je potencija $5/3$ veća od jedan. Zbog toga kinetička energija više voli paramagnetsko stanje, $N_+ = N_- = N/2$, nego feromagnetsko, $N_+ = N, N_- = 0$:

$$(N/2)^{5/3} + (N/2)^{5/3} < N^{5/3}. \quad (5.125)$$

S druge strane, očito je da doprinos raspršenja iščezava kad je $N_- = 0$. Dakle ako povećavamo g , u nekom trenutku će biti povoljnije rješenje sa $N_+ \neq N_-$, samo da



Slika 5.9: Energetska ploha jednadžbe stanja itinerantnog feromagnetizma (5.124). Vidi se kako minimum na $N_+/N = 1/2$ postaje maksimum kad doprinos raspršenja naraste.

se smanji doprinos raspršenja, makar kinetička energija trpjela zbog toga. Tako se pojavljuje itinerantni feromagnetizam. Ovo je prikazano na slici 5.9. Primijetite da je $gN^{2/3} \sim gE_F$. Dakle je prirodna mjerna jedinica konstante međudjelovanja upravo E_F^{-1} , ako se U mjeri u jedinicama kinetičke energije $N^{5/3}$. Rezultat smo izveli na temperaturi nula, no razlike na konačnoj temperaturi potječu samo od razmazanosti Fermijeve raspodjele, koja je na sobnoj temperaturi mala. Dakle temperaturu prijelaza u osnovi određuje takmičenje dvije velike elektronske skale: nultog gibanja elektronskog plina, i kratkodosežnog (nezasjenjenog) dijela jakog kulonskog raspršenja. Zato temperature prijelaza lako ispadnu velike.

Poglavlje 6

Fluktuacije i neravnotežni procesi

6.1 Brownovo gibanje [11]

6.1.1 Jednodimenzionalni nasumični šetač

Zamislimo da netko hoda duž puta tako, da prije svakog koraka baci novčić, hoće li napraviti korak naprijed ili natrag. Očito, za takvog šetača ne možemo točno predvidjeti gdje će se nalaziti nakon t koraka; ako želimo opisivati njegovo gibanje, moramo pribjeći statističkom opisu. Kao prvo, kolika je vjerojatnost da će se šetač naći na udaljenosti $x = x_1$ nakon t koraka, ako je na početku bio u $x = x_0$? Ako su koraci svi iste dužine, imamo sljedeću zgodnu konstrukciju:

Korak	Koordinata šetača							Norma
	-3	-2	-1	0	1	2	3	
0.	·	·	·	1	·	·	·	1
1.	·	·	1	·	1	·	·	1/2
2.	·	1	·	2	·	1	·	1/4
3.	1	·	3	·	3	·	1	1/8

Na početku, šetač je u ishodištu. Kad napravi prvi korak, može se naći samo na jednom od dva mjesta, lijevo i desno od ishodišta, s jednakom vjerojatnošću $1/2$. U idućem koraku, naći će se na jednoj od parnih koordinata $x = -2, 0, 2$, ali je vjerojatnost nalaženja na koordinati 0 veća, jer je na nju mogao doći iz oba prethodna položaja, $x = -1, 1$. Vidimo, da je vjerojatnost nalaženja šetača u nekoj točki jednaka zbroju vjerojatnosti nalaženja u dvije susjedne točke u

prethodnom koraku, podijeljenom sa dva:

$$P(x, t + 1 | x_0, t_0) = \frac{1}{2} [P(x - 1, t | x_0, t_0) + P(x + 1, t | x_0, t_0)]. \quad (6.1)$$

Iz gornje tablice možemo lako pogoditi rješenje rekurzije: primijetimo da se u njoj pojavljuju binomni koeficijenti! Doista, ova rekurzivna konstrukcija je upravo slavni *Pascalov trokut*. Dakle, vjerojatnosti nalaženja šetača su dane binomnom raspodjelom:

$$P(x_1, t_1 | x_0, t_0) = \frac{1}{2^{t_1 - t_0}} \binom{t_1 - t_0}{(x_1 - x_0 + t_1 - t_0)/2}. \quad (6.2)$$

Nakon *zadanog* broja koraka $t_1 - t_0 = t$, kolika je je očekivana vrijednost ekskurzije šetača, $\overline{x_1 - x_0}$? Očito nula, jer je raspodjela simetrična; informativnije je gledati

$$\overline{(x_1 - x_0)^2} = \frac{1}{2^t} \sum_x x^2 \binom{t}{(x + t)/2}. \quad (6.3)$$

Provedimo eksplicitni račun za parna mjesta, $t = 2k$ i $x = 2m$. Imamo

$$\sum_m m^2 \binom{2k}{m + k} = \left[\left(2 + s + \frac{1}{s} \right)^k \right]_{s=1}'' = 4^{k-1} \cdot 2k,$$

gdje smo iskoristili funkciju izvodnicu

$$\sum_m s^m \binom{2k}{m + k} = \left(2 + s + \frac{1}{s} \right)^k.$$

Kad se srede izrazi, dobije se

$$\overline{(x_1 - x_0)^2} = t_1 - t_0. \quad (6.4)$$

Dakle, linearno odstupanje šetača je proporcionalno korijenu vremena, a ne vremenu, kao kod determinističkog gibanja.

6.1.2 Kontinualna granica

Ako vremenski intervali postaju sve manji, kao i dužina koraka, onda očekujemo da će binomna raspodjela prijeći u Gaussovu. Zamijenimo, dakle, $t_1 - t_0 \rightarrow$

$(t_1 - t_0)/\tau$ i $x_1 - x_0 \rightarrow (x_1 - x_0)/a$, te promatrajmo granicu $\tau \rightarrow 0, a \rightarrow 0$. Sada je rekurziju (6.1) zgodno pisati

$$\begin{aligned} & P(x, t + 1|x_0, t_0) - P(x, t|x_0, t_0) \\ &= \frac{1}{2} [P(x - 1, t|x_0, t_0) + P(x + 1, t|x_0, t_0) - 2P(x, t|x_0, t_0)], \end{aligned} \quad (6.5)$$

a kad prijedemo na dimenzionalne varijable, i uvedemo gustoću

$$p(x, t) = P(x/a, t/\tau|x_0/a, t_0/\tau)/a,$$

to postane

$$p(x, t + \tau) - p(x, t) = \frac{1}{2} [p(x - a, t) + p(x + a, t) - 2p(x, t)]. \quad (6.6)$$

Ako a i τ nezavisno teže nuli, obje strane iščezavaju. No primijetimo da lijevo imamo prvu diferenciju u t , a desno drugu diferenciju u x ; dakle ako oni teže nuli tako, da omjer $a^2/2\tau = \alpha^2$ ostaje konstantan, ovaj izraz možemo pisati

$$\frac{p(x, t + \tau) - p(x, t)}{\tau} = \alpha^2 \frac{p(x - a, t) + p(x + a, t) - 2p(x, t)}{a^2}$$

a to teži ka

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = \alpha^2 \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2}. \quad (6.7)$$

Ovo je jednadžba difuzije, sa konstantom difuzije α^2 . Nju, prema tome, možemo promatrati kao kontinualnu granicu rekurzije za binomne koeficijente. Njeno rješenje je Gaussian

$$p(x, t|x_0, t_0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\alpha^2(t - t_0)}} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{4\alpha^2(t - t_0)}\right), \quad (6.8)$$

koji je normiran, i zadovoljava početni uvjet, da je šetač u x_0 :

$$\begin{aligned} \int dx p(x, t|x_0, t_0) &= 1, \\ \lim_{t_1 \rightarrow t_0} p(x_1, t_1|x_0, t_0) &= \delta(x_1 - x_0). \end{aligned}$$

On zadovoljava i jedan manje trivijalan uvjet, u skladu s njegovom interpretacijom kao uvjetne vjerojatnosti: naime, u nekom trenutku t' između t_0 i t_1 , šetač je sigurno bio negdje:

$$\int dx' p(x_1, t_1|x', t')p(x', t'|x_0, t_0) = p(x_1, t_1|x_0, t_0), \quad (t_0 < t' < t_1). \quad (6.9)$$

Ovo se zove *jednadžba Smoluchowskoga*. Zapravo nije unaprijed jasno, da se pri ovakvoj konstrukciji vjerojatnosti $p(x_1, t_1|x_0, t_0)$ pod integralom neće pojaviti neka integralna jezgra, koja ovisi o x' i t' . Njezino odsustvo u jednadžbi Smoluchowskoga je direktna posljedica nezavisnosti šetačeve odluke, koji će mu biti idući korak, o prethodnim odlukama. Položaj šetača u trenutku $t + \tau$ dakle ovisi samo o tome, koji mu je položaj bio u trenutku t , a ne i o tome, kako je tamo dospio. Procesi, u kojima vrijednost nasumične varijable x_{n+1} ovisi samo o x_n , a ne o n , ili drugim vrijednostima x_i , zovu se *Markovljevi procesi*. Za njih vrijedi jednadžba Smoluchowskoga.

Na kraju, uočimo da diskretni model nasumičnog šetača općenito *nema* kontinualnu granicu, nego samo za jedno određeno, kritično skaliranje vremenskih i prostornih odsječaka, takvo da je a^2/τ konstanta. Fizikalno rečeno, općenito ne možemo očekivati da nećemo imati ovisnosti o ‘mikroskopskoj’ rešetki, na kojoj je definiran neki model; no ponekad postoje specijalne, kritične vrijednosti parametara, u kojima ponašanje modela prestane ovisiti o mikroskopskim skalama.

6.1.3 Šetač u više dimenzija

Promatramo i dalje kubičnu rešetku, ali u d dimenzija, tako da šetač može u svakom trenutku izabrati jedan od dva smjera duž d osi. Rekurzija (6.1) tada postaje

$$P(\mathbf{x}, t + 1|\mathbf{x}_0, t_0) - P(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}_0, t_0) = \frac{1}{2d} \sum_{i=1}^d [P(\mathbf{x} - \mathbf{e}_i, t|\mathbf{x}_0, t_0) + P(\mathbf{x} + \mathbf{e}_i, t|\mathbf{x}_0, t_0) - 2P(\mathbf{x}, t|\mathbf{x}_0, t_0)], \quad (6.10)$$

gdje su \mathbf{e}_i jedinični vektori u d dimenzija. Ovdje se pojavila diskretna verzija Laplaciana,

$$\Delta f(\mathbf{x}) = \frac{1}{2d} \sum_{i=1}^d [f(\mathbf{x} - \mathbf{e}_i) + f(\mathbf{x} + \mathbf{e}_i) - 2f(\mathbf{x})]. \quad (6.11)$$

U kontinualnoj granici, ovo vodi na jednadžbu difuzije

$$\dot{p}(\mathbf{x}, t) = \alpha^2 \nabla^2 p(\mathbf{x}, t), \quad (6.12)$$

pri skaliranju $a^2/(2d\tau) = \alpha^2$ i $p = P/a^d$; njeno je rješenje isti Gaussian kao prije, samo treba zamijeniti prostorne varijable vektorima, a normirajući faktor potencirati sa d .

Pokušajmo riješiti diskretnu rekurziju (6.10). Budući da su vjerojatnosti P definirane samo za diskretne vrijednosti varijable x , njih možemo promatrati kao Fourierove amplitude neke funkcije $\tilde{P}(\mathbf{k}, t)$, periodične u svih d komponenta varijable \mathbf{k} , sa periodom 2π :

$$P(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}_0, t_0) = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \tilde{P}(\mathbf{k}, t). \quad (6.13)$$

Uvrštavanjem u rekurziju, lako se dobije

$$\tilde{P}(\mathbf{k}, t + 1) = \left(\frac{1}{d} \sum_i \cos k_i \right) \cdot \tilde{P}(\mathbf{k}, t), \quad \tilde{P}(\mathbf{k}, t_0) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_0}, \quad (6.14)$$

gdje početni uvjet za \tilde{P} slijedi iz početnog uvjeta, da P mora biti delta-funkcija. Rekurzija za \tilde{P} je trivijalna, pa slijedi

$$P(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}_0, t_0) = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_0)} \left(\frac{1}{d} \sum_i \cos k_i \right)^{t_1 - t_0}. \quad (6.15)$$

Ovaj se izraz može iskoristiti, da se dobije jedno fundamentalno svojstvo nasumičnog šetača: efektivna *dimenzija* njegove putanje je dva, a ne jedan! Dakle, naš šetač ‘pokriva površine’, a ne ‘crta linije’. Da bismo se u to uvjerali, pogledajmo koliko je ukupno puta šetač posjetio zadano mjesto \mathbf{x}_1 :

$$G(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_0) = \sum_{t_1=t_0}^{\infty} P(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}_0, t_0). \quad (6.16)$$

Naime, ako šetač posjećuje mjesto s vjerojatnošću, recimo, $1/4$, reći ćemo da ga je posjetio ‘četvrtinu puta’. Uvrštavajući integralni izraz za P , imamo

$$G(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_0) = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_0)}}{1 - \frac{1}{d} \sum_i \cos k_i}. \quad (6.17)$$

Ovaj integral *divergira* u $d = 1$ i $d = 2$! To znači, da će svako mjesto u jednoj i dvije dimenzije sigurno biti posjećeno, i to mnogo puta: šetač ispunjava površine.

Ovaj se rezultat može intuitivno shvatiti. Zamislimo put šetača poput lanca, i neka mu je razmak prve i posljednje karike r . Kolika je očekivana dužina t tog lanca, tj. broj karika? Odgovor (6.4) kaže, da karika ima $\sim r^2$. No to znači, da

ih imamo dovoljno, da pokrijemo *površinu* čija je linearna dimenzija r — dakle šetač je poput djeteta ‘išarao’ cijelu plohu između svoje prve i posljednje točke.

Manje je očigledno, no ipak istinito, da ‘prirodna’ dvodimenzionalnost šetačeve putanje povlači dvije karakteristične dimenzije prostora, a ne jednu. Jedna je upravo $d = 2$: sigurno je važno, da li će šetač popunjavati cijeli prostor, ili neće. Druga je manje očita, a to je $d = 4$. Ona potječe od toga, što se dvodimenzionalne površine općenito ne presijecaju u više od četiri dimenzije (slično kao što se pravci samo iznimno presijecaju u tri dimenzije). U četiri dimenzije, presijecaju se samo u izoliranim točkama. Dakle, ako imamo više šetača, oni će se rijetko sretati u četiri dimenzije, a u više od četiri, nikada.

6.1.4 Masivni šetač

Funkcija $G(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_0)$ zadovoljava jednadžbu

$$\Delta G(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_0) = -\delta_{\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_0}, \quad (6.18)$$

dakle je to Greenova funkcija za diskretni Laplaceov operator $-\Delta$. Možemo je promatrati kao graničnu vrijednost ($\lambda = 1$) funkcije izvodnice za vjerojatnosti P ,

$$G(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_0, \lambda) = \lambda \sum_{t_1=t_0}^{\infty} \lambda^{t_1-t_0} P(\mathbf{x}_1, t_1 | \mathbf{x}_0, t_0). \quad (6.19)$$

Kada je $|\lambda| < 1$, ova je funkcija uvijek konvergentna, kao što se vidi iz integralne reprezentacije (nema više pola u nazivniku):

$$G(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_0, \lambda) = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_0)}}{\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{d} \sum_i \cos k_i}. \quad (6.20)$$

Ona je također Greenova funkcija, ali za malo drugačiju jednadžbu:

$$\left[-\Delta + \left(\frac{1}{\lambda} - 1 \right) \right] G(\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_0, \lambda) = \delta_{\mathbf{x}_1 \mathbf{x}_0}. \quad (6.21)$$

Kažemo da je šetač koji se pokorava ovakvoj jednadžbi *lokaliziran*. Intuitivno se to lako shvati, kad se vidi da konstanta $1/\lambda - 1 > 0$ na lijevoj strani upravo znači, da dio šetača neće nikada napraviti korak: ona odgovara vjerojatnosti, da šetač jednostavno nestane. [Pripadna rekurzija ima $\lambda/2$ umjesto $1/2$ u jednadžbi (6.1).] Čim ta vjerojatnost postoji, ma koliko mala, dođe do drastične promjene

svojstva šetača: odjednom on više ne može tako daleko stići, i nije u stanju pokriti čitav prostor, čak ni u jednoj dimenziji: vjerojatnost da ćemo ga uopće naći se smanjuje geometrijskom progresijom. Lokalizirani se šetač, dakle, može vidjeti samo u blizini svoje početne točke.

Ovakav se šetač još zove i ‘masivan’. To se može shvatiti ako se pogleda kontinualna granica. Stavimo li $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}/a$, $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}a$, te podesimo parametre $1/\lambda - 1 \rightarrow m^2 a^2 / 2d$, granica $a \rightarrow 0$ daje

$$g(\mathbf{x}, m^2) = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{2da^{d-2}} G(\mathbf{x}/a, \lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^d \mathbf{k}}{(2\pi)^d} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}}{\mathbf{k}^2 + m^2}. \quad (6.22)$$

Ovo je Greenova funkcija za (statičnu) Klein-Gordonovu jednadžbu

$$(-\nabla^2 + m^2)\Psi(\mathbf{x}) = 0,$$

koja je analogna Laplaceovoj jednadžbi iz elektrostatike, ali za fotone koji imaju masu; eksplicitni račun integrala u (6.22) daje ‘Yukawin potencijal’

$$g(\mathbf{x}, m^2) \sim \frac{1}{|\mathbf{x}|} e^{-m|\mathbf{x}|}$$

umjesto kulonskog $1/|\mathbf{x}|$, dakle je šetač konačnog doseg (lokaliziran). To se lijepo vidi kad tinta kapne na papir: oštar rub mrlje je upravo karakterističan za eksponencijalnu lokalizaciju.

6.1.5 Gibanje Brownove čestice

Sad ćemo vidjeti kako se rezultati analize nasumičnog šetača pojavljuju u fizikalnom kontekstu. Promatramo malu česticu suspendiranu u tekućini. Njezina jednadžba gibanja je

$$M\dot{v} = K(t), \quad (6.23)$$

gdje $K(t)$ predstavlja nasumičnu silu, koja potječe od udaraca koje naša čestica prima od molekula tekućine. Kad se čestica giba, znamo da ta sila ‘u prosjeku’ daje trenje tekućine, odnosno viskozni otpor, pa oduzmimo taj prosjek:

$$K(t) = -\mu v + MA(t), \quad (6.24)$$

gdje je sad $A(t)$ nasumični dio sile, koji ima prosjek nula. Kad čestica miruje, ovaj dio je sve što ostaje od sile $K(t)$. Jednadžba gibanja je sada

$$\dot{v} = -\frac{\mu}{M}v + A(t), \quad (6.25)$$

i treba naći vremensku evoluciju koordinate $x(t)$. Iz analize nasumičnog šetača naslućujemo, da nećemo imati sreće sa prosjekom $\overline{x(t)}$, jer će taj iščezavati. Zato preuredimo jednadžbu gibanja, da nađemo evoluciju kvadrata $\overline{x^2(t)}$. Kao prvo, množimo je sa x :

$$x\ddot{x} = -\frac{\mu}{M}x\dot{x} + xA(t). \quad (6.26)$$

Uočimo, da je

$$x\dot{x} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} x^2, \quad x\ddot{x} = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} x^2 - (\dot{x})^2.$$

Odavde jednadžba gibanja postaje

$$\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} x^2 - (\dot{x})^2 = -\frac{\mu}{2M} \frac{d}{dt} x^2 + xA(t). \quad (6.27)$$

Vremenski prosjek $\overline{x(t)A(t)}$ iščezava, jer položaj čestice nije koreliran sa stohastičkom silom. Iz ekviparticionog teorema zaključujemo

$$\overline{(\dot{x})^2} = \frac{kT}{M},$$

jer vjerujemo u jednakost vremenskih prosjeka i onih po ansamblu. Konačno, označimo vremenski prosjek derivacije x^2 sa γ ,

$$\gamma = \overline{\frac{d}{dt} x^2} = \frac{d}{dt} \overline{x^2}.$$

Tada jednadžba gibanja postaje

$$\dot{\gamma} = \frac{2kT}{M} - \frac{\mu}{M} \gamma. \quad (6.28)$$

Asimptotsko rješenje ($t \rightarrow \infty$) je ono za koje je $\dot{\gamma} = 0$:

$$\gamma = \frac{d}{dt} \overline{x^2} = \frac{2kT}{\mu}, \quad (6.29)$$

ili, integriranjem,

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{\mu} t. \quad (6.30)$$

Vidimo, dakle, da je prosječni kvadrat ekskurzije Brownove čestice proporcionalan vremenu, baš kao kod nasumičnog šetača. Nadalje, za sferičnu česticu možemo uvrstiti vezu koeficijenta μ i konstante viskoznosti η , tzv. Stokesov zakon:

$$\mu = 6\pi R\eta, \quad (6.31)$$

pa dobijemo

$$\overline{x^2} = \frac{kT}{3\pi R\eta}t. \quad (6.32)$$

Iz ove jednadžbe možemo odrediti Boltzmannovu konstantu k , ako izmjerimo veličinu Brownove čestice pod mikroskopom i uvrstimo poznatu konstantu viskoznosti. Alternativno, veličinu μ možemo odrediti eksperimentalno, iz granične brzine pri konstantnoj vanjskoj sili K_0 ,

$$\overline{\dot{x}} = K_0/\mu.$$

Na taj je način po prvi put određen omjer plinske i Boltzmannove konstante, tj. Avogadrov broj.

Iz rješenja jednadžbe difuzije (6.12) se lako dobije

$$\overline{x^2} = \int x^2 p(x, t) = 2\alpha^2 t, \quad (6.33)$$

tako da je konstanta difuzije

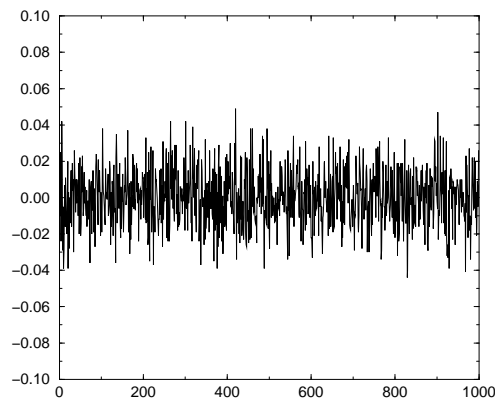
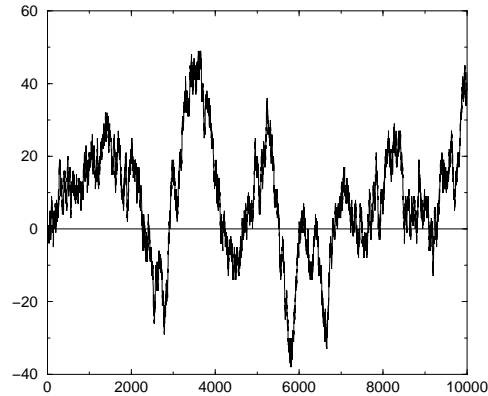
$$\alpha^2 = kT \cdot \frac{1}{\mu}. \quad (6.34)$$

Veličina $1/\mu$ se zove *mobilitet* čestice, tako da imamo direktnu vezu konstante difuzije i mobilnosti, dakle makroskopske i mikroskopske karakteristike gibanja Brownove čestice. Ovaj se rezultat zove Einsteinova relacija.

6.2 Termodinamičke fluktuacije

6.2.1 Razlika Brownovih i termodinamičkih fluktuacija

Ukoliko napravimo uobičajenu identifikaciju mjerenja neke termodinamičke veličine u vremenskim razmacima većim od relaksacijskog vremena, sa nasumičnim izvlačenjem predstavnika iz ansambla, tada možemo ocijeniti fluktuaciju te veličine tokom vremena iz njene fluktuacije u ansamblu. Bitna je razlika između ovih fluktuacija, i onih gdje se vremenska evolucija modelira procesom poput Brownovog gibanja, da se kod termodinamičkih fluktuacija ne pretpostavlja nikakva ovisnost jednog mjerenja o prethodnima, dakle niti koliko je potrebno da bi proces bio Markovljev. Fizikalno, relaksacijsko vrijeme je baš ono koje dijeli međusobno korelirana mjerenja mikroskopskih veličina, kao što je položaj Brownove čestice, od nekoreliranih mjerenja makroskopskih veličina, kao što je unutarnja energija sistema čestica. Zbog toga treba razlikovati vremenske korelacije Markovljeve nasumične varijable od korelacija unutar ansambla.



Slika 6.1: Usporedba vremenskih fluktuacija Brownovog šetača (gornja slika) i onih unutar ansambla. Donja slika daje ukupnu magnetizaciju po spinu ansambla tisuću nasumično orijentiranih spinova $J = 1/2$, redom za tisuću nasumce odabranih članova ansambla.

Razlika ovih dviju vrsta fluktuacija dramatično se vidi na slici 6.1. Ona potječe od toga što je položaj šetača u svakom trenutku određen njegovim prethodnim položajem, pa ako je u nekom koraku bio u, recimo, $x = -50$, u idućem može biti samo u $x = -51, -49$; trebat će mu dugo da dođe u $x = 50$, makar je sigurno (u jednoj dimenziji) da će jednom i tamo dospjeti! S druge strane, obzirom da se člana ansambla bira nasumično, on u svakom koraku ima jednaku šansu da bude pozitivan i negativan. Jedna interpretacija ove razlike jest da u igri bacanja

novčića, u kojoj dva igrača daju jedan drugome isti iznos, ovisno o ishodu bacanja, možemo očekivati *vrlo dugo* periode, u kojima je jedan igrač u prednosti. Naivno očekivanje, da bi se prednost trebala ‘pravilno’ izmjenjivati, u stvari je ispunjeno za *mnogo igara*, tj. za ansambl: doista, ako ima mnogo parova igrača, igrači koji dobivaju na ‘glavu’ će u odabranom trenutku vremena biti u prednosti u približno polovini igara. Njihova ukupna prednost u svakom trenutku će se onda ponašati kao magnetizacija u slici 6.1.

6.2.2 Fluktuacije u ravnoteži

Promatrajmo termodinamičke fluktuacije u ravnoteži, dakle fluktuacije međusobno nekoreliranih izbora članova ansambla. Za svaki par konjugiranih termodinamičkih varijabli, imat ćemo jednu koja se smatra fiksiranom vanjskim uvjetima, a druga će tada biti podložna fluktuacijama. Tako, ako je zadana temperatura, fluktuirat će energija:

$$\langle (E - U)^2 \rangle = \frac{\partial^2 \Psi_C}{\partial \beta^2} = \frac{1}{k\beta^2} c_V, \quad (6.35)$$

i kao što se vidi, mjera tih fluktuacija je upravo toplinski kapacitet, tj. ‘susceptibilnost s obzirom na temperaturu’. Ovo ne bi trebalo iznenaditi, s obzirom na ulogu susceptibilnosti u analizi stabilnosti (odjeljak 5.8.4). S jedne strane, susceptibilnost je mjera ‘oštrine minimuma’ u slobodnoj energiji; no oštrina minimuma je druga derivacija indeksne funkcije, a to je srednje kvadratno odstupanje, po definiciji funkcije izvodnice. Dakle, općenito očekujemo, da će susceptibilnosti mjeriti termodinamičke fluktuacije.

Na primjer, fluktuacija broja čestica je

$$\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \Psi_G}{\partial \mu^2} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}. \quad (6.36)$$

Za slučaj klasičnog idealnog plina (3.95), već smo vidjeli da je relativna fluktuacija mala. Zanimljivo je, međutim, pogledati fluktuaciju broja zaposjednuća određenog kvantnog jednočestičnog stanja. Za fermione, imamo

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}, \quad (6.37)$$

pa je

$$\langle (\Delta n_i)^2 \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle n_i \rangle}{\partial \mu} = \langle n_i \rangle (1 - \langle n_i \rangle) \Rightarrow \frac{\langle (\Delta n_i)^2 \rangle}{\langle n_i \rangle^2} = \frac{1}{\langle n_i \rangle} - 1. \quad (6.38)$$

Iz ovoga se vidi, da su fermionske fluktuacije značajno potisnute, u odnosu na klasične. Ovo je intuitivno lako shvatiti, kao posljedicu Paulijevog principa: svaki fermion oko sebe stvara ‘zonu’, u kojoj je drugim fermionima *kinematički* ‘zabranjen pristup’, pa oni ne mogu ‘ni slučajno’ u nju zaći. Kako su takve slučajnosti upravo one koje su odgovorne za termodinamičke fluktuacije, očito je da ih Paulijev princip može samo potisnuti. Ipak, *relativne* fluktuacije su velike za slabo popunjena stanja (visoko iznad kemijskog potencijala); no to je samo zato jer je nazivnik malen.

Za bozone, identični račun daje analogan rezultat, ali s promijenjenim predznakom:

$$\frac{\langle(\Delta n_i)^2\rangle}{\langle n_i\rangle^2} = 1 + \frac{1}{\langle n_i\rangle}. \quad (6.39)$$

Ovo znači da su bozonske fluktuacije broja značajno povećane u odnosu na klasične: relativna fluktuacija je reda jedan, i to za sva stanja, ne samo slabo popunjena, kao kod fermiona! Ovo je opet jedan odraz kinematičke sklonosti bozona, da se ‘lijepe’ jedni za druge, što je njihova verzija Paulijevog principa; tko to ne zna, mislio bi da se privlače, isto kao što bi za fermione mislio da se odbijaju. Naime, ako zamislimo ‘procesiju’ fermiona, zbog Paulijevog principa očekujemo da se zadana gustoća procesije reflektira u konstantni razmak među česticama; za bozone će, naprotiv, doći do ‘zgrušavanja’, pa će se zadana gustoća realizirati kao prolazak nasumično velikih nakupina, sa nasumično dugim razmacima u kojima nema čestica. Fluktuacija broja je, dakle, velika. Ovo se ponekad kaže, da ‘fotoni putuju u paketima’.

6.2.3 Fluktuacije izvan ravnoteže

Možemo se pitati, kolika je vjerojatnost da ćemo zateći člana ansambla u stanju koje odstupa od ravnotežnog, tj. koje nije u ‘šiljku’ raspodjele članova ansambla po nekom svojstvu. Pretpostavljamo, dakako, da do odstupanja dolazi spontano, a ne zbog neke promjene makroskopskih uvjeta, za koju ne znamo: recimo, ako gledamo vjerojatnost da se nezasićena para kondenzira na podu, ne zamišljamo da nam je netko iza leđa prosuo vreću soli.

Mikrokanonski ansambl

Ako imamo ukupno N članova ansambla, koji svi dolaze sa *a priori* jednakim vjerojatnostima, a od toga N' ima neko traženo svojstvo, vjerojatnost da ćemo

zateći sistem sa tim svojstvom je, očito, N'/N . No kako su logaritmi tih brojeva upravo entropije, ta se vjerojatnost može pisati

$$p = e^{\Delta\sigma}, \quad (6.40)$$

gdje je $\Delta\sigma = \sigma' - \sigma$ razlika pripadnih entropija. Ona je negativna, jer je po pretpostavci $N' < N$. Sada, ako fluktuiraju neka veličina x , čija je ravnotežna vrijednost x_0 , vjerojatnost fluktuacije se do drugog reda u x može dobiti razvojem $\Delta\sigma = \sigma(x) - \sigma(x_0)$:

$$p = \exp \left[\frac{1}{2} (x - x_0)^2 \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} \right)_{x=x_0} \right]. \quad (6.41)$$

Ovo odmah znači, da će sistem biti stabilan samo ako je druga derivacija entropije s obzirom na x negativna u $x = x_0$; inače smo krivo pretpostavili, da je entropija maksimalna u $x = x_0$. Dakle, kad 'termodinamičke sile' (prve derivacije entropije) iščeznu u ravnoteži, vjerojatnost fluktuacije je dana 'susceptibilnostima' (drugim derivacijama entropije). Bitno je uočiti, da u stvari susceptibilnost daje skalu koja određuje, koja je fluktuacija 'velika'.

Na primjer, ako je x unutarnja energija,

$$0 > \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial U^2} \right)_{V,N} = -\frac{1}{kT^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V,N} = -\frac{1}{kT^2} \frac{1}{c_V} \Rightarrow c_V > 0,$$

dakle toplinski kapacitet mora biti pozitivan, iz razloga stabilnosti. S druge strane, statistička fizika garantira taj rezultat, jer u kanonskom ansamblu prikazuje toplinski kapacitet (3.35) kao srednje kvadratno odstupanje, što je razlika očekivane vrijednosti kvadrata i kvadrata očekivane vrijednosti, a matematički je nemoguće da takva razlika bude negativna.

Kanonski ansambl

Kad svi članovi ansambla imaju istu temperaturu, vjerojatnost da ćemo zateći člana u zadanom stanju i je $p_i = \exp(-\beta E_i)/Z$. Odavde je vjerojatnost, da ćemo zateći bilo kojeg člana sa zadanim svojstvom, jednaka

$$p = \frac{\sum_i' e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{Z_C'}{Z_C}, \quad (6.42)$$

gdje crtica na sumi u brojniku znači, da zbrajamo samo po članovima sa tim svojstvom. Očito je onda relativna vjerojatnost dana razlikom Massieuovih funkcija, odnosno slobodnih energija:

$$p = e^{\Psi'_C - \Psi_C} = e^{-\beta(F' - F)}. \quad (6.43)$$

Za male fluktuacije, istom analizom kao malo prije dolazimo do zaključka, da su prirodne susceptibilnosti za termostatirani sistem druge derivacije Massieuovog potencijala, dakle ne entropije, nego njenog Legendreovog transformata. Običaj je, međutim, reći da su susceptibilnosti druge derivacije slobodne energije, što je ista stvar, jer je za termostatirani sistem β isti za sve članove ansambla.

Ovdje se sad pojavljuje jedna komplikacija. Što je s pomakom ravnoteže kad se malo promijeni temperatura? Direktno preslikavanje analize za mikrokanonski ansambl bi dalo zaključak, da druga derivacija Ψ_C po β mora biti negativna, odnosno druga derivacija F po temperaturi, pozitivna; iz izraza za toplinski kapacitet (3.83) onda izlazi, da on mora biti negativan!

U stvari, analizu stabilnosti mikrokanonskog ansambla smijemo direktno preslikati za sve varijable *osim* za temperaturu, jer se temperatura pojavila u Legendreovoj transformaciji $\Psi_C = \sigma - \beta U$, pa nije unaprijed jasno, kakva ovisnost Ψ_C o temperaturi slijedi iz zahtjeva, da σ bude maksimalna kao funkcija unutarnje energije. Iz prethodnog bismo odlomka pogodili, da Ψ_C baš treba biti minimalan, i doista:

$$\begin{aligned} d\sigma &= \beta dU + \beta p dV, & d\Psi_C &= -U d\beta + \beta p dV, \\ \frac{\partial \sigma}{\partial U} &= \beta, & \frac{\partial \Psi_C}{\partial \beta} &= -U, \\ \frac{\partial^2 \sigma}{\partial U^2} &= \frac{\partial \beta}{\partial U}, & \frac{\partial^2 \Psi_C}{\partial \beta^2} &= -\frac{\partial U}{\partial \beta}, \\ & & \Rightarrow \frac{\partial^2 \sigma}{\partial U^2} \cdot \frac{\partial^2 \Psi_C}{\partial \beta^2} &= -1. \end{aligned}$$

Dakle, svaki put kad napravimo Legendreovu transformaciju, maksimalnost ‘stare’ funkcije u ‘staroj’ varijabli povlači minimalnost ‘nove’ u ‘novoj’. Tvrđnju da je ‘slobodna energija minimalna’ ne treba pamtit bez ograda: kao funkcija temperature, ona je baš maksimalna.

[Općenito vrijedi: ako funkciju $f(x_1, \dots, x_n, a_1, a_2, \dots)$ pretvorimo u funkciju $g(y_1, \dots, y_n, a_1, a_2, \dots)$ pomoću n Legendreovih transformacija, onda će umnožak dviju $n \times n$ matrica drugih derivacija, f obzirom na x_i i g obzirom na y_i , biti jednak -1 , tj. one su jedna drugoj inverzne, do na taj predznak.]

Velekanonski ansambl

Ista analiza, kao kod kanonskog ansambla, dat će vjerojatnost fluktuacije

$$p = e^{\Psi'_G - \Psi_G} = e^{-\beta(\Omega' - \Omega)}. \quad (6.44)$$

Dakle, susceptibilnosti su sad druge derivacije velekanonskog potencijala, odnosno velekanonske Massieuove funkcije. One određuju stabilnost termostatiranog sistema, kojem je zadan kemijski potencijal.

6.2.4 Fluktuacije i stabilnost

Susceptibilnosti su se u ovom odjeljku pojavile u dvojakoj ulozi. S jedne strane, one daju fluktuacije makroskopskih veličina sistema u termodinamičkoj ravnoteži. S druge, one opisuju osjetljivost sistema na promjenu te ravnoteže, dakle njegovu stabilnost na ‘perturbacije’, odnosno male promjene zadanih vanjskih parametara. Na primjer, sistem ima veliki toplinski kapacitet ako na danoj temperaturi postoji veliki rasap energije članova ansambla oko prosječne energije. No *to istovremeno* znači, da će mala promjena temperature izazvati veliku promjenu unutarnje energije — dakle je ‘osjetljiv’ na takvu promjenu.¹

Vrijedi uočiti, zašto smo ovdje takvom lakoćom ponovili rezultate termodinamičke analize stabilnosti iz odjeljka 5.8. To je zato, što imamo mikroskopsku interpretaciju entropije. Tada je lako pisati formule poput $p = Z'/Z$, iz kojih slijede nejednakosti za susceptibilnosti. S druge strane, jednom kad se pretpostavi postojanje jednadžbe stanja, sve što termodinamika ima, je matematička teorija funkcija više varijabli, zbog čega fizikalni izvodi često poprimaju oblik mučnih manipulacija promjenama varijabli. Iz ove točke gledišta, statistički rezultati su ‘konkretan primjer’ termodinamičkih, sa eksplicitno napisanom (modeliranom) misterioznom funkcijom S . ‘Dubina’ statističke fizike je u tome da je ovaj ‘konkretan primjer’ u stvari *univerzalan*, tj. on je točan model ponašanja realnog svijeta.

¹Naš intuitivni osjećaj, da je sistem velikog toplinskog kapaciteta, naprotiv, baš ‘neosjetljiv’, potječe od toga, što obično ne gledamo promjenu unutarnje energije s temperaturom, nego temperature sa zadanim prilivom topline, recimo od jedne šibice. Dakle intuicija se odnosi na $\Delta T/\Delta Q = 1/c_V$, a ne c_V .

6.3 Wiener-Khintchineov teorem

U proučavanju vremenskih fluktuacija Brownovog tipa, u osnovi se razlikuju dva pristupa: jedan počinje konkretnim modelom šetača, te pokušava iz njega izračunati sve moguće posljedice, odnosno opisati šetačevo ponašanje sa što više detalja. Drugi nastoji međusobno povezati pojedine karakteristike nasumičnog procesa, nastojeći ostati što je moguće više nezavisan o izboru konkretnog modela, u kojem bi se te karakteristike mogle realizirati. Ovaj je drugi pristup tradicionalno plodniji; on je započeo Einsteinovom relacijom, koja je povezala mobilnost i konstantu difuzije. Jedan od važnih rezultata ovakvog pristupa jest i Wiener-Khintchineov teorem, koji povezuje spektar šuma sa njegovim vremenskim korelacijama.

Nasumične procese možemo podijeliti u klase prema tome, koliko je potrebno odrediti nezavisnih momenata, da bi se definirao proces. Tako, za nekorelirani proces, dovoljan je prvi moment, vjerojatnost $p_1(x, t)$ da će se čestica naći na danom mjestu u dano vrijeme. Za Markovljev proces, potrebno je još i navesti $p_2(x_1, t_1; x_2, t_2)$, vjerojatnost da će se dogoditi oba događaja, nalaženje šetača u x_1 u trenutku t_1 , i u x_2 u trenutku t_2 ; za nekorelirani proces, ovo bi bio jednostavno produkt vjerojatnosti p_1 , ali za Markovljev, kao što smo vidjeli na slici 6.1, nije tako. Za procese s ‘memorijom’, treba navesti i više momente od drugoga, dok u slučaju Markovljevog procesa vrijedi, npr.,

$$P(x_3, t_3 | x_2, t_2; x_1, t_1) = P(x_3, t_3 | x_2, t_2) \quad (t_3 > t_2 > t_1),$$

jer za pojavu šetača u t_3 nije važno, što se događalo prije t_2 . Pristupi, koji žele biti nezavisni o modelu, zadržavaju se na pretpostavkama o njegovim niskim momentima, spektralnoj raspodjeli, i tome slično. Rezultati poput Wiener-Khintchineovog onda kažu, koje od tih pretpostavki nisu međusobno nezavisne. Osim ovog teorijskog značenja, on ima i praktični aspekt: slušajući šum, možemo nešto saznati o procesu koji ga generira.

6.3.1 Izvod teorema

Zamislimo, da nasumičnu putanju Brownovog šetača tokom dugog vremena T u kontinualnoj granici prikazujemo Fourierovim integralom:

$$x(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} A(\omega) e^{i\omega t} d\omega. \quad (6.45)$$

Budući da je $x(t)$ realan broj, imat ćemo $A^*(\omega) = A(-\omega)$. Primijetimo da će, zbog poznatog rezultata $\overline{x^2(t)} \sim t$, očekivana vrijednost kvadrata amplitude A

divergirati linearno s vremenom T . Zanimaju nas vremenske korelacije šetača, tj. očekivano ponašanje *autokorelacione funkcije* za šetača, nasumično odabranog iz ansambla:

$$C(\tau) \equiv \langle x(t)x(t+\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} x(t)x(t+\tau) dt, \quad (6.46)$$

jer vjerujemo da su prosjeci po vremenu i po ansamblu isti, ako se računaju preko vremena T , dužih od relaksacijskog vremena. Ovo, zapravo, znači da možemo napraviti i oba prosjeka,

$$C(\tau) = \overline{\langle x(t)x(t+\tau) \rangle},$$

ne mijenjajući rezultat. Direktnim uvrštavanjem,

$$C(\tau) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} A(\omega)A(\omega') \int_{-T/2}^{T/2} dt e^{i\omega t} e^{i\omega'(t+\tau)}. \quad (6.47)$$

Inverzionna formula za Fourierov transformat znači

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} e^{i\omega'(t+\tau)} = e^{i\omega\tau} 2\pi \delta(\omega + \omega'),$$

pa je

$$C(\tau) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\omega \cos \omega\tau \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} |A(\omega)|^2,$$

jer iz realnosti slijedi da je $|A(\omega)|^2$ parna funkcija frekvencije. Uvedimo sada spektralnu funkciju snage procesa,

$$G(\omega) \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2}{T} \langle |A(\omega)|^2 \rangle. \quad (6.48)$$

Tada se može pisati

$$C(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} G(\omega) \cos \omega\tau d\omega, \quad (6.49)$$

što je Wiener-Khintchineov teorem: autokorelaciona funkcije procesa je Fourierov transformat njegovog spektra snage. Inverzni Fourierov transformat onda daje, naravno,

$$G(\omega) = 4 \int_0^{\infty} C(\tau) \cos \omega\tau d\tau. \quad (6.50)$$

Tako, ako znamo snagu koju šum zrači po frekvencijama, možemo odrediti autokorelaciju procesa koji proizvodi taj šum.

6.3.2 Primjeri

Promotrimo jednostavan slučaj, kad autokorelaciona funkcija procesa eksponencijalno trne:

$$C(\tau) = e^{-\tau/\tau_c} \Rightarrow G(\omega) = \frac{4\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2}. \quad (6.51)$$

Ovo znači da nema šuma na visokim frekvencijama, koje odgovaraju vremenima značajno manjima od karakterističnog vremena τ_c , preko kojeg je proces koreliran. To je jasno: jake korelacije znače determinističko ponašanje, dakle odsustvo šuma. Na niskim frekvencijama, koje efektivno prave prosjeke preko vremena dužih od τ_c , očituje se zaboravljivost našega šetača, kao šum u spektru snage.

S druge strane, neka proces ‘trenutno zaboravlja’:

$$C(\tau) \sim \delta(\tau) \Rightarrow G(\omega) \sim \text{const.}, \quad (6.52)$$

što se zove ‘bijeli šum’: ako nema tako kratkih vremena, da bi šetač preko njih bio koreliran, onda su procesi visokih frekvencija jednako podložni šumu, kao i oni spori. Ovo je, zapravo, vrlo dobra aproksimacija realnih situacija; u metalima je relaksaciono vrijeme, tj. ono preko kojeg su nasumična raspršenja elektrona korelirana, oko 10^{-13} s, pa je $G(\omega)$ u (6.51) praktički konstantan, tj. ‘bijel’, sve do mikrovalnih frekvencija.

Možemo međutim zamisliti bijeli šum do neke frekvencije ω_m , nakon koje ga više nema:

$$G(\omega) \sim \theta(\omega_m - \omega) \Rightarrow C(\tau) \sim \frac{\sin \omega_m \tau}{\tau}, \quad (6.53)$$

što odgovara korelacijama koje sporo trnu na skali $1/\omega_m$, dok za $\omega_m \rightarrow \infty$ ta skala nestaje, pa se proces svede na prethodni. Oscilacije u korelacionoj funkciji su posljedica umjetnog oštrog reza u spektru snage; one bi se izgadile, kad bi se stavilo da $G(\omega)$ trne preko nekog raspona frekvencija, a ne kao stepenica.

6.4 Nyquistov teorem

Nyquistov je teorem jedan od najvažnijih rezultata analize vremenskih fluktuacija termodinamičkih sistema, i sa praktičnog i sa teorijskog gledišta. Teorijski, on je najjednostavniji eksplicitni izraz veze između *fluktuacija* i *trenja*: do makroskopskog trenja dolazi baš zato što je sistem podložan nasumičnim mikroskopskim udarima. Čim postoji jedno, mora postojati i drugo. Ova se veza pojavljuje u raznim kontekstima, pod zajedničkim nazivom *fluktuaciono-disipacioni teorem*.

Praktički, teorem daje precizan izraz za veličinu fluktuacija napona koje se javljaju u danom otporniku. Tako se saznaje minimalan šum, kojeg će u nekom rasponu frekvencija proizvoditi otpornik na danoj temperaturi. Pri tome treba imati na umu da ovaj šum neće nužno opterećivati ostatak električnog kruga. Prijenos šuma u druge elemente ovisi o ugođenosti kruga. Tako, iako otpornik proizvodi bijeli šum, ostatak kruga će možda ‘čuti’ samo šum u nekom rasponu frekvencija. Naime, budući da je očekivana vrijednost fluktuirajuće komponente napona nula, sa šumom nije povezana nikakva elektromotorna sila; činjenica da kvadrat napona u prosjeku ne iščezava nam omogućuje da govorimo o ‘snazi’, ali je važno shvatiti da ta ‘snaga’ nije sposobna vršiti rad, u uobičajenom makroskopskom smislu ove riječi.

6.4.1 Makroskopski izvod teorema

Ako se otpornik, iz kojega izlaze dvije žice, spoji na osjetljivi galvanometar, igla neće mirovati: otpornik je izvor naponskih fluktuacija. Zamislimo, jednostavnosti radi, drugi otpornik, jednak prvome, umjesto galvanometra; tako imamo, efektivno, dva otpornika povezana žicama, u termičkoj ravnoteži s okolinom. Elektromagnetski valovi, koji se termalno pobuđuju u takvom sistemu, putovat će ili prema jednom otporniku, ili prema drugom. U oba slučaja će se apsorbirati bez refleksije, jer su otpori jednaki. Broj takvih valova je dan Bose-Einsteinovom raspodjelom, pa je njihova energija na frekvenciji ω jednaka

$$\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \approx kT,$$

jer sobna temperatura odgovara frekvencijama $\sim 10^{12}$ Hz, pa su ‘zanimljive’ frekvencije u klasičnom režimu. Ukupna energija za dva moda je onda $2kT$, no svaki od njih se apsorbira na jednom otporniku, koji prema tome prima iznos energije kT po svakom modu oscilacije kruga, odnosno za svaku frekvenciju. U rasponu frekvencija $\Delta\nu$ on će prema tome apsorbirati energiju $kT\Delta\nu$ po jedinici vremena. Sad, u ravnoteži on mora izračiti isto toliko energije; a ako mu je nominalni otpor R , to će se zračenje prikazati kao fluktuirajuća struja, čija je očekivana snaga jednaka apsorpciji energije po vremenu:

$$\langle I^2 \rangle R = kT\Delta\nu, \quad (6.54)$$

odnosno

$$\langle V^2 \rangle = 4RkT\Delta\nu, \quad (6.55)$$

jer se struja pojavljuje u krugu ukupnog otpora $2R$, pa je pripadni pad napona $I/(2R)$. Izraz (6.55) je Nyquistov teorem.

6.4.2 Usporedba s Einsteinovom relacijom

Einsteinovu vezu (6.34) između konstante difuzije i mobilnosti možemo promatrati kao neki prototip fluktuaciono-disipacionog teorema. Naime, za Gaussovog šetača je konstanta difuzije mjera očekivane vrijednosti njegove (fluktuirajuće) amplitude; mobilnost je, s druge strane, direktno povezana s graničnom brzinom pri konstantnoj sili, dakle prosječnim trenjem. Imamo dakle

$$\frac{\overline{x^2}}{t} = (2kT) \cdot \frac{1}{\mu}.$$

U električnim krugovima, naboj je analogan pomaku x ; Nyquistov teorem u ‘strujnom’ zapisu je onda

$$\frac{1}{\Delta\nu} \left\langle \left(\frac{dQ}{dt} \right)^2 \right\rangle = (kT) \cdot \frac{1}{R}.$$

Na lijevoj strani je veličina dimenzije kvadrata naboja, podijeljenog s vremenom; desno imamo temperaturni faktor, pomnožen s vodljivošću (recipročnom vrijednošću otpora). Ako vodljivost proglasimo analognom mobilnosti $1/\mu$, imamo direktnu analogiju Einsteinove relacije i Nyquistovog teorema. U stvari, kao što ćemo vidjeti iz poopćenja Nyquistovog teorema u idućem odjeljku, jedina je razlika među njima da se Einsteinova relacija odnosi na situaciju, kad šum molekula ‘oslušujemo’ Brownovom česticom, dok ga u Nyquistovom slučaju ‘oslušujemo’ oscilatorom, ugođenim na neku frekvenciju. Ova razlika u uređaju, koji u drugom slučaju ima harmoničku restitutivnu silu, dovodi do toga da se Nyquistov teorem može izreći u frekvencijskoj domeni, tj. kao određena izjava o spektru termalnog šuma.

6.4.3 Izlazni šum i poopćeni Nyquistov teorem

Najopćenitija linearna veza vremenski ovisne pobude (‘ulazne varijable’) U nekog sistema, i njegovog odgovora, mjerenoj veličinom I (‘izlaznom varijablom’), jest konvolucija

$$I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} Z(t-t')U(t')dt', \quad (6.56)$$

gdje se $Z(t)$ zove *funkcija odgovora*²; veza među Fourierovim komponentama je, kao što znamo, bitno jednostavnija,

$$i(\omega) = z(\omega)u(\omega). \quad (6.57)$$

Prototip ovakvog izraza je Ohmov zakon, ili veza $\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E}$ između električnog polja i dielektričnog pomaka. Iz ovoga odmah slijedi veza spektra snage ulaza i izlaza:

$$G_i(\omega) = |z(\omega)|^2 G_u(\omega). \quad (6.58)$$

Ako se ovi spektri odnose na šum, onda imamo vezu šuma na ulazu i izlazu našeg uređaja.

Zamislimo, tako, da imamo ogledalo obješeno na torzionu nit, na koje djeluje fluktuirajuća sila, od udaraca molekula zraka (I je moment inercije):

$$I\ddot{\theta} + \alpha\dot{\theta} + c\theta = A(t). \quad (6.59)$$

Za bilo koju pobudu $A(t)$ Fourierov transformat daje $\theta_\omega = z(\omega)a(\omega)$, gdje je funkcija odgovora

$$z(\omega) = \frac{1}{-I\omega^2 + i\alpha\omega + c}. \quad (6.60)$$

Iz Wiener-Kintchineovog teorema imamo

$$\langle \theta^2 \rangle = C(0) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty G_\theta(\omega) d\omega = \frac{G_A}{2\pi} \int_0^\infty |z(\omega)|^2 d\omega = \frac{G_A}{4\alpha c}, \quad (6.61)$$

gdje smo pretpostavili da je spektar snage fluktuacija pobude $A(t)$ bijeli šum, tj. neovisan o frekvenciji.

Za proizvoljni spektar snage $G_A(\omega)$, možemo dobiti jednostavan oblik fluktuacije položaja, ako je gušenje malo ($\alpha \ll \sqrt{cI}$), pa je oscilator ugođen na rezonantnu frekvenciju $\omega_0 = \sqrt{c/I}$. Tada je

$$\langle \theta^2 \rangle = \frac{G_A(\omega_0)}{4\alpha c}. \quad (6.62)$$

No sada, ako pretpostavimo da je mogućnost ugađanja sistema na proizvoljnu frekvenciju *nezavisna* od sile trenja, odgovorne za konstantu α , te da se sistem termalizira upravo zbog istih nasumičnih udara, koji dovode do fluktuacija položaja,

²Iz razloga kauzalnosti očekujemo $Z(t) = 0$ za $t < 0$, što vodi na Kramers-Kronigove relacije za $z(\omega)$, no na tome se sad nećemo zadržavati.

možemo u termodinamičkoj ravnoteži upotrijebiti ekviparticioni teorem, da zaključimo

$$\langle c\theta^2 \rangle = kT, \quad (6.63)$$

pa se uspoređivanjem s prethodnim izrazom dobije

$$G_A(\omega_0) = (4kT) \cdot \alpha, \quad (6.64)$$

što je opet fluktuaciono-disipacioni teorem, u općenitijem kontekstu: spektar *fluktuacija* je bijeli šum (ω_0 možemo proizvoljno namjestiti), koji je dan termalnim faktorom, pomnoženim nekom mjerom makroskopskog trenja, tj. *disipacije*. Da smo za oscilator uzeli električni *LRC* krug, dobili bismo upravo originalni izričaj Nyquistovog teorema. Da smo iz jednadžbe gibanja ispustili član u c , vratili bismo se na analizu Brownove čestice.

Bitna je fizikalna pretpostavka u prethodnom izvodu, da je očekivana vrijednost $\langle \theta^2 \rangle$, do koje dolazi zbog udara, nasumičnih *u vremenu*, ista ona, do koje dolazi zbog fluktuacija *unutar ansambla*, a koja je dana ekviparticionim teoremom. (Da smo nasumično udarali prstom po ogledalu, to ne bi bilo tako!) Pri tome smo primijenili ekviparticioni teorem na *makroskopsku* varijablu, položaj ogledala; ovakva primjena termodinamike je eksperimentalno prvi put potvrđena raspodjelom koloidnih čestica u gravitacionom polju, kad je utvrđeno da ona sledi barometrijsku formulu, iako su te čestice ‘velike’.

6.4.4 Galvanometarske fluktuacije

Ako nekoliko raznih mehanizama proizvodi termalni šum, a svi djeluju na isti uređaj, taj uređaj neće imati ni veće ni manje termalne fluktuacije, nego da sav šum potječe iz jednog izvora. Ovo ćemo sad pokazati na primjeru galvanometarske igle, na koju istovremeno djeluju šum iz otpornika, preko zavojnice, i nasumični udari molekula zraka. Formalno će se vidjeti, da svaki novi izvor šuma donosi sa sobom i dodatno trenje, tako da ukupni šum sa ukupnim trenjem daje iste fluktuacije igle, kao da je ona bila podložna samo jednom šumu, sa samo njegovim trenjem. Fizikalni razlog za ovakvo ponašanje jest da termalni kontakt ne može ovisiti o mikroskopskom mehanizmu, kojim se ostvaruje; kad bi ovisio, ta bi razlika sadržavala informaciju, odnosno ravnotežna entropija sistema u kontaktu s jednim termalnim rezervoarom ne bi bila ista, kao entropija istog takvog sistema u kontaktu s drugim. Ili, ukratko, svi termostati moraju biti ekvivalentni.

Galvanometar pod utjecajem struje i iz otpornika R se prikazuje vezanim sustavom jednažbi

$$I\ddot{\theta} + \alpha\dot{\theta} + c\theta = A(t) + gi, \quad (6.65)$$

$$Ri = V(t) - g\dot{\theta}, \quad (6.66)$$

gdje je $A(t)$ fluktuirajuća sila od molekula zraka, a $V(t)$ fluktuirajući napon; g je efektivna konstanta veze struje i otklona, koja potječe od zavojnice. Kad se eliminiira struja, ostaje jednažba za sam otklon:

$$I\ddot{\theta} + \left(\alpha + \frac{g^2}{R}\right)\dot{\theta} + c\theta = A(t) + \frac{g}{R}V(t). \quad (6.67)$$

Da bi se dobio spektar snage ove složene nasumične sile, sve što se treba sjetiti, jest da su njene komponente nekorelirane:

$$\overline{[A + (g/R)V]^2} = \overline{A^2} + (g^2/R^2)\overline{V^2}. \quad (6.68)$$

Dakle, uvrštavanjem u poopćeni Nyquistov teorem (6.64),

$$G_A + \frac{g^2}{R^2}G_V = 4kT \left(\alpha + \frac{g^2}{R}\right), \quad (6.69)$$

za sve frekvencije, pa možemo saznati fluktuaciju kazaljke iz (6.61):

$$\langle \theta^2 \rangle = \frac{4kT(\alpha + g^2/R)}{4(\alpha + g^2/R)c} = \frac{kT}{c}, \quad (6.70)$$

dakle točno onoliko, koliko predviđa ekviparticioni teorem. Jasno se vidi, kako se povećana snaga šuma kompenzirala jednako povećanim trenjem.

6.4.5 Granice točnosti mjerenja

Ako mjerimo silu F otklonom θ igle, koja se opire harmoničkom silom (npr. oprugom), promjena sile će biti proporcionalna promjeni otklona:

$$\Delta F = c\Delta\theta. \quad (6.71)$$

Zbog termalnih oscilacija igle, činit će nam se da sila fluktuiraju:

$$\overline{\Delta F^2} = c^2\overline{\Delta\theta^2} = ckT, \quad (6.72)$$

prema ekviparticionom teoremu. Dakle, ova greška se može smanjiti smanjivanjem konstante opruge. No tada će trebati dugo vremena, da se igla umiri. Zapravo, umjesto sile F mjerit ćemo prosječnu vrijednost položaja igle tokom nekog zadanog vremena S , koliko možemo čekati:

$$F_S(t) = \frac{1}{S} \int_{t-S}^t F(t') dt'. \quad (6.73)$$

Ova veza ‘ulazne’ sile $F(t)$ i ‘izlazne’ (mjerene) sile $F_S(t)$ je linearna, pa odgovor na harmoničku ulaznu silu daje funkciju odgovora $z(\omega)$:

$$F(t) = Ae^{i\omega t} \Rightarrow F_S(t) = Ae^{i\omega t} \frac{1 - e^{-i\omega S}}{i\omega S} \Rightarrow z(\omega) = \frac{1 - e^{-i\omega S}}{i\omega S}. \quad (6.74)$$

Srednja vrijednost kvadrata mjerene sile je, dakle,

$$\langle F_S^2 \rangle = \frac{G_F}{2\pi} \int_0^\infty |z(\omega)|^2 d\omega = \frac{G_F}{2S} = \frac{2\alpha kT}{S}, \quad (6.75)$$

gdje smo iskoristili Nyquistov teorem za ulaznu ‘stvarnu’ silu. Ovo je relevantna mjera fluktuacija, ako imamo zadano vrijeme na raspolaganju, i vidi se da je ona određena gušenjem u mjernom uređaju.

Smanjivanje pogreške hlađenjem

Jedan način, kako se može doskočiti termodinamičkoj granici točnosti mjerenja, jest da se *dio* uređaja ohladi (ako se može cijeli ohladiti, još bolje). Neka su tako igla i otpornik galvanometra na različitim temperaturama. Njihov ukupni spektar snage je onda

$$4kT_1\alpha + 4kT_2\frac{g^2}{R} \equiv 4kT_{ef} \left(\alpha + \frac{g^2}{R} \right), \quad (6.76)$$

gdje smo definirali neku efektivnu temperaturu kruga. Praktički se cijeli krug ponaša kao da je na toj temperaturi. Ona je očito između T_1 i T_2 , s time da je težina s kojom svaki element ulazi u prosjek upravo njegov vlastiti šum. Dakle, može se isplatiti ohladiti samo onaj element, koji je izvor najvećeg šuma.

Smanjivanje pogreška povratnom spregom

Možemo pokušati smanjiti fluktuacije sistema uvođenjem povratne sprege, koja uvodi dodatno gušenje α' , ali kojem nije pridružen nikakav šum. Tada je spektar

šuma još uvijek ‘stari’ $G = 4\alpha kT$, te on uz dodatno gušenje definira efektivnu temperaturu:

$$4\alpha kT = 4(\alpha + \alpha')kT_{ef}. \quad (6.77)$$

Ona je, dakako, niža nego ona bez povratne sprege. Ovo ne utječe na granicu točnosti mjerenja, jer se tamo pojavljuje produkt gušenja i temperature, tj. spektar snage, a taj je ostao isti. Međutim, budući da slabo gušeni sistem omogućuje veću točnost mjerenja, ali zahtijeva duže vrijeme, može biti zgodno povećati to slabo gušenje povratnom spregom, bez gubitka točnosti.

6.5 Povratak u ravnotežu kao ireverzibilni proces

Einsteinovu relaciju za vjerojatnost fluktuacije smo obično promatrali statički, tako smo na primjer dobili jednočestične raspodjele kao vjerojatnost fluktuacije u kojoj je određeno jednočestično stanje sigurno zaposjednuto. Slično je kad se želi pokazati da je spontana pojava nekog neravnotežnog stanja malo vjerojatna, recimo da se sav zrak u prostoriji skupi u kutu.

Zanimljivo je međutim da se nju može shvatiti i dinamički. Naime, ako je sistem izbačen iz ravnoteže, njegovo vraćanje u ravnotežu je upravo kao klizanje po paraboloidu entropije, čiji ekstrem označava ravnotežno stanje.³ Sile koje guraju sistem u ravnotežu su derivacije entropije po makroskopskim mehaničkim varijablama. Makroskopska dinamika povratka u ravnotežu se onda opisuje kao vremenska promjena entropije pod utjecajem tih sila. Promjena je ireverzibilna jer entropija pri tome raste (vraća se u maksimum).

6.5.1 Mehanička analogija

Zamislimo kuglicu na dnu rotacionog paraboloidea $z = a(x^2 + y^2)$, i stavimo nadalje $y = 0$ (osna simetrija). Pomaknimo kuglicu u položaj $x = x_0$ i držimo je prstom. Pri tome smo obavili rad ax_0^2 i sad moramo uravnotežiti silu $2ax_0$, ako želimo da kuglica miruje. Što će biti kad pustimo kuglicu? Očito, koordinata z , koja je zapravo potencijalna energija, mijenjat će se brzinom

$$\frac{dz}{dt} = 2ax \frac{dx}{dt} = F \cdot v. \quad (6.78)$$

³Ovo je doslovno istina za izolirani sustav. Za termostatirani i eventualno uzemljeni sustav treba umjesto entropije staviti pripadajuće Massieuove funkcije, kako smo već vidjeli u odjeljku 6.2.3.

No ako je z energija, onda je dz/dt snaga. Tvrdnja, da je rad jednak sili pomnoženoj putem, u dinamičkom slučaju postaje: snaga je sila pomnožena brzinom.

Ako čestica ima mnogo, umjesto brzine se pojavljuje struja. Ovo nas upućuje da vremenske promjene entropije tražimo u obliku

$$\frac{d\sigma}{dt} = X \cdot J, \quad (6.79)$$

gdje je X generalizirana (termodinamička) sila, a J makroskopska struja, pobuđena tom silom, koja vraća sustav u ravnotežu. Ako se još sjetimo da je sila promjena entropije po generaliziranoj koordinati, $X = d\sigma/dx$, imamo interpretaciju struje iz dimenzionalne analize:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{d\sigma}{dx} \cdot \frac{dx}{dt}, \quad (6.80)$$

i doista, struja je kao brzina generalizirane koordinate (prirodne varijable entropije).

6.5.2 Susceptibilnosti i korelacije izvan ravnoteže

Promjena entropije zbog fluktuacije makroskopskih veličina, njenih prirodnih varijabli u izoliranom sustavu, može se opisati paraboloidom

$$\Delta\sigma = - \sum_{i,k} g_{ik} x_i x_k, \quad (6.81)$$

gdje su x_i generalizirane koordinate, odnosno promjene u prirodnim varijablama entropije. (Ishodište je odabrano tako da su u ravnoteži svi $x_i = 0$.) Generalizirane sile koje se induciraju tim pomacima su

$$X_i = \frac{\partial\sigma}{\partial x_i} = - \sum_k g_{ik} x_k, \quad (6.82)$$

i njih također treba shvatiti kao razlike odgovarajućih intenzivnih varijabli (očito su nula kad su x_i nula). Kako je g_{ik} pozitivno definitna forma (inače ravnotežno stanje ne bi bilo maksimum entropije), ona se može invertirati, pa možemo dobiti i pomake iz sila:

$$x_i = - \sum_k g_{ik}^{-1} X_k. \quad (6.83)$$

Matricu g_{ik} znamo interpretirati termodinamički, kao matricu susceptibilnosti, odnosno drugih derivacija termodinamičkih potencijala, npr. $c_V^{-1} \sim \partial^2 S / \partial U^2$.

Statistički interpretirane, kao druge derivacije funkcija izvodnica, susceptibilnosti su se pojavljivale kao varijance, odnosno korelacije odgovarajućih termodinamičkih veličina u ravnoteži (tako, $c_V \sim \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$). Da li je to istina i izvan ravnoteže? Možemo barem pokazati da nije dodatna pretpostavka, nego slijedi iz pretpostavke da se statistička interpretacija same entropije može koristiti izvan ravnoteže. Naime, tada se vjerojatnost fluktuacije opet može pisati ($d\mathbf{x} = dx_1 \cdots$ je volumni element u prostoru makroskopskih varijabli)

$$P(x_1, \dots) d\mathbf{x} = \frac{e^{\Delta\sigma} d\mathbf{x}}{\int e^{\Delta\sigma} d\mathbf{x}}, \quad (6.84)$$

iz čega možemo izračunati korelaciju intenzivne i ekstenzivne veličine u ansamblu:

$$\langle x_i X_j \rangle = \int x_i X_j P(x_1, \dots) d\mathbf{x} = \int x_i \frac{\partial P}{\partial x_j} d\mathbf{x} = - \int P \frac{\partial x_i}{\partial x_j} d\mathbf{x} = -\delta_{ij}. \quad (6.85)$$

Integrirani dio iščezava jer je vjerojatnost velikih fluktuacija mala. Odavde se odmah dobiju korelacije sila

$$\langle X_i X_j \rangle = - \sum_k g_{ik} \langle x_k X_j \rangle = g_{ij} \quad (6.86)$$

i koordinata

$$\langle x_i x_j \rangle = - \sum_k g_{ik}^{-1} \langle X_k x_j \rangle = g_{ij}^{-1}, \quad (6.87)$$

i doista, one su dane matricom susceptibilnosti. Naglasimo da se ovdje radi o korelacijama unutar ansambla, gdje se vremenska varijabla ne pojavljuje eksplicitno, iako zamišljamo da sistem evoluira prema ravnoteži. Imamo dakle skrivenu pretpostavku, da svaki ovakav ansambl traje ne samo puno duže od termalizacijske skale (kao i uvijek), nego i puno kraće od karakterističnih vremena promjene makroskopskih varijabli. Tako se pojavljuje raspon vremena u kojem gornji izrazi imaju fizikalnog smisla i izvan ravnoteže. Posebno, to znači da brzinu makroskopskih varijabli treba shvatiti kao prosjek po takvom ansamblu,

$$\frac{dx}{dt} \leftrightarrow \left\langle \frac{x(t+\tau) - x(t)}{\tau} \right\rangle, \quad (6.88)$$

gdje je τ neko vrijeme u gore navedenom rasponu.

Primijetimo da smo u formuli za vjerojatnost fluktuacije napisali entropiju kao funkciju makroskopskih varijabli, koordinata x_i . Ovo je u skladu sa shvaćanjem

entropije kao makroskopske termodinamičke funkcije. No sjetimo se da smo u ravnoteži računali entropiju izravno kao volumen mikroskopskog faznog prostora. Ta druga mogućnost izvan ravnoteže nema smisla; naime, mikroskopski fazni prostor je uvijek isti, i tako izračunata entropija se ne može mijenjati. Fizikalno, sistem nije u ravnoteži baš zato jer još nismo dočekali da sva mikroskopska stanja budu popunjena s istom vjerojatnošću. Dakle je i u formuli za entropiju neravnotežnog stanja skrivena pretpostavka o ‘srednjim’ vremenskim skalama, koje su još uvijek kraće od skale na kojoj evoluiraju makroskopske varijable, među kojima i entropija sama. Takva entropija, definirana za ni-prekratka-ni-preduga vremena, ponekad se zove ‘relevantna entropija’, i ona je jedina koja nam je na raspolaganju za neravnotežne procese.

6.6 Vremenska evolucija fluktuacije i Onsagerove relacije

Da bismo zatvorili opis povratka sistema u ravnotežu, treba nam jedna dodatna pretpostavka, koju ne možemo dobiti iz mehaničke analogije. Naime, za razliku od mehaničkih sustava, termodinamički se relaksiraju difuzivnim procesima, kojima je zajedničko karakteristično vremensko ponašanje opadajuća eksponencijala. Ovo zapravo znači da je brzina promjene onih veličina, koje mjere odstupanje od ravnoteže, linearno proporcionalna njima samima. Kad ima nekoliko varijabli koje istovremeno odstupaju od ravnoteže, pojavljuju se i međusobni utjecaji, tako da je najopćenitija linearna pretpostavka

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_j C_{ij} x_j. \quad (6.89)$$

Lijeva strana je struja, a desnu možemo izraziti pomoću sila, dakle to je isto što i

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j. \quad (6.90)$$

Ova općenita veza sila i struja sad omogućuje fizikalni prikaz promjene entropije s vremenom, korak dalje nego smo naslutili iz dimenzionalne analize:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \sum_i \frac{\partial \sigma}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dt} = \sum_i X_i J_i = \sum_{i,j} L_{ij} X_i X_j. \quad (6.91)$$

Vidimo da je vremenska promjena entropije kvadratna forma u termodinamičkim silama. Kako smo već rekli, ona je analogna snazi u mehaničkim sustavima, i

zove se *disipacija*. Vidimo da će disipacija biti velika ako su termodinamičke sile velike. No kako su sile razlike odgovarajućih intenzivnih varijabli (pritiska, kemijskog potencijala, inverzne temperature), proizlazi da za reverzibilne procese (gdje disipacija iščezava) moraju i promjene intenzivnih varijabli između raznih dijelova sistema biti male. Ili ukratko, veliki gradijenti znače veliku disipaciju, dakle efikasnost procesa pada.

Iz činjenice da derivacije u prethodnim izrazima nisu formalne operacije, nego predstavljaju makroskopski odraz mikroskopskih procesa, može se dobiti zanimljivo ograničenje na koeficijente L_{ij} . Zbog obrativosti mikroskopskih procesa obzirom na vrijeme, za svaku korelacionu funkciju mora vrijediti

$$\langle x_i(t)x_j(t+\tau) \rangle = \langle x_i(t)x_j(t-\tau) \rangle = \langle x_i(t+\tau)x_j(t) \rangle, \quad (6.92)$$

gdje druga jednakost slijedi iz proizvoljnosti izbora ishodišta vremena na ‘srednjoj’ skali τ . Oduzimajući $\langle x_i(t)x_j(t) \rangle$ na obje strane i koristeći definiciju struje kao fizikalne derivacije, dobijemo

$$\langle x_i(t)J_j(t) \rangle = \langle J_i(t)x_j(t) \rangle, \quad (6.93)$$

što je fenomenološki vrlo jako ograničenje: korelacija j -te struje sa i -tom koordinatom je jednaka korelaciji i -te struje sa j -tom koordinatom. Ovo postane još izrazitije ako se struje izraze preko sila:

$$\sum_k L_{jk} \langle x_i(t)X_k(t) \rangle = \sum_k L_{ik} \langle X_k(t)x_j(t) \rangle, \quad (6.94)$$

a budući da su korelatori ekstenzivnih i intenzivnih veličina Kroneckerovi simboli, to se svodi na

$$L_{ji} = L_{ij}. \quad (6.95)$$

Ovo se zovu *Onsagerove recipročne relacije*. Zbog mikroskopske obrativosti vremena, vremenska promjena entropije nije bilo kakva kvadratna forma u makroskopskim silama, nego simetrična!

Vrijedi uočiti kako smo ovdje istovremeno imali posla s dva različita shvaćanja vremena. U izrazu (6.89) se pojavljuje vremenska varijabla na gruboj skali, na kojoj se odvija difuzivni proces, i on nije obrativ u vremenu. Formula (6.92) se s druge strane poziva na mikroskopsko, ‘hamiltonijansko’ vrijeme, koje se pojavljuje u jednadžbama gibanja, i koje naravno jesu obrative u vremenu. Izraz (6.95) je lijep spomenik onome koga nije zbnjivala ta razlika.

6.6.1 Primjer: termoelektrični efekt

Ako zagrijemo jedan kraj metalne šipke, između dva kraja će se pojaviti ne samo tok topline, nego i napon. Slično, ako uspostavimo gradijent napona, uz struju će se pojaviti i gradijent temperature. Fenomenološki se to može opisati sustavom vezanih jednadžbi:

$$\begin{aligned} I &= l_{11}\Delta\varphi + l_{12}\Delta T \\ W &= l_{21}\Delta\varphi + l_{22}\Delta T, \end{aligned} \quad (6.96)$$

gdje je I električna struja, W tok topline, a zdesna su odgovarajuće razlike napona φ i temperature T . Koeficijenti l_{ij} se mogu mjeriti i nisu simetrični, jer ovi gradijenti nisu prirodne generalizirane sile za neravnotežnu entropiju. Kad napišemo istu relaciju u tim silama, simetričnost Onsagerovih koeficijenata će imati za posljedicu određenu relaciju među koeficijentima l_{ij} , koja se u principu može provjeriti.

Dok je u ravnoteži stvar navike hoćemo li izabrati energiju ili entropiju kao ishodišni termodinamički potencijal, ovdje nemamo takvog izbora. Generalizirane sile tražimo preko entropije, odnosno disipacije. Zamislimo dva kraja šipke kao dva dijela izoliranog sustava, između kojih dolazi do prijenosa energije

$$\Delta U = -\Delta U_1 = \Delta U_2,$$

te čestica

$$\Delta N = -\Delta N_1 = \Delta N_2.$$

Prilikom navedenog prijenosa doći će do promjene entropije svakog dijela prema

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_1 &= -\frac{\Delta U}{T} + \frac{\mu(T)}{T}\Delta N, \\ \Delta\sigma_2 &= \frac{\Delta U}{T + \Delta T} - \frac{\mu(T + \Delta T) + q\Delta\varphi}{T + \Delta T}\Delta N. \end{aligned} \quad (6.97)$$

Budući da sistem nije u ravnoteži, ukupna entropija će narasti:

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_2 \approx \Delta U \left[-\frac{\Delta T}{T^2} \right] - q\Delta N \left[\frac{\Delta\varphi}{T} + \frac{\Delta T}{q} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right], \quad (6.98)$$

gdje smo stali kod linearnih članova, u skladu s fenomenologijom. Disipacija je onda jednostavno

$$\frac{d}{dt}\Delta\sigma = W \left[-\frac{\Delta T}{T^2} \right] - I \left[\frac{\Delta\varphi}{T} + \frac{\Delta T}{q} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right] \equiv WX_1 + IX_2, \quad (6.99)$$

odakle se čitaju generalizirane sile

$$\begin{aligned} X_1 &= -\frac{\Delta T}{T^2}, \\ X_2 &= -\left[\frac{\Delta\varphi}{T} + \frac{\Delta T}{q} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right], \end{aligned} \quad (6.100)$$

koje idu uz toplinsku struju $W = J_1$ i električnu struju $I = J_2$. Onsagerovi koeficijenti su po definiciji oni koji se pojavljuju u izrazu

$$\begin{aligned} W &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \\ I &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2. \end{aligned} \quad (6.101)$$

Uspoređujući s fenomenološkim zapisom (6.96) dobije se

$$\begin{aligned} l_{11} &= -\frac{L_{22}}{T}, \\ l_{12} &= -\frac{L_{21}}{T^2} - \frac{L_{22}}{q} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right), \\ l_{21} &= -\frac{L_{12}}{T}, \\ l_{22} &= -\frac{L_{11}}{T^2} - \frac{L_{12}}{q} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right). \end{aligned} \quad (6.102)$$

Iz relacije $L_{21} = L_{12}$ onda slijedi da mjereni koeficijenti moraju zadovoljavati

$$l_{12} = \frac{l_{21}}{T} + l_{11} \frac{T}{q} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right). \quad (6.103)$$