

Ivan Živić

STATISTIČKA MEHANIKA



Prirodno-matematički fakultet
Univerzitet u Kragujevcu

Ivan Živić

STATISTIČKA MEHANIKA



Kragujevac, 2006. godine

Odlukom Naučno-nastavnog veća Prirodno-matematičkog fakulteta u Kragujevcu, broj 70/XII-1 od 27.02.2006. godine, odobreno da se štampa kao udžbenik za studente fizike ovog fakulteta.

Izdavač:

Prirodno-matematički fakultet, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac

Za Izdavača:

Prof. dr Srećko Trifunović, dekan

Recenzenti:

Dr Sava Milošević, redovni profesor Fizičkog fakulteta u Beogradu

Dr Sunčica Elezović-Hadžić, vanredni profesor Fizičkog fakulteta u Beogradu

ISBN 86-81829-68-8

© Prirodno-matematički fakultet, Kragujevac

CIP - Katalogizacija u publikaciji
Narodna biblioteka Srbije, Beograd

51-72:53(075.8)

ŽIVIĆ, Ivan

Statistička mehanika / Ivan Živić. -
Kragujevac : Prirodno-matematički fakultet,
2006 (Kragujevac : Skver). - II, 190 str.
: graf. prikazi ; 24 cm

Tiraž 200. - Bibliografija: str. 189-190.

ISBN 86-81829-68-8

a) Matematička fizika

COBISS.SR-ID 130139916

Štampa: Skver, Kragujevac

Tiraž: 200 primeraka • april 2006.

PREDGOVOR

Ova knjiga nastala je kao rezultat predavanja koja, u okviru predmeta Klasična teorijska fizika, držim studentima fizike na Prirodno-matematičkom fakultetu u Kragujevcu. Materijal prezentovan u knjizi podeljen je u osam poglavlja, koja se mogu grupisati u tri međusobno povezana dela.

Prvi deo (poglavlja 1–4) posvećen je klasičnoj statistici ravnotežnih sistema. U prvom poglavlju iznete su osnovne ideje i polazni principi statističke mehanike. Uveden je koncept ansambla sistema i definisani pojmovi mikrostanja i funkcije raspodele. U naredna tri poglavlja, svaki od tri glavna ravnotežna statistička ansambla – mikrokanonski, kanonski i veliki kanonski – posebno je izložen i detaljno analiziran.

Druga celina (poglavlja 5–7) obuhvata statistike ravnotežnih kvantnih sistema. U petom poglavlju najpre su, u vidu podsetnika, izloženi osnovni pojmovi kvantne mehanike, s posebnim naglaskom na mešana stanja i statistički operator. Formalizmi razvijeni u okviru koncepta ansambla sistema, po analogiji su sa klasičnog preneti na kvantni slučaj. Šesto poglavlje posvećeno je sistemima nezavisnih kvantnih čestica i odgovarajućim statistikama: Maxwell-Boltzmann-ovoj, Bose-Einstein-ovoj i Fermi-Dirac-ovoj. U sedmom poglavlju detaljno je obradjen idealni gas identičnih kvantnih čestica, najpre u slučaju bozona, a potom u slučaju fermiona.

U trećem delu (poglavlje 8), prikazane su osnovne metode i jednačine fizičke kinetike, dela statističke mehanike koji se bavi proučavanjem neravnotežnih procesa. Obradjeni materijal izložen je na način koji se može primeniti kako na klasične, tako i na kvantne sisteme koji učestvuju u pomenutim procesima.

Cilj ovog udžbenika je da čitalac ovlada obradjenim formalizmima, pre svega onih koji se odnose na ravnotežne statističke ansamble, i da ih sa lakoćom primeni na rešavanje različitih fizičkih problema u kojima se proučava ponašanje sistema sa velikim brojem stepeni slobode. U tom smislu, u knjizi je težiste stavljeno na metode, dok su samo tipični primeri navedeni. U cilju postizanja dodatne operativnosti u primeni izloženih metoda, kao dopuna udžbeniku, čitaocu se preporučuje odlična zbirka rešenih zadataka na našem jeziku [12], u kojoj su brojni primeri dosta detaljno obradjeni. Gradivo u ovoj knjizi je, kako po redosledu izlaganja tako i po korišćenim oznakama, u potpunosti uskladjeno sa materijalom koji je izložen u navedenoj zbirci zadataka.

Na kraju, sa velikim zadovoljstvom želim da izrazim svoju zahvalnost prof. dr Savi Miloševiću, koji mi je učinio čast da bude recenzent ovog udžbenika. Pored toga, njegov koncept izlaganja statističke fizike, koju je dugi niz godina predavao na univerzitetima u Beogradu i Kragujevcu, u velikoj meri mi je poslužio kao uzor, a njegovi saveti bili od posebne pomoći pri oblikovanju izloženog materijala. Zahvalnost dugujem i drugom recenzentu prof. dr Sunčici Elezović–Hadžić, koja je pažljivo pročitala tekst i dala niz korisnih primedbi i predloga, kao i dr Vladimiru Miljkoviću, koji mi je ukazao na izvesne nejasnoće i nedorečenosti pri definisanju pojedinih pojmova. Sve upućene sugestije i zapažanja su u značajnoj meri doprineli poboljšanju konačnog izgleda ovog udžbenika.

Kragujevac, aprila 2006. godine

Dr Ivan Živić

Sadržaj

1	Principi klasične statističke mehanike	1
1.1	Predmet proučavanja statističke mehanike	1
1.2	Fazni prostor	2
1.3	Mikrostanje sistema	4
1.4	Statistički ansambl sistema	8
1.5	Funkcija raspodele	9
1.6	Srednje vrednosti fizičkih veličina	10
1.7	Liouville-ova teorema	11
1.8	Statistička definicija entropije	15
2	Mikrokanonski ansambl	17
2.1	Postulat o jednakim verovatnoćama	17
2.2	Gustina stanja	19
2.3	Funkcija raspodele u klasičnom limitu	21
2.4	Entropija	24
2.5	Normalni sistemi	24
2.6	Statistička definicija temperature	26
2.7	Pritisak sistema	30
2.8	Klasičan idealni gas	34
2.9	Gibbs-ov paradoks	37
3	Kanonski ansambl	41
3.1	Gibbs-ova teorema o kanonskoj raspodeli	41
3.2	Statistička suma	44
3.2.1	Neinteragujući sistemi čestica	46
3.2.2	Interagujući sistemi čestica – konfiguracioni integral	48
3.3	Termodinamika kanonskog ansambla	49
3.4	Klasičan realni gas	50
3.5	Fluktuacije energije	55
3.6	Maxwell-ova raspodela	58

3.7	Dvočestična korelaciona funkcija	60
3.8	Teorema o jednakoj raspodeli energije	64
3.9	Teorema o viralu	67
4	Veliki kanonski ansambl	71
4.1	Gibbs-ova teorema o velikoj kanonskoj raspodeli	71
4.2	Velika statistička suma	74
4.3	Termodinamika velikog kanonskog ansambla	75
4.4	Fluktuacije broja čestica	78
4.5	Fluktuacije energije	81
5	Formulacija kvantnih statistika	85
5.1	Granice važenja klasične statističke mehanike	85
5.2	Formalizam kvantne mehanike	87
5.2.1	Prostor stanja	87
5.2.2	Opservable	87
5.2.3	Reprezentacije	88
5.2.4	Verovatnoće rezultata merenja	90
5.2.5	Promena stanja sa vremenom	91
5.2.6	Identične čestice	92
5.3	Mešana stanja	94
5.3.1	Statistički operator	94
5.3.2	Jednačina kretanja	96
5.3.3	Energetska reprezentacija – matrica gustine	98
5.3.4	Srednje vrednosti opservabli	99
5.3.5	Operator entropije	100
5.4	Ansambl kvantnih sistema	101
5.4.1	Mikrokanonski ansambl	101
5.4.2	Kanonski ansambl	103
5.4.3	Veliki kanonski ansambl	105
6	Sistem nezavisnih čestica	109
6.1	Sistem Boltzmann-ovih čestica	110
6.2	Sistem identičnih bozona	113
6.3	Sistem identičnih fermiona	116
6.4	Statistika brojeva popunjenosti	119
6.4.1	Raspodela verovatnoće po brojevima popunjenosti	120
6.4.2	Srednje vrednosti brojeva popunjenosti	122
6.4.3	Fluktuacije brojeva popunjenosti	125

7	Kvantni idealni gas	127
7.1	Svojstveni problem slobodne čestice	127
7.2	Idealni gas bozona	130
7.2.1	Bose-Einstein-ove funkcije	130
7.2.2	Osnovne termodinamičke jednačine	132
7.2.3	Idealni gas bozona na visokim temperaturama	134
7.2.4	Bose-Einstein-ova kondenzacija	137
7.2.5	Idealni gas bozona na niskim temperaturama	142
7.3	Idealni gas fermiona	146
7.3.1	Fermi-Dirac-ove funkcije	146
7.3.2	Osnovne termodinamičke jednačine	149
7.3.3	Idealni gas fermiona na visokim temperaturama	151
7.3.4	Fermi-eva temperatura i Fermi-eva energija	153
7.3.5	Idealni gas fermiona na niskim temperaturama	156
8	Elementi fizičke kinetike	161
8.1	Jednočestični fazni prostor	162
8.2	Master jednačina	163
8.3	Fokker-Planck-ova jednačina	170
8.4	Boltzmann-ova kinetička jednačina	172
8.5	H -teorema	178
8.6	Lokalno ravnotežna Maxwell-ova raspodela	180
8.7	Ireverzibilnost makroskopskih procesa	184
	Literatura	189

1

Principi klasične statističke mehanike

1.1 Predmet proučavanja statističke mehanike

Osnovni zadatak statističke mehanike je da deduktivnim pristupom, polazeći od poznatih zakonitosti dinamičkog ponašanja velikog broja mikroobjekata u kombinaciji sa zakonima verovatnoće, teorijski opiše makroskopsko ponašanje fizičkih sistema. U tom smislu možemo reći da statistička mehanika predstavlja teoriju sistema sa veoma velikim brojem stepeni slobode. Iako je doživela veliki uspeh u teorijskom objašnjavanju termodinamičkih osobina fizičkih sistema, formalizam statističke mehanike u zadnje vreme sve više nalazi svoju primenu i u mnogim drugim oblastima prirodnih i društvenih nauka. Tako se danas metodi statističke fizike sa uspehom primenjuju u biologiji, ekonomiji, psihologiji, sociologiji i sl.

Termodinamika, kao fenomenološka disciplina, utvrđuje opšte zakone između veličina kojima opisujemo termodinamičke osobine posmatranog fizičkog sistema. Međutim, samo na osnovu ovih zakona nismo u mogućnosti da odredimo vrednosti određenih termodinamičkih veličina ili da nađemo specifične jednačine, koje povezuju određeni konačan skup parametara kojima definišemo *makroskopsko stanje* sistema.¹ Ove jednačine se zovu jednačine stanja i zavise od prirode posmatranog sistema. Statistička fizika polazi od osnovnih fizičkih zakonitosti klasične, odnosno kvantne mehanike, s ciljem da dâ kompletan opis sistema kao celine. Jasno je da prilikom termodinamičkog opisa za nas nije od posebnog interesa po-

¹U slučaju termodinamičkih sistema koji poseduju samo mehanička svojstva ulogu makroskopskih parametara igraju zapremina sistema V , pritisak P i temperatura T . Ako sistem pored mehaničkih poseduje i magnetne ili električne osobine, ovaj skup treba proširiti magnetnim poljem \vec{H} i magnetizacijom \vec{M} , odnosno električnim poljem \vec{E} i polarizacijom \vec{P} .

jedinačno ponašanje čestica sistema, već nas interesuje njegovo globalno ponašanje. Na primer, u slučaju gasa čestica interesuje nas ukupna energija, a ne energija neke od čestica u sistemu. Činjenica da je svaki termodinamički sistem sastavljen od velikog broja podsistema (najčešće su to čestice) dozvoljava nam da ovaj u suštini mehanički sistem proučavamo metodama razvijenim u mehanici sistema. Medjutim, zbog prisustva velikog broja čestica, čisto mehaničko opisivanje sistema sa tako velikim brojem stepeni slobode nije od velike koristi, jer je praktično nemoguće rešiti veoma veliki broj postavljenih diferencijalnih jednačina kretanja. U cilju prevazilaženja ovih teškoća, pojavila se ideja o kombinovanju metoda mehanike sistema čestica, sa metodama matematičke statistike. Kao rezultat ove kombinacije, negde krajem 19. i početkom 20. veka, nastala je statistička mehanika kao mikroskopska teorija termodinamičkih sistema.

1.2 Fazni prostor

Posmatrajmo mehanički sistem koji je sačinjen od N čestica. U ovom sistemu dinamičko stanje proizvoljne i -te ($i = 1, 2, \dots, N$) čestice određeno je skupom generalisanih koordinata $\vec{q}_i = (q_{ix}, q_{iy}, q_{iz})$ i njima pripadajućim generalisanim impulsima $\vec{p}_i = (p_{ix}, p_{iy}, p_{iz})$. Za ceo sistem reći ćemo da se nalazi u dinamičkom stanju

$$(\vec{p}, \vec{q}) \equiv (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N, \vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N), \quad (1.1)$$

koje je određeno skupom svih generalisanih impulsa i svih generalisanih koordinata, koje jednim imenom zovemo kanonske promenljive. Stanje celog sistema možemo prikazati tačkom u $6N$ -dimenzionom prostoru, formiranog od $3N$ generalisanih koordinata i $3N$ generalisanih impulsa. Ovako definisan prostor zove se *fazni prostor*, ili Γ prostor, a tačke koje u njemu reprezentuju pojedina dinamička stanja sistema *fazne tačke*. Pošto se dinamičko stanje sistema menja sa vremenom, to će i fazna tačka tokom vremena menjati svoj položaj. Putanja koju tokom vremena obrazuje fazna tačka predstavlja liniju u $6N$ -dimenzionom faznom prostoru (fazna trajektorija) i može se predstaviti skupom jednačina u parametarskom obliku

$$\left\{ \vec{p}_i(t), \vec{q}_i(t) \right\} \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (1.2)$$

koje odgovaraju zakonu evolucije dinamičkog stanja sistema. Konkretni oblik zavisnosti generalisanih impulsa i generalisanih koordinata od vremena, možemo dobiti rešavanjem sistema Hamilton-ovih jednačina

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{q}_i}, \quad \frac{d\vec{q}_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}_i}, \quad (1.3)$$

gde je $\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}, t)$ Hamilton-ova funkcija.² Navedene jednačine važe ako na čestice sistema deluju samo potencijalne sile, odnosno ako se generalisana sila \vec{Q}_i (koja odgovara koordinati \vec{q}_i) može izraziti u obliku $\vec{Q}_i = -\frac{\partial U}{\partial \vec{q}_i}$, gde je $U(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N, t)$ potencijalna energija sistema, koja pored generalisanih koordinata može zavisiti i od vremena. Za formiranje jednačina (1.3) neophodno je poznavati Hamilton-ovu funkciju, koja pod dosta opštim uslovima predstavlja ukupnu energiju sistema, i može se prikazati kao zbir kinetičke i potencijalne energije $\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}, t) = T(\vec{p}) + U(\vec{q}, t)$.³ Primetimo da zbog pretpostavljene zavisnosti kinetičke energije samo od impulsa važi $-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{q}_i} = -\frac{\partial U}{\partial \vec{q}_i} = \vec{Q}_i$, pa prvu jednačinu možemo prikazati u obliku $\frac{d\vec{p}_i}{dt} = \vec{Q}_i$. Ako je sistem konzervativan, Hamilton-ova funkcija ne zavisi eksplicitno od vremena $\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q})$ (to će biti slučaj ako je sistem izolovan ili se nalazi u spoljašnjem vremenski nepromenljivom polju) pa će biti integral kretanja, što odgovara zakonu održanja energije.

U proučavanju termodinamičkih sistema susrećemo se sa veoma velikim brojem stepeni slobode, koji je povezan sa prisustvom velikog broja čestica (samo jedan mol supstance sadrži Avogadro-ov broj $N_A \approx 6,022 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹ čestica) pa rešavanje $6N$ Hamilton-ovih jednačina predstavlja ozbiljan matematički zadatak. Uz pretpostavku da čak i možemo da rešimo ovako veliki broj diferencijalnih jednačina, ostaje nam da u dobijena opšta rešenja uvrstimo i $6N$ početnih uslova, tj. potrebno je da za svaku česticu znamo početni položaj i početni impuls (tj. brzinu). Za ovako veliki broj čestica ne postoji eksperiment u kome je to moguće utvrditi. Kako sa povećanjem broja čestica raste i broj Hamilton-ovih jednačina koje treba rešiti, a samim tim i broj početnih dinamičkih stanja koje treba poznavati, sve to zajedno čini problem jako složenim. U daljem izlaganju videćemo kako se problem nemogućnosti rešavanja ovako velikog broja diferencijalnih jednačina i poznavanja početnih uslova, može zaobići primenom metoda matematičke statistike. Štaviše, ispostavlja se da makroskopske veličine kojima opisujemo sistem, postaju tačnije definisane ako je broj čestica u sistemu veći.

²Ovde oznake $\frac{\partial}{\partial \vec{q}_i}$ i $\frac{\partial}{\partial \vec{p}_i}$ predstavljaju trodimenzioni diferencijalni operator $\frac{\partial}{\partial \vec{a}} = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial a_k} \vec{e}_k$, koji na skalar $\varphi(\vec{a})$ deluje na sledeći način $\frac{\partial \varphi}{\partial \vec{a}} = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial \varphi}{\partial a_k} \vec{e}_k$. Oznaka $\frac{\partial \vec{b}}{\partial \vec{a}}$, koju ćemo sresti u daljem tekstu, predstavlja skalarni proizvod $\frac{\partial \vec{b}}{\partial \vec{a}} \equiv \frac{\partial}{\partial \vec{a}} \cdot \vec{b} = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial b_k}{\partial a_k}$, gde je $\vec{b}(\vec{a})$.

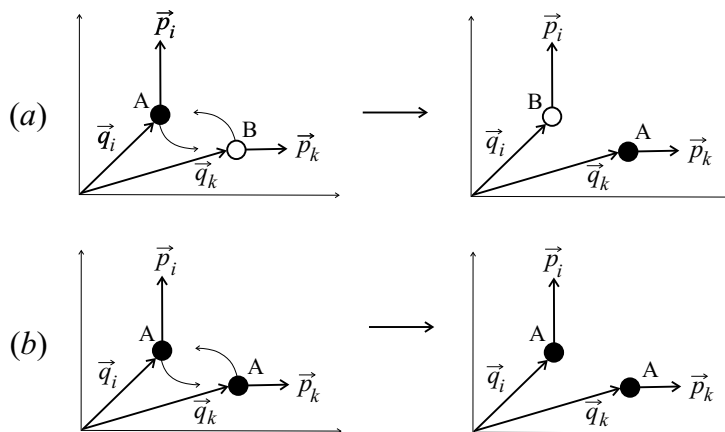
³Hamilton-ova funkcija će se poklapati sa ukupnom energijom sistema, ako je kretanje čestica slobodno ili su veze koje ograničavaju njihovo kretanje stacionarne. Treba napomenuti, da u opštem slučaju, u zavisnosti od izbora generalisanih koordinata, kinetička energija pored generalisanih impulsa može da zavisi i od generalisanih koordinata $T(\vec{p}, \vec{q})$. Medjutim, ako za generalisane koordinate izaberemo pravougle Descartesove koordinate (što je uglavnom slučaj) kinetička energija će zavisiti samo od impulsa čestica sistema, odnosno biti oblika $T(\vec{p}) = \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 / 2m_i$.

1.3 Mikrostanje sistema

S makroskopske tačke gledišta, u zavisnosti od uslova pod kojima se sistem nalazi, stanje sistema definisano je određenim konačnim skupom parametara. Veličine koje određuju uslove pod kojima se sistem nalazi obično su ukupna energija sistema E , broj čestica u sistemu N i zapremina V koja je dostupna sistemu. U zavisnosti od vrste sistema koji proučavamo, makroskopski uslovi mogu biti definisani i drugim veličinama kojima opisuemo uticaj spoljašnjih sila na sistem, kao što je na primer spoljašnje električno (ako je u pitanju dielektrični sistem) ili magnetno polje (u slučaju magnetnog sistema). Na mikroskopskom nivou energija celog sistema opisana je hamiltonijanom \mathcal{H} , koji eksplicitno zavisi od generalisanih impulsa i koordinata, a ako je sistem nekonzervativan i od vremena. Zavisnost hamiltonijana od makroskopskih veličina obično je iskazana implicitno, u vidu graničnih uslova koje treba da zadovolje dinamičke promenljive (impulsi i koordinate).

U mikroskopskom proučavanju sistema od N čestica videli smo da poznavati dinamičko stanje sistema znači poznavati dinamamičko stanje svake pojedine čestice u sistemu, a u prethodnom odeljku smo se uverili da je tačno određivanje dinamičkog stanja sistema sa velikim brojem čestica jako složen matematički problem. Odustajanje od tačnog poznavanja zakona promene dinamičkog stanja (1.2) vodi nas ka uvođenju pojma verovatnoće, da se sistem u trenutku t nadje u stanju (\vec{p}, \vec{q}) , koje ćemo zvati *mikrostanje* sistema, a koje smo u faznom prostoru reprezentovali faznom tačkom. Međutim, imajući u vidu da klasična mehanika predstavlja graničan slučaj kvantne mehanike i da je ponašanje mikročestica u suštini određeno zakonima kvantne fizike, prirodno nametnutu reprezentaciju mikrostanja faznom tačkom moramo korigovati, uzimajući u obzir kvantnomehaničku prirodu mikročestica. Iz narednog razmatranja videćemo da ove korekcije dovode do kvantizacije faznog prostora, tako da jednom mikrostanju sistema umesto fazne tačke, odgovara element konačne zapremine u faznom prostoru.

Klasična fizika prećutno pretpostavlja da je moguće istovremeno odrediti položaj i impuls jedne čestice sa proizvoljnom tačnošću. To bi značilo da bilo koje dve, ma koliko bliske, fazne tačke predstavljaju različita mikrostanja sistema. Pošto je merenje ovih veličina u suštini kvantni proces, a kako iz kvantne mehanike znamo da je istovremeno određivanje položaja i impulsa moguće samo do određene tačnosti, to će i stanje sistema biti locirano sa određenom tačnošću. Ako sa $\Delta q_{i\alpha}$ označimo neodređenost koordinate, a sa $\Delta p_{i\alpha}$ ($i = 1, 2, \dots, N$; $\alpha = x, y, z$) neodređenost impulsa čestice, tada važe Heisenberg-ove relacije neodređenosti $\Delta p_{i\alpha} \Delta q_{i\alpha} \geq h$,



Slika 1.2: Na crtežu (a) prikazana je permutacija dve različite čestice: crne A i bele B. Čestica A nalazi se u stanju (\vec{p}_i, \vec{q}_i) , a čestica B u stanju (\vec{p}_k, \vec{q}_k) . Permutacija čestica očigledno daje novo stanje, u kome se čestica A sada nalazi u stanju (\vec{p}_k, \vec{q}_k) , a čestica B u stanju (\vec{p}_i, \vec{q}_i) . Crtež (b) prikazuje permutaciju dve identične čestice A, koje smo označili istom bojom, tako da ih ne možemo razlikovati. U ovom slučaju ne dobijamo novo stanje, jer ne možemo razlikovati stanje pre, od stanja posle permutacije čestica.

kvantna osobina. Svaka čestica jedne vrste može se okarakterisati konačnim skupom inherentnih parametara (masa, naelektrisanje, spin,...) na osnovu kojih identifikujemo pripadnost čestice određenoj vrsti. Vrednost svakog od posmatranih parametara ista je za bilo koju česticu posmatrane vrste, i prilikom merenja na svakoj od identičnih čestica, uvek ćemo dobiti isti rezultat. Dakle, čestice možemo međusobno razlikovati između različitih vrsta, ali ne i unutar iste vrste čestica.

Posmatrajmo jedno mikrostanje sistema od N identičnih čestica. Ovo stanje sačinjeno je od N pojedinačnih stanja (\vec{p}_i, \vec{q}_i) svake od čestica ($i = 1, \dots, N$). Zamislamo sada da smo izvršili permutaciju dve čestice, odnosno da je između uočenih čestica došlo do međusobne zamene vrednosti parametara (impulsa i prostornih koordinata) kojima su određena njihova pojedinačna stanja (Slika 1.2). Ovo je moguće uraditi ako se čestice mogu premeštati na makroskopska rastojanja, kao što je na primer slučaj kod gasa čestica kada se čestice kreću po celoj zapremini koju zauzima sistem. U ovom slučaju kažemo da se radi o prostorno *nelokalizovanom* sistemu čestica. Ukoliko je kretanje svake od čestica ograničeno na veoma mali deo prostora sistema (kao što je na primer slučaj čestica koje se nalaze u čvorovima kristalne rešetke), tada se čestice ne mogu premeštati na makroskopska rastojanja unutar zapremine sistema. Samim tim ni bilo

koje dve čestice iz sistema ne mogu zameniti mesta, odnosno vrednosti prostornih koordinata. U ovom slučaju kažemo da su čestice prostorno *lokalizovane*, i mi ih u principu možemo razlikovati po mestu lokalizacije.

Pošto se permutacija čestica svodi na medjusobnu zamenu vrednosti parametara kojima su određena njihova pojedinačna stanja, to će u faznom prostoru, sa matematičke tačke gledišta, dovesti do novog stanja sistema kome odgovara nova elementarna fazna ćelija. U sistemu od N čestica ukupan broj permutacija koje možemo napraviti iznosi $N!$ i njima odgovara $N!$ elementarnih faznih ćelija. Ako su čestice identične, prilikom merenja opservers nije u stanju da razlikuje neku od $N!$ reprezentativnih elementarnih faznih ćelija nastalih permutacijom čestica, što znači da svih $N!$ elementarnih faznih ćelija faktički predstavlja jedno mikrostanje sistema (\vec{p}, \vec{q}) . Ovom mikrostanju u faznom prostoru pripada zapremina $N! h^{3N}$, čime broj mikrostanja jednog sistema postaje prebrojiv, odnosno u delu faznog prostora $d\vec{p}d\vec{q}$ postoji ukupno $d\vec{p}d\vec{q}/N! h^{3N}$ različitih mikrostanja.

Posmatrajmo neku fizičku veličinu $A(\vec{p}, \vec{q})$, koja je funkcija mikrostanja (\vec{p}, \vec{q}) . Pošto možemo smatrati da unutar elementa faznog prostora $d\vec{p}d\vec{q}$, veličina $A(\vec{p}, \vec{q})$ ima konstantnu vrednost, to znači da će njena zbirna vrednost, po mikrostanjima unutar elementa $d\vec{p}d\vec{q}$, iznositi $A(\vec{p}, \vec{q}) dN_{ms}$, gde je $dN_{ms} = d\vec{p}d\vec{q}/N! h^{3N}$ ukupan broj različitih mikrostanja unutar posmatranog elementa. Ovo zapažanje nam dozvoljava da sumiranje veličine $A(\vec{p}, \vec{q})$ po proizvoljnom skupu mikrostanja $\{(\vec{p}, \vec{q})\}$, zamenimo integracijom po delu faznog prostora G , koji obuhvata uočeni skup mikrostanja

$$\sum_{\{(\vec{p}, \vec{q})\}} A(\vec{p}, \vec{q}) \rightarrow \int_G A(\vec{p}, \vec{q}) d\Gamma, \quad (1.5)$$

gde smo sa

$$d\Gamma = \frac{d\vec{p}d\vec{q}}{N! h^{3N}}, \quad (1.6)$$

označili elementarnu zapreminu faznog prostora koja je izražena u jedinici $N! h^{3N}$. Sa fizičke tačke gledišta veličina $d\Gamma$ predstavlja broj različitih mikrostanja u elementu $d\vec{p}d\vec{q} = \prod_{i=1}^N d\vec{p}_i d\vec{q}_i$ faznog prostora.

Napomenimo, da u slučaju kada je sistem sačinjen od čestica koje pripadaju većem broju različitih vrsta (na primer od molekula kiseonika, ugljen-dioksida, azota itd.), tada umesto faktora $N!$ u imeniocu izraza (1.6) treba da stoji $\prod_{k=1}^K N_k!$, gde je N_k broj identičnih čestica k -te vrste, a K broj vrsta u sistemu $\sum_{k=1}^K N_k = N$. Isti zaključak važi i u slučaju kada sve čestice u sistemu pripadaju jednoj vrsti, ali su na neki način podeljene u K prostorno lokalizovanih grupa od po N_k čestica (na primer, nekom vrstom

pregrada), tako ne postoji razmena čestica izmedju različitih grupa (grupe se ne mešaju). U ovim situacijama element zapremine faznog prostora sistema treba predstaviti u formi

$$d\Gamma = \prod_{k=1}^K \frac{d\vec{p}^{(k)} d\vec{q}^{(k)}}{N_k! h^{3N_k}} = \prod_{k=1}^K d\Gamma_k . \quad (1.7)$$

Ovde smo sa $\vec{p}^{(k)}$ i $\vec{q}^{(k)}$ označili skup svih impulsa i koordinata (ukupno $6N_k$ veličina) koje odgovaraju česticama k -te grupe, a sa

$$d\Gamma_k = \frac{d\vec{p}^{(k)} d\vec{q}^{(k)}}{N_k! h^{3N_k}} , \quad (1.8)$$

elementarnu zapreminu faznog prostora čestica date grupe.

U klasičnoj statistici i dalje ćemo stanje sistema reprezentovati faznom tačkom i zadržati koncept medjusobnog razlikovanja čestica. Pomenute kvantnomehaničke korekcije morali smo uzeti u obzir kako bi za sistem koji se nalazi pod određenim makroskopskim uslovima tačno odredili broj mikrostanja u kojima sistem može da se nadje, i time izbegli mogućnost izvodjenja nekih pogrešnih zaključaka (videti odeljak 2.9) sledeći samo logiku klasične fizike.

1.4 Statistički ansambl sistema

U eksperimentalnom proučavanju sistema sa velikim brojem čestica mi vršimo njegovo makroskopsko posmatranje u toku nekog konačnog vremenskog intervala, u toku koga sistem prolazi kroz niz mikrostanja u skladu za zakonom evolucije. Posle dovoljno dugog vremena posmatranja možemo smatrati da će sistem proći kroz skoro sva moguća mikrostanja. Ovaj stav koji je u statističkoj fizici poznat kao *ergodička hipoteza*, dozvoljava nam da u teorijskom proučavanju umesto jednog sistema, istovremeno posmatramo skup identičnih⁴ fizičkih sistema od kojih se svaki nalazi u različitom mikrostanju iz skupa svih mogućih mikrostanja. Ovako obrazovan skup sistema zovemo *statistički ansambl sistema*.

Ideja ansambla je da vremensku evoluciju realnog sistema i njegovog prolaska kroz različita mikrostanja sistema, zamenimo ekvivalentnim skupom zamišljenih kopija sistema (u smislu jednakosti makroskopskih uslova), koji je formiran tako da počevši od nekog trenutka, svaki član ansambla za

⁴Ovde osobina identičnosti podrazumeva da se svi sistemi nalaze pod istim makroskopskim uslovima.

početno stanje ima jedno mikrostanje iz skupa svih mogućih mikrostanja sistema. Na taj način rešavamo problem utvrđivanja početnih uslova. Sada možemo svaki član iz ansambla, odnosno svako mikrostanje, reprezentovati faznom tačkom koja će se kroz fazni prostor, kretati u skladu s Hamiltonovim jednačinama. Dakle umesto vremenske evolucije realnog sistema, mi u ansamblu sistema vršimo istovremeno posmatranje evolucije skupa sistema, pri čemu se u početnom trenutku svaki član iz ansambla nalazio u različitom mikrostanju. Medjutim, problem vremenske evolucije svakog od sistema iz ansambla i dalje ostaje nerešen jer ne znamo rešenja Hamiltonovih jednačina. Ovaj problem rešavamo uvodjenjem pojma verovatnoće nalaženja nekog od članova ansambla u odredjenom mikrostanju i odredjenom trenutku vremena.

S obzirom na tip kontakta koji sistem ostvaruje sa okolinom, u statističkoj fizici se uglavnom proučavaju tri vrste ansambla: *mikrokanonski*, *kanonski* i *veliki kanonski*. U slučaju mikrokanonskog ansambla sistem je potpuno izolovan u odnosu na okolinu, tako da su njegova zapremina, energija i broj čestica konstantni. Kod kanonskog ansambla dopušta se mogućnost da sistem razmenjuje energiju sa okolinom (sa kojom je u toplotnoj ravnoteži), a kod velikog kanonskog ansambla i čestice. Svaki od ova tri tipa ansambla biće posebno i detaljno proučen. Napomenimo da pored navedenih, postoje i drugi tipovi ansambla, kao na primer izobarno-izotermni ansambl, koji sa okolinom razmenjuje samo energiju ali je dozvoljena mogućnost promene zapremine, s tim što pritisak sistema ostaje konstantan. Medjutim, ovaj i slični ansambli ne nalaze tako široku primenu u statističkoj fizici kao prva tri.

1.5 Funkcija raspodele

Pošto nismo u stanju da tačno odredimo mikrostanje u kome se posmatrani sistem nalazi, pokazalo se pogodnim da umesto egzaktnog nalaženja mikrostanja u nekom trenutku vremena, odredimo verovatnoću nalaženja sistema u svakom od mogućih mikrostanja. Raspodelu verovatnoće, po mikrostanjima, u nekom vremenskom trenutku t , izražavamo preko funkcije raspodele $f(\vec{p}, \vec{q}, t)$, koja mora da zadovolji uslov normiranja

$$\sum_{\text{ceo skup } \{\vec{p}, \vec{q}\}} f(\vec{p}, \vec{q}, t) = 1, \quad (1.9)$$

gde sumiranje vršimo po svim mogućim mikrostanjima sistema. Odavde, u skladu s formulom (1.5), sa navedenog sumiranja možemo preći na inte-

graciju po celom faznom prostoru Γ , odnosno

$$\int_{\Gamma} f(\vec{p}, \vec{q}, t) d\Gamma = 1. \quad (1.10)$$

Ostaje još da se bliže odredi oblik funkcije raspodele $f(\vec{p}, \vec{q}, t)$. Vrednosti ove funkcije mogu se odrediti u sledećem eksperimentu. Posmatrajmo jedan realan sistem i neka je t trenutak u kome počinje posmatranje, a τ ukupno vreme posmatranja, za koje ćemo pretpostaviti da je dovoljno veliko da sistem u toku njega praktično prodje kroz sva moguća mikrostanja. Ako sa $\Delta\tau(\vec{p}, \vec{q}, t)$ označimo deo vremena koje sistem provede u mikrostanju sa impulsom \vec{p} i koordinatom \vec{q} , biće $f(\vec{p}, \vec{q}, t) = \Delta\tau(\vec{p}, \vec{q}, t)/\tau$. Mi dakle posmatramo kretanje sistema kroz fazni prostor, a verovatnoću nalaženja sistema u nekom mikrostanju odredjujemo kao relativno vreme koje sistem provede u posmatranom mikrostanju.

Na jeziku ansambla, funkcija $f(\vec{p}, \vec{q}, t)$ predstavlja verovatnoću da u nekom trenutku t , iz ansambla sistema slučajno izabrani sistem bude u mikrostanju sa impulsom \vec{p} i koordinatom \vec{q} .

1.6 Srednje vrednosti fizičkih veličina

Posmatrajmo neku fizičku veličinu A , počevši od nekog trenutka t , u toku vremenskog intervala τ . Rezultat koji dobijamo merenjem posmatrane veličine u zadatom vremenskom intervalu, predstavlja njenu vremensku srednju vrednost

$$\langle A \rangle_{\tau} = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} A(t') dt'. \quad (1.11)$$

Ako je sistem u stanju termodinamičke ravnoteže⁵ veličina $\langle A \rangle_{\tau}$ neće zavisiti od izbora trenutka t , dok će u suprotnom slučaju zavisiti. Sa mikroskopske tačke gledišta dobijena merena vrednost se može shvatiti kao rezultat usrednjavanja veličine A po onim mikrostanjima sistema kroz koja je on prošao tokom vremena τ . Ako je τ dovoljno veliko, tada će sistem na osnovu ergodičke hipoteze proći kroz skoro sva moguća mikrostanja, pa u tom slučaju makroskopsku vrednost mikrofizičke veličine⁶ $A(\vec{p}, \vec{q})$ možemo dobiti usrednjavanjem po ansamblu

$$\langle A \rangle = \int_{\Gamma} A(\vec{p}, \vec{q}) f(\vec{p}, \vec{q}, t) d\Gamma, \quad (1.12)$$

⁵Za neki sistem kažemo da je u termodinamičkoj ravnoteži ako se njegovo stanje, određeno skupom makroskopskih parametara, ne menja s vremenom.

⁶Pretpostavićemo da A kao mikroskopska veličina ne zavisi eksplicitno od vremena.

koje se svodi na navedenu integraciju po celom faznom prostoru. Dakle, umesto vremenske srednje vrednosti možemo izvršiti usrednjavanje veličine A po ansamblu sistema. Uz pretpostavku važenja ergodičke hipoteze, navedene srednje vrednosti moraju biti jednake

$$\langle A \rangle_\tau = \langle A \rangle. \quad (1.13)$$

Jedna od najvažnijih fizičkih veličina koju srećemo u statističkoj fizici je unutrašnja energija sistema, koja zapravo predstavlja srednju vrednost hamiltonijana, koji je jednak zbiru kinetičke i potencijalne energije svih čestica

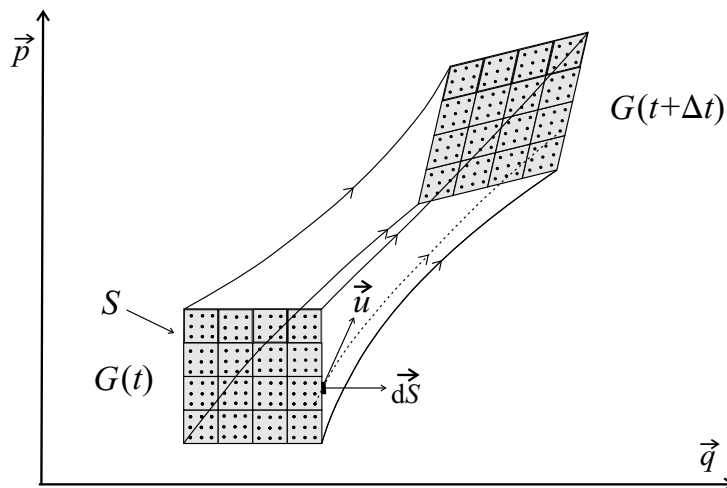
$$\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) = T(\vec{p}) + U(\vec{q}), \quad (1.14)$$

gde smo uzeli da kinetička energija zavisi samo od impulsa, a potencijalna samo od koordinata (sistem je konzervativan). Na osnovu formule (1.12) sledi da će unutrašnja energija biti jednaka srednjoj vrednosti, gore definisanog hamiltonijana po ansamblu sistema, a iz (1.13) da će ovako računata vrednost biti jednaka merenoj vrednosti.

U procesu merenja mi određujemo makroskopske vrednosti veličina koje su u statistici definisane u odnosu na sistem koji sadrži proizvoljan broj čestica N . Pošto je u termodinamici broj N veoma veliki (praktično beskonačan), rezultati koje dobijamo u statistici treba preslikati na termodinamičke vrednosti u limesu $N \rightarrow \infty$, ali tako da zapremina po čestici V/N (odnosno gustina) ostane konstantna. Prelaz sa statistike na termodinamiku primenom navedenog graničnog procesa zovemo *termodinamički limes*. U tom smislu termodinamičke veličine koje dobijamo preko srednjih vrednosti mikroskopskih veličina po ansamblu treba shvatiti kao rezultat koji dobijamo nakon primene termodinamičkog limesa.

1.7 Liouville-ova teorema

Posmatrajmo jedan statistički ansambl i pretpostavimo da se ukupan broj sistema u ansamblu (tj. broj mogućih mikrostanja) ne menja tokom vremena. Iz datog ansambla sistema izdvojimo određeni podskup sistema, koji je u trenutku t reprezentovan određenim skupom mikrostanja kojima u faznom prostoru odgovara zapremina $G(t)$. Posmatrani podskup evoluirao po Hamilton-ovim jednačinama (1.3), tako da će u nekom donijem trenutku $t + \Delta t$, mikrostanja u kojima se nalaze pojedini članovi iz posmatranog podskupa sistema, zauzeti zapreminu $G(t + \Delta t)$ u nekom drugom delu faznog prostora (Slika 1.3). Ako sa N_Γ označimo broj svih mikrostanja, a sa N_G broj mikrostanja koja su obuhvaćena zapreminom G ,



Slika 1.3: Kretanje faznih tačaka kroz fazni prostor. U početnom trenutku određeni skup N_G faznih tačaka obuhvaćen je faznom zapreminom $G(t)$, kvadratnog oblika. Brzina fazne tačke predstavljena je vektorom \vec{u} , a element površi S koja obuhvata zapreminu $G(t)$ označili smo sa $d\vec{S}$. Oblast koju zauzima posmatrani skup faznih tačaka, tokom vremena se pomera i menja oblik, pa će u nekom kasnijem trenutku imati oblik deformisanog kvadrata zapremine $G(t + \Delta t)$. Na osnovu Liouville-ove teoreme veličina fazne zapremine se tokom vremena ne menja $G(t) = G(t + \Delta t)$.

tada je verovatnoća nalaženja sistema u nekom od N_G mikrostanja data izrazom

$$w = \frac{N_G}{N_\Gamma} = \int_G f(\vec{p}, \vec{q}, t) d\Gamma, \quad (1.15)$$

odnosno elementarna verovatnoća

$$dw = \frac{dN_\Gamma}{N_\Gamma} = f(\vec{p}, \vec{q}, t) d\Gamma. \quad (1.16)$$

Broj mikrostanja po jedinici zapremine faznog prostora, tj. fazna gustina mikrostanja biće

$$\rho = \frac{dN_\Gamma}{d\Gamma} = N_\Gamma f(\vec{p}, \vec{q}, t), \quad (1.17)$$

pa je ukupan fluks mikrostanja kroz površ S koja obuhvata zapreminu G (tj. broj mikrostanja koja u jedinici vremena napuste zapreminu G) dat izrazom

$$\Phi = \oint_S \rho \vec{u} \cdot d\vec{S} = \oint_S N_\Gamma f(\vec{p}, \vec{q}, t) \vec{u} \cdot d\vec{S}, \quad (1.18)$$

gde smo sa $\vec{u} = (\dot{p}_1, \dot{p}_2, \dots, \dot{p}_N, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_N)$ označili vektor brzine fazne tačke u faznom prostoru.

Pošto se broj mikrostanja tokom vremena ne menja važiće jednačina kontinuiteta, koja tvrdi da je smanjenje broja mikrostanja N_G u zapremini G jednako fluksu mikrostanja kroz površ S koja obuhvata posmatranu zapreminu

$$-\frac{\partial N_G}{\partial t} = \Phi. \quad (1.19)$$

Izraz na levoj strani možemo naći diferenciranjem (1.15) po vremenu, a fluks Φ je dat formulom (1.18), pa poslednji izraz možemo predstaviti u vidu

$$-\int_G \frac{\partial f(\vec{p}, \vec{q}, t)}{\partial t} d\Gamma = \oint_S f(\vec{p}, \vec{q}, t) \vec{u} \cdot d\vec{S}. \quad (1.20)$$

Površinski integral na desnoj strani možemo na osnovu Gauss-ove teoreme pretvoriti u zapreminski

$$-\int_G \frac{\partial f(\vec{p}, \vec{q}, t)}{\partial t} d\Gamma = \int_G \nabla \cdot (f(\vec{p}, \vec{q}, t) \vec{u}) d\Gamma. \quad (1.21)$$

Da bi dobijeni izraz važio za proizvoljnu zapreminsku oblast G , mora biti ispunjeno

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot (f\vec{u}) = 0. \quad (1.22)$$

Drugi član ovog izraza predstavlja divergenciju funkcije $f\vec{u}$ u faznom prostoru, na osnovu čega možemo pisati

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial}{\partial \vec{p}_i} (f\dot{p}_i) + \frac{\partial}{\partial \vec{q}_i} (f\dot{q}_i) \right] = 0, \quad (1.23)$$

odnosno

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial \vec{p}_i} \dot{p}_i + \frac{\partial f}{\partial \vec{q}_i} \dot{q}_i \right) + f \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial \vec{p}_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial \vec{q}_i} \right) = 0. \quad (1.24)$$

Uvrštavanjem (1.3) u dobijeni izraz, druga suma postaje identički jednaka nuli, pa je

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{q}_i} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}_i} \frac{\partial f}{\partial \vec{q}_i} \right), \quad (1.25)$$

ili u konciznoj formi

$$\frac{\partial f}{\partial t} = [\mathcal{H}, f], \quad (1.26)$$

gde smo sa $[\mathcal{H}, f]$ označili Poisson-ovu zagradu⁷ funkcija funkcija \mathcal{H} i f . Dobijeni izraz predstavlja jednačinu koju treba da zadovoljava funkcija raspodele f i zove se Liouville-ova jednačina. Na osnovu formule za totalni diferencijal

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + [f, \mathcal{H}], \quad (1.27)$$

i Liouville-ove jednačine (1.26) sledi

$$\frac{df}{dt} = 0. \quad (1.28)$$

Dobijena formula predstavlja matematički iskaz Liouville-ove teoreme, koja tvrdi da se funkcija raspodele ne menja duž fazne trajektorije, pa u tom smislu predstavlja integral kretanja. Pošto je f konstanta kretanja, iz formule (1.17) sledi i da će fazna gustina mikrostanja ρ , takodje biti konstanta kretanja, tj. neće se menjati duž fazne trajektorije. Imajući u vidu da je broj mikrostanja konstantan, odavde izvodimo zaključak da se ni veličina fazne zapremine G koja obuhvata uočeni skup mikrostanja, neće menjati s vremenom. Odnosno, Liouville-ova teorema za posledicu ima tvrdnju, da se zapremina oblasti faznog prostora koju zauzima određeni skup faznih tačaka tokom evolucije ne menja, tj. tokom vremena može se menjati samo oblik oblasti ali ne i njena zapremina (Slika 1.3). Drugim rečima, delići faznog prostora koji reprezentuju odabrani skup mikrostanja sistema, tokom kretanja se ponašaju kao nestišljiv fluid.

Pretpostavimo sada da se sistem nalazi u ravnotežnom stanju. To znači da se srednje vrednosti veličina (1.12) ne menjaju sa vremenom. Potreban uslov za to je da funkcija raspodele ne zavisi eksplicitno od vremena

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0, \quad (1.29)$$

već samo od impulsa i koordinata $f(\vec{p}, \vec{q})$, tako da se pridruženi ansambl sistema nalazi u stacionarnom stanju. U ovom slučaju, Liouville-ova jednačina (1.26) dobija jednostavan oblik

$$[\mathcal{H}, f] = 0. \quad (1.30)$$

⁷Poisson-ova zagrada dve proizvoljne funkcije $g(p_i, q_i, t)$ i $h(p_i, q_i, t)$ ($i = 1, 2, \dots, n$) definiše se izrazom

$$[g, h] = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial g}{\partial q_i} \frac{\partial h}{\partial p_i} - \frac{\partial g}{\partial p_i} \frac{\partial h}{\partial q_i} \right).$$

Najjednostavnije rešenje predstavlja slučaj kada je funkcija raspodele konstantna u celom faznom prostoru

$$f(\vec{p}, \vec{q}) = \text{const.}, \quad (1.31)$$

što odgovara slučaju kada su sva mikrostanja podjednako verovatna. Opštije rešenje za $f(\vec{p}, \vec{q})$ je mogućnost da zavisnost funkcije f od impulsa i koordinata bude izražena implicitno preko Hamilton-ove funkcije $\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q})$, odnosno da f pripada klasi funkcija oblika

$$f(\vec{p}, \vec{q}) = F\left(\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q})\right), \quad (1.32)$$

gde je F proizvoljna funkcija. Odavde vidimo da u stanju ravnoteže ni hamiltonijan sistema ne sme eksplicitno da zavisi od vremena, jer bi u suprotnom, funkcija raspodele zavisila od vremena. Sem toga, u stanju ravnoteže srednja vrednost po ansamblu bilo koje fizičke veličine, pa samim tim i hamiltonijana, ne sme da zavisi od vremena, za što je na osnovu formule (1.12) potreban uslov da funkcija raspodele i posmatrana fizička veličina ne zavise eksplicitno od vremena.

Relacija (1.32) je dobijena na osnovu čisto mehaničkih razmatranja i u ovom momentu predstavlja maksimum informacija koje imamo o obliku funkcije raspodele. Da bismo bliže odredili njenu zavisnost od hamiltonijana moramo uvesti dodatne pretpostavke koje se tiču fizičkih karakteristika sistema koje data funkcija raspodele opisuje, a posebno je potrebno specificirati makroskopske uslove pod kojima se dati sistem nalazi.

1.8 Statistička definicija entropije

Gibbs je entropiju definisao preko srednje vrednosti logaritma funkcije raspodele po statističkom ansamblu

$$S = -k \left\langle \ln f(\vec{p}, \vec{q}, t) \right\rangle, \quad (1.33)$$

gde je $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$ Boltzmann-ova konstanta. Na osnovu formule (1.12) dati izraz možemo napisati u razvijenom obliku

$$S = -k \int_{\Gamma} f(\vec{p}, \vec{q}, t) \ln f(\vec{p}, \vec{q}, t) d\Gamma. \quad (1.34)$$

Iz navedene formule možemo videti da ovako definisana entropija može opisivati samo ansamble sistema koji se nalaze u stanju ravnoteže. Naime,

ako entropiju posmatramo kao funkciju vremena, tada će za dva proizvoljna trenutka t i t' biti

$$S(t) = -k \int_{\Gamma} f(\vec{p}(t), \vec{q}(t), t) \ln f(\vec{p}(t), \vec{q}(t), t) d\Gamma(t), \quad (1.35)$$

$$S(t') = -k \int_{\Gamma} f(\vec{p}(t'), \vec{q}(t'), t') \ln f(\vec{p}(t'), \vec{q}(t'), t') d\Gamma(t'). \quad (1.36)$$

Imajući u vidu da je na osnovu Liouville-ove teoreme $f(\vec{p}(t), \vec{q}(t), t) = f(\vec{p}(t'), \vec{q}(t'), t')$, kao i $\Gamma(t) = \Gamma(t')$, biće: $S(t) = S(t')$. Dakle, ovako definisana entropija se ne menja s vremenom i može se prihvatiti samo za opisivanje sistema koji se nalaze u stanju termodinamičke ravnoteže, jer tada entropija ima maksimalnu vrednost i ne menja se s vremenom. Pored toga, pošto u ravnotežnom stanju funkcija raspodele ne zavisi eksplicitno od vremena, formula (1.33) postaje $S = -k \langle \ln f(\vec{p}, \vec{q}) \rangle$. U daljem izlaganju, na nizu primera, uverićemo se da Gibbs-ova definicija statističke entropije ima sve osobine termodinamičke entropije i da se rezultati koje dobijamo njenom primenom poklapaju sa rezultatima iz termodinamike.

U slučaju ansambla koji opisuju neravnotežne sisteme, kao što sledi iz drugog zakona termodinamike, entropija se menja tokom vremena, tako da se pomenuta definicija entropije ne može primeniti na ove sisteme. U cilju definisanja entropije koja će opisivati neravnotežne ansamble, činjeni su različiti pokušaji u pravcu modifikacije vremenski zavisne funkcije raspodele, koja će kao rezultat primene formule (1.33) dati entropiju koja će biti vremenski zavisna. Međutim, nijedan pokušaj do sada nije dao generalno primenljiv recept, već su se pojedine definicije odnosile samo na specifične sisteme, pa samim tim imale ograničenu primenu. Jednu od definicija vremenski promenljive entropije dao je Boltzmann. Međutim, kao što ćemo videti u poglavlju 8, njegova definicija odnosi se na jednočestičnu funkciju raspodele, a ne na funkciju raspodele celog sistema, i važi samo za jako razredjeni gas čestica.

2

Mikrokanonski ansambl

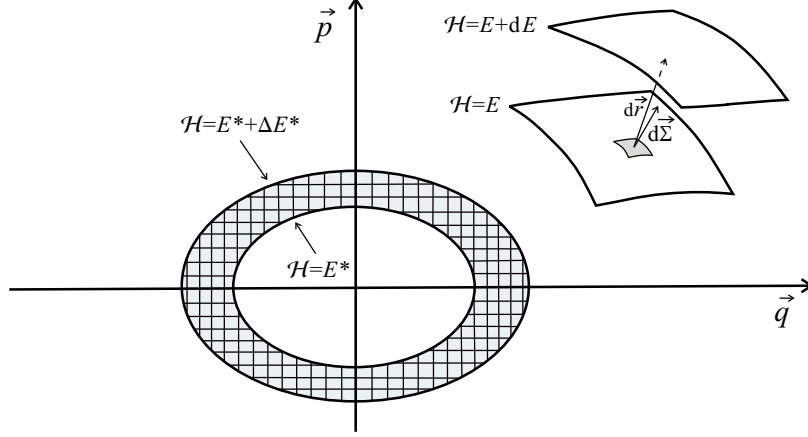
Posmatrajmo sistem kod koga su zapremina V i broj čestica u sistemu N konstantne veličine. Ukoliko razmatrani sistem izolujemo od okoline, posle izvesnog vremena on će dospeti u termodinamički ravnotežno stanje konstantne energije koja se nalazi u veoma uzanom intervalu između E^* i $E^* + \Delta E^*$, gde je ΔE^* mala veličina određena Heisenberg-ovom relacijom neodređenosti za energiju i vreme $\Delta E^* \Delta t^* \geq h$. Ansambl sistema kojim opisujemo sva moguća mikrostanja, u kojima se pod navedenim uslovima može naći posmatrani sistem, nazivamo *mikrokanonski ansambl*.

2.1 Postulat o jednakim verovatnoćama

Pošto je sistem izolovan, ne postoje razlozi zbog kojih bi verovatnoće pojavljivanja pojedinih mikrostanja bile različite. Zbog toga ćemo uvesti postulat o *a priori* jednakoj verovatnoći pojavljivanja različitih mikrostanja u mikrokanonskom ansamblu. Naime, pretpostavićemo da su sva mikrostanja podjednako verovatna, pa funkciju raspodele verovatnoće za mikrokanonski ansambl možemo predstaviti u obliku

$$f(\vec{p}, \vec{q}) = \begin{cases} \frac{1}{\Delta\Gamma(E^*)} & E^* \leq \mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) \leq E^* + \Delta E^* \\ 0 & \text{van ovog intervala,} \end{cases} \quad (2.1)$$

gde je $\Delta\Gamma(E^*)$ konstantna veličina (nezavisna od impulsa i koordinata) koja zavisi od makroskopskih uslova, prvenstveno od energije sistema E^* , mada može da zavisi i od drugih parametara kao što su zapremina V i ukupan broj čestica N . Iz izraza za funkciju raspodele vidimo da je ona različita od nule samo za ona mikrostanja za koja hamiltonijan sistema $\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q})$ leži u



Slika 2.1: U delu faznog prostora izmedju energetskih hiperpovršni E^* i $E^* + \Delta E^*$ funkcija raspodele mikrokanonskog ansambla ima konstantnu vrednost $1/\Delta\Gamma(E^*)$, a van ove oblasti jednaka je nuli. Veličina fazne zapremine $\Delta\Gamma(E^*)$, izražena u jedinicama $N! h^{3N}$, predstavlja ukupan broj različitih mikrostanja koja stoje na raspolaganju mikrokanonskom ansamblu. U gornjem desnom uglu posebno je prikazan deo hiperpovršni proizvoljne energije $\mathcal{H} = E$ sa odgovarajućim elementom $d\Sigma$. Pri pomeranju sa površi $\mathcal{H} = E$ na blisku površ $\mathcal{H} = E + dE$, duž proizvoljnog pravca $d\vec{r}$, Hamilton-ova funkcija se promeni za iznos dE .

mikrodomenu¹ energije izmedju E^* i $E^* + \Delta E^*$. Pošto sistem ne može da se nadje u stanjima sa energijom van ovog intervala, funkcija raspodele za ta mikrostanja jednaka je nuli. Imajući u vidu da funkcija raspodele mora biti normirana, važiće

$$\frac{1}{\Delta\Gamma(E^*)} \int_{E^* \leq \mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) \leq E^* + \Delta E^*} d\Gamma = 1, \quad (2.2)$$

odnosno

$$\Delta\Gamma(E^*) = \int_{E^* \leq \mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) \leq E^* + \Delta E^*} d\Gamma. \quad (2.3)$$

Oдавde vidimo da $\Delta\Gamma(E^*)$ predstavlja zapreminu faznog prostora omeđenu energetskim hiperpovršima $\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) = E^*$ i $\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) = E^* + \Delta E^*$ (Slika 2.1). Pošto je zapremina faznog prostora bezdimenziona veličina, izražena brojem elementarnih faznih ćelija koje odgovaraju različitim mikrostanjima sistema, vidimo da veličina $\Delta\Gamma(E^*)$ (koja se naziva termodinamička težina) predstavlja ukupan broj različitih mikrostanja u kojima se može naći mikrokanonski sistem.

¹Oдавde i potiče naziv za ovu vrstu ansambla.

2.2 Gustina stanja

Posmatrajmo deo faznog prostora koji zatvara energetska hiperpovrš proizvoljne energije $\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) = E$. Zapremina ove oblasti iznosi

$$\Gamma(E) = \int_{\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) \leq E} d\Gamma, \quad (2.4)$$

i predstavlja ukupan broj mikrostanja čija je energija manja ili jednaka E . Sada $\Delta\Gamma(E)$ možemo da izrazimo relacijom

$$\Delta\Gamma(E) = \Gamma(E + \Delta E) - \Gamma(E). \quad (2.5)$$

Imajući u vidu da je $\Delta E \ll E$, možemo $\Gamma(E + \Delta E)$ da razvijemo u red do linearnog člana

$$\Gamma(E + \Delta E) = \Gamma(E) + \frac{\partial\Gamma}{\partial E} \Delta E = \Gamma(E) + \Omega(E) \Delta E, \quad (2.6)$$

gde smo uveli veličinu

$$\Omega(E) = \frac{\partial\Gamma}{\partial E}, \quad (2.7)$$

koja se naziva *gustina stanja* i predstavlja broj mikrostanja po jediničnom intervalu energije. Kombinacijom (2.5) i (2.6) dobijamo

$$\Delta\Gamma(E) = \Omega(E) \Delta E. \quad (2.8)$$

Da bismo na osnovu formule (2.7) odredili gustinu stanja $\Omega(E)$ moramo najpre naći $\Gamma(E)$. U tom cilju posmatrajmo energetska hiperpovrš $\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) = E$ i na njoj uočimo element $d\vec{\Sigma} = d\Sigma \vec{n}_0$, gde je \vec{n}_0 ort normale na ovu površ (Slika 2.1). Neka je $d\vec{r}$ elementarni pomeraj u faznom prostoru u odnosu na ovaj element ka hiperpovrši energije $E + dE$. Tada se element fazne zapremine $d\Gamma$, može predstaviti u obliku

$$d\Gamma = d\Sigma \vec{n}_0 \cdot d\vec{r}. \quad (2.9)$$

S druge strane, promena energije odnosno elementarna promena Hamilton-ove funkcije pri ovom pomeraju biće²

$$dE = d\mathcal{H} = \text{grad}\mathcal{H} \cdot d\vec{r} = |\text{grad}\mathcal{H}| \vec{n}_0 \cdot d\vec{r}, \quad (2.10)$$

²U daljem tekstu \mathcal{H} ćemo zadržati kao oznaku za funkciju promenljivih \vec{p} i \vec{q} , dok ćemo sa E označiti moguće vrednosti ove funkcije koje istovremeno predstavljaju i moguće vrednosti energije sistema.

gde smo sa

$$\text{grad}\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}_i} \vec{e}_{\vec{p}_i} + \sum_{i=1}^N \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{q}_i} \vec{e}_{\vec{q}_i}, \quad (2.11)$$

označili gradijent funkcije $\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q})$ u faznom prostoru. Ovde smo (imajući u vidu da je gradijent proizvoljne funkcije normalan na površ u čijim tačkama je ta funkcija konstantna) iskoristili činjenicu da je $\text{grad}\mathcal{H} = |\text{grad}\mathcal{H}| \vec{n}_0$. Kombinacijom (2.9) i (2.10) sledi

$$d\Gamma = \frac{d\Sigma dE}{|\text{grad}\mathcal{H}|}, \quad (2.12)$$

pa se integral (2.4) može napisati u obliku

$$\Gamma(E) = \int_{\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) \leq E} d\Gamma = \int_{E_{min}}^E \left(\int_{\Sigma(E)} \frac{d\Sigma}{|\text{grad}\mathcal{H}|} \right) dE. \quad (2.13)$$

Poslednji izraz pokazuje da smo fazni prostor izdelili hiperpovršima $\Sigma(E)$ konstantne energije, na vrlo tanke ljuske debljine dE , gde smo integraciju izvršili najpre po jednoj takvoj ljusci, a potom po svim ljuskama, počevši od neke minimalne energije E_{min} , pa do maksimalne E . Diferenciranjem poslednjeg izraza po energiji, a imajući u vidu formulu (2.7), gustinu stanja možemo predstaviti u obliku površinskog integrala u faznom prostoru

$$\Omega(E) = \int_{\Sigma(E)} \frac{d\Sigma}{|\text{grad}\mathcal{H}|}, \quad (2.14)$$

gde se integracija vrši po hiperpovršini energije E .

Ponekad je potrebno da umesto funkcije raspodele verovatnoće $f(\vec{p}, \vec{q})$ koja je definisana u faznom prostoru, predjemo na funkciju raspodele u energetsom prostoru $f^{(E)}(E)$, koja određuje verovatnoću da se sistem nadje u stanju sa energijom E . Pomenuti prelaz možemo da ostvarimo tako što ćemo sabrati verovatnoće onih mikrostanja čija je energija E . U tom cilju poći ćemo od uslova normiranja funkcije $f(\vec{p}, \vec{q})$ u faznom prostoru, a potom uz pomoć relacije (2.12) preći na energetska prostora

$$\int_{\Gamma} f(\vec{p}, \vec{q}) d\Gamma = \int_{E_{min}}^{\infty} \left(\int_{\Sigma(E)} \frac{f(\vec{p}, \vec{q})}{|\text{grad}\mathcal{H}|} d\Sigma \right) dE = 1. \quad (2.15)$$

Odavde, na osnovu uslova normiranja $\int_{E_{min}}^{\infty} f^{(E)}(E) dE = 1$, u energetsom prostoru, uočavamo da izraz u zagradi predstavlja traženu funkciju

raspodele po energijama

$$f^{(E)}(E) = \int_{\Sigma(E)} \frac{f(\vec{p}, \vec{q})}{|\text{grad}\mathcal{H}|} d\Sigma. \quad (2.16)$$

Iz dobijenog izraza vidimo da $f^{(E)}(E)$ računamo tako što u faznom prostoru izraz oblika $f(\vec{p}, \vec{q})/|\text{grad}\mathcal{H}|$ integralimo po hiperpovršni konstantne energije $\Sigma(E)$. Pošto u svim tačkama hiperpovršni $\Sigma(E)$ važi $\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) = E$, to znači da u poslednjem integralu funkcija raspodele po impulsima i koordinatama ima konstantnu vrednost $f(\vec{p}, \vec{q}) \equiv f(\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q})) = f(E)$ pa može izaći ispred integrala, koji nakon toga prema formuli (2.14) predstavlja gustinu stanja $\Omega(E)$, pa je

$$f^{(E)}(E) = f(E)\Omega(E). \quad (2.17)$$

Ustanovljena relacija je opšteg karaktera i možemo je primeniti na proizvoljnu funkciju raspodele. U slučaju mikrokanonskog ansambla, $f(\vec{p}, \vec{q})$ je data izrazom (2.1) tako da je

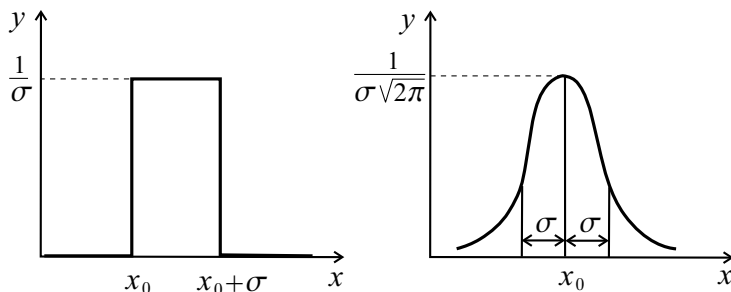
$$f^{(E)}(E) = \begin{cases} \frac{\Omega(E^*)}{\Delta\Gamma(E^*)} & E^* \leq E \leq E^* + \Delta E^* \\ 0 & \text{van ovog intervala,} \end{cases} \quad (2.18)$$

gde E^* predstavlja energiju mikrokanonskog ansambla, tj. jednu unapred fiksiranu vrednost iz skupa mogućih vrednosti energije sistema.

2.3 Funkcija raspodele u klasičnom limitu

Iz oblika za funkciju raspodele mikrokanonskog sistema (2.1) vidimo da je ona različita od nule samo u onom delu faznog prostora u kome vrednost Hamilton-ove funkcije leži u uskom intervalu energije između E^* i $E^* + \Delta E^*$. Može se postaviti pitanje koji oblik dobija funkcija raspodele u klasičnom slučaju $\Delta E^* \rightarrow 0$. S obzirom da kad $\Delta E^* \rightarrow 0$ fazna zapremina $\Delta\Gamma(E^*) \rightarrow 0$, vidimo da će u graničnom slučaju funkcija raspodele težiti beskonačnosti za $\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) = E^*$, a biti jednaka nuli za $\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) \neq E^*$. Da bismo $f(\vec{p}, \vec{q})$ prikazali jednom funkcijom, čiji integral po celom faznom prostoru zbog uslova normiranja mora biti jednak jedinici, zgodno je funkciju raspodele prikazati preko Dirac-ove δ funkcije, čije ćemo osnovne osobine ukratko opisati.

Dirac-ova funkcija $\delta(x - x_0)$ je funkcija realne promenljive x koja je jednaka nuli u svim tačkama za koje je $x \neq x_0$, dok u tački $x = x_0$ ima



Slika 2.2: Prvi grafik predstavlja funkciju datu formulom (2.21), a drugi funkciju tipa Gauss-ove raspodele (2.22).

beskonačnu vrednost

$$\delta(x - x_0) = \begin{cases} \infty & x = x_0 \\ 0 & x \neq x_0, \end{cases} \quad (2.19)$$

ali tako da njen integral po oblasti koja obuhvata tačku x_0 iznosi

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) dx = 1. \quad (2.20)$$

Iz same definicije vidimo da δ funkcija nije funkcija u običnom smislu reči. Da bismo bolje shvatili njen smisao posmatrajmo neku regularnu funkciju $y(x, \sigma)$ promenljive x i parametra σ čiji je integral duž x ose jednak jedinici $\int_{-\infty}^{\infty} y(x, \sigma) dx = 1$, nezavisno od vrednosti parametra σ . Pretpostavićemo da je u limesu $\sigma \rightarrow 0$ vrednost funkcije $y(x, \sigma)$ u okolini neke tačke $x = x_0$ jako velika, dok van ove tačke posmatrana funkcija uzima veoma male vrednosti. Kao primer navešćemo dve funkcije, najpre funkciju oblika

$$y(x, \sigma) = \begin{cases} \frac{1}{\sigma} & x_0 \leq x \leq x_0 + \sigma \\ 0 & \text{van ovog intervala,} \end{cases} \quad (2.21)$$

kao i funkciju tipa Gauss-ove raspodele

$$y(x, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}}, \quad (2.22)$$

čiji je grafički prikaz dat na Slici 2.2. Obe funkcije u limesu $\sigma \rightarrow 0$ poseduju osobinu δ funkcije definisanu izrazom (2.19) i zadovoljavaju uslov normiranja (2.20).

Delta funkcija nalazi svoju pravu primenu kada se integrali u obliku proizvoda sa nekom funkcijom $f(x)$ koja je definisana u okolini tačke x_0

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x-x_0)dx = f(x_0). \quad (2.23)$$

Sem toga, ako je funkcija $f(x)$ diferencijabilna n puta u okolini tačke x_0 , tada važi

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta^{(n)}(x-x_0)dx = (-1)^n f^{(n)}(x_0), \quad (2.24)$$

gde indeks n označava red izvoda funkcije uz koju stoji.

Pošto funkcija raspodele mikrokanonskog ansambla, u okolini tačke E^* u limesu $\Delta E^* \rightarrow 0$ poseduje osobinu (2.19), možemo je kao funkciju promenljivih \vec{p} i \vec{q} , predstaviti u vidu

$$f(\vec{p}, \vec{q}) = \frac{1}{\Omega(E^*)} \delta(\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) - E^*), \quad (2.25)$$

gde je faktor srazmernosti $1/\Omega(E^*)$ izabran tako da (2.25) zadovoljava uslov normiranja. Naime, integral funkcije raspodele po faznom prostoru na osnovu (2.12), posle grupisanja odgovarajućih članova, možemo pisati u obliku

$$\int_{\Gamma} f(\vec{p}, \vec{q}) d\Gamma = \frac{1}{\Omega(E^*)} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_{\Sigma(E)} \frac{d\Sigma}{|\text{grad}\mathcal{H}|} \right) \delta(E - E^*) dE. \quad (2.26)$$

Kako je u skladu sa formulom (2.23) integral po energiji jednak vrednosti izraza u zagradi računatom u tački $E = E^*$, sledi

$$\int_{\Gamma} f(\vec{p}, \vec{q}) d\Gamma = \frac{1}{\Omega(E^*)} \int_{\Sigma(E^*)} \frac{d\Sigma}{|\text{grad}\mathcal{H}|} = 1. \quad (2.27)$$

U zadnjem koraku smo iskoristili činjenicu da je na osnovu (2.14) integral na desnoj strani jednak gustini stanja $\Omega(E^*)$, čime smo pokazali da je uslov normiranja zadovoljen.

Nadjimo sad srednju vrednost proizvoljne veličine $A(\vec{p}, \vec{q})$ u sistemu koji je opisan mikrokanonskim ansablom energije E^* . Na bazi formula (1.12) i (2.25) imamo

$$\langle A \rangle = \int_{\Gamma} A(\vec{p}, \vec{q}) \frac{\delta(\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) - E^*)}{\Omega(E^*)} d\Gamma. \quad (2.28)$$

Dalje možemo uz pomoć relacije (2.12) integraciju u poslednjem izrazu da izvršimo u energetskom prostoru. Posle grupisanja odgovarajućih članova, dobijamo

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Omega(E^*)} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_{\Sigma(E)} \frac{A(\vec{p}, \vec{q})}{|\text{grad}\mathcal{H}|} d\Sigma \right) \delta(E - E^*) dE, \quad (2.29)$$

odakle neposrednom primenom formule (2.23) sledi konačan izraz za srednju vrednost neke varijable u stanju mikrokanonske raspodele

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Omega(E^*)} \int_{\Sigma(E^*)} \frac{A(\vec{p}, \vec{q})}{|\text{grad}\mathcal{H}|} d\Sigma, \quad (2.30)$$

koji će nam biti od pomoći u odeljku 2.7 prilikom izvodjenja formule za pritisak mikrokanonskog sistema.

2.4 Entropija

Ako u opštu formulu za entropiju (1.34) uvrstimo izraz za funkciju raspodele mikrokanonskog ansambla (2.1) dobijamo

$$S(E^*) = -k \int_{E^* \leq \mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) \leq E^* + \Delta E^*} \frac{1}{\Delta\Gamma(E^*)} \ln \frac{1}{\Delta\Gamma(E^*)} d\Gamma, \quad (2.31)$$

odnosno

$$S(E^*) = k \ln \Delta\Gamma(E^*) = k \ln \Omega(E^*) \Delta E^*, \quad (2.32)$$

gde je poslednja jednakost napisana uz pomoć izraza (2.8). Odavde vidimo da je entropija mikrokanonskog sistema proporcionalna logaritmu broja mikrostanja. To znači da je entropija sistema veća, ukoliko je veći broj načina na koji sistem može ostvariti makroskopsko stanje energije E^* . U tom smislu entropiju možemo tumačiti kao meru neuredjenosti sistema.

2.5 Normalni sistemi

Sistemi sa veoma velikim brojem čestica $N \gg 1$ koji zauzimaju zapreminu V , kod kojih se broj mikrostanja $\Gamma(E)$ definisan relacijom (2.4), ponaša po zakonu

$$\Gamma(E) \sim e^{N\mathcal{F}(\frac{E}{N}, \frac{V}{N})}, \quad (2.33)$$

nazivaju se *normalnim sistemima u statističko-termodinamičkom smislu*. Ovde je \mathcal{F} funkcija promenljivih $\frac{E}{N}$ i $\frac{V}{N}$, koja ostaje konačna pri velikom N

jer su energija i zapremina kao ekstenzivne veličine proporcionalne broju čestica, tako da u limesu $N \rightarrow \infty$ količnik $\frac{E}{N}$, odnosno $\frac{V}{N}$, ostaje konačan. Sem toga pretpostavićemo da je \mathcal{F} pozitivna $\mathcal{F} > 0$, monotono rastuća $\mathcal{F}'_\varepsilon, \mathcal{F}'_v > 0$ i konkavna $\mathcal{F}''_\varepsilon, \mathcal{F}''_v < 0$, funkcija svojih argumenata. Ovde oznake \mathcal{F}'_ε i $\mathcal{F}''_\varepsilon$ (odnosno \mathcal{F}'_v i \mathcal{F}''_v) stoje za prvi i drugi izvod funkcije $\mathcal{F}(\frac{E}{N}, \frac{V}{N})$ po argumentu $\varepsilon = \frac{E}{N}$ (odnosno $v = \frac{V}{N}$).³

Iz asimptotskog ponašanja veličine $\Gamma(E)$, možemo odrediti ponašanje gustine stanja za normalne sisteme. Na osnovu formule (2.7) imamo

$$\Omega(E) \sim e^{N\mathcal{F}(\frac{E}{N}, \frac{V}{N})} \mathcal{F}'_\varepsilon = \Gamma(E) \mathcal{F}'_\varepsilon. \quad (2.34)$$

Odavde vidimo da se gustina stanja ponaša na isti način kao i veličina $\Gamma(E)$, i da se ukupan broj mikrostanja $\Gamma(E)$ uvećava sa porastom energije, jer je $\Omega(E) = \frac{\partial \Gamma(E)}{\partial E} > 0$. Isti zaključak možemo izvesti i za gustinu stanja. Naime, iz (2.34) za veliko N sledi

$$\frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \sim e^{N\mathcal{F}(\frac{E}{N}, \frac{V}{N})} \left(\mathcal{F}'_\varepsilon{}^2 + \frac{\mathcal{F}''_\varepsilon}{N} \right) \sim \Gamma(E) \mathcal{F}'_\varepsilon{}^2, \quad (2.35)$$

a pošto je dobijeni izraz uvek pozitivan zaključujemo da je gustina stanja takodje rastuća funkcija energije.

Nadjimo sada izraz za entropiju mikrokanonskog ansambla normalnih sistema. Na osnovu formule (2.32) dobijamo

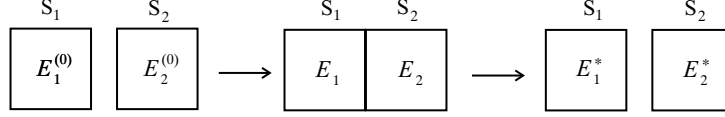
$$S(E^*) = k \ln \Omega(E^*) \Delta E^* = k \ln \Omega(E^*) + k \ln \Delta E^*. \quad (2.36)$$

Prvi član se, s obzirom na relaciju (2.34), ponaša na sledeći način

$$k \ln \Omega(E^*) = k \ln \Gamma(E^*) + k \ln \mathcal{F}'_{\varepsilon^*} \simeq k \ln \Gamma(E^*), \quad (2.37)$$

jer za veliko N , drugi sabirak $k \ln \mathcal{F}'_{\varepsilon^*}$ (gde je $\varepsilon^* = \frac{E^*}{N}$) ostaje konačan, i može se zanemariti u odnosu na prvi, koji u skladu s relacijom (2.33), divergira po zakonu $k \ln \Gamma(E^*) \sim N$. Ostaje još da u izrazu (2.36) odredimo asimptotsko ponašanje drugog člana $k \ln \Delta E^*$. Da bi ovaj član bio uporediv sa članom (2.37), tada bi ΔE^* kao funkcija od N trebalo da se ponaša na sledeći način $\Delta E^* \sim e^{-\alpha N}$ ($\alpha > 0$). Medjutim, s obzirom na Heisenbergovu relaciju neodređenosti, vreme koje bi bilo potrebno za merenje energije sa ovako malom neodređenošću bilo bi izuzetno veliko $\Delta t^* \sim h/\Delta E^* \sim e^{\alpha N}$. To dalje znači, da ΔE^* kao funkcija od N , mora da opada sporije od eksponencijalne funkcije, pa samim tim drugi član u izrazu (2.36) možemo

³Ove osobine ćemo koristiti u sledećem odeljku pri definisanju statističke temperature sistema.



Slika 2.3: Pre dovodjenja u medjusobni kontakt svaki od sistema S_1 i S_2 nalazio se u stanju ravnoteže. Nakon dovodjenja u medjusobni kontakt, koji obezbedjuje samo razmenu energije izmedju podsistema, kompozitni sistem S_1+S_2 će nakon izvesnog vremena dospeti u ravnotežno stanje, pri čemu će doći do preraspodele energije izmedju podsistema S_1 i S_2 : $(E_1^{(0)}, E_2^{(0)}) \rightarrow (E_1^*, E_2^*)$.

zanemariti u odnosu na prvi. Na osnovu iznete analize zaključujemo da za entropiju normalnih sistema važi sledeći niz relacija

$$S(E^*) = k \ln \Delta \Gamma(E^*) = k \ln \Omega(E^*) \Delta E^* \simeq k \ln \Omega(E^*) \simeq k \ln \Gamma(E^*), \quad (2.38)$$

pri čemu se u praktičnim izračunavanjima najčešće primenjuje poslednja.

2.6 Statistička definicija temperature

Posmatrajmo dva izolovana, medjusobno razdvojena fizička sistema S_1 i S_2 od kojih se svaki ponaosob nalazi u ravnotežnom stanju (Slika 2.3). Neka su $N_1^{(0)}$ i $N_2^{(0)}$ brojevi čestica u svakom od sistema, a $V_1^{(0)}$ i $V_2^{(0)}$ njihove zapremine. Hamiltonijane sistema označimo sa \mathcal{H}_1 i \mathcal{H}_2 , a odgovarajuće energije sa $E_1^{(0)}$ i $E_2^{(0)}$. Ako sisteme S_1 i S_2 dovedemo u medjusobni kontakt, i pri tome pretpostavimo da se zapremine sistema ne menjaju, kao i da sistemi medjusobno ne razmenjuju čestice, tada će u delu prostora u kome je uspostavljen kontakt, doći do medjusobne interakcije čestica koje pripadaju različitim sistemima. Neka je \mathcal{H}_{int} hamiltonijan koji opisuje tu interakciju, tako da hamiltonijan kompozitnog sistema možemo predstaviti u obliku

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_{int}, \quad (2.39)$$

gde ćemo pretpostaviti da je interakcioni deo hamiltonijana \mathcal{H}_{int} mnogo manji od hamiltonijana \mathcal{H}_1 i \mathcal{H}_2 , tako da \mathcal{H}_{int} u izrazu (2.39) možemo zanemariti. To znači da kompozitni sistem možemo posmatrati kao zbir dva nezavisna sistema, pa će njegova energija biti jednaka zbiru energija podsistema

$$E = E_1 + E_2, \quad (2.40)$$

pri čemu veličine E_1 i E_2 smatramo promenljivim, ali tako da njihov zbir ostaje konstantan. Za posmatrane sisteme kažemo da se nalaze u *termalnom*

kontaktu ako interakcija između njih \mathcal{H}_{int} omogućava dovoljno intenzivnu razmenu energije, koja će posle dovoljno dugog vremena dovesti kompozitni sistem u ravnotežno stanje.

Pošto u stanju ravnoteže, kompozitni sistem većinu vremena provodi u stanju koje odgovara najverovatnijoj preraspodeli energije $E = E_1^* + E_2^*$ između pod sistema u kontaktu, možemo sa velikom sigurnošću smatrati da će se S_1 i S_2 nakon njihovog ponovnog razdvajanja naći u ravnotežnim stanjima sa fiksnim energijama E_1^* i E_2^* , koje su određene ostvarenom najverovatnijom preraspodelom energije. Traženu najverovatniju preraspodelu energije možemo dobiti iz uslova za maksimum funkcije raspodele kompozitnog sistema $f^{(E)}(E_1, E_2)$, koja određuje verovatnoću da prvi sistem ima energiju E_1 a drugi E_2 . Imajući u vidu da je $E_2^* = E - E_1^*$ dovoljno je odrediti vrednost za E_1^* iz maksimuma funkcije raspodele $f_1^{(E)}(E_1)$, koja određuje raspodelu verovatnoće po energiji prvog sistema. U tom cilju podjimo od funkcije raspodele verovatnoće po mikrostanjima kompozitnog sistema. Pošto je sistem $S_1 + S_2$ energetski izolovan možemo ga opisati mikrokanonskom raspodelom

$$f(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{q}_2) = \begin{cases} \frac{1}{\Delta\Gamma(E)} & E \leq \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 \leq E + \Delta E \\ 0 & \text{van ovog intervala.} \end{cases} \quad (2.41)$$

Da bismo našli funkciju raspodele prvog sistema $f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1)$ potrebno je da eliminišemo veličine \vec{p}_2 i \vec{q}_2 koje se odnose na drugi sistem. Podjimo od uslova normiranja za funkciju raspodele kompozitnog sistema

$$\int_{\Gamma} f(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{q}_2) d\Gamma = 1. \quad (2.42)$$

Pošto se čestice između pod sistema S_1 i S_2 ne mešaju, na osnovu relacije (1.7) biće $d\Gamma = d\Gamma_1 d\Gamma_2$, gde su $d\Gamma_1$ i $d\Gamma_2$ elementi faznih prostora sistema S_1 i S_2 , respektivno. Poslednja relacija sada postaje

$$\int_{\Gamma_1} \left(\int_{\Gamma_2} f(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{q}_2) d\Gamma_2 \right) d\Gamma_1 = 1, \quad (2.43)$$

odakle zaključujemo da funkciju raspodele prvog sistema, koja zadovoljava uslov normiranja $\int_{\Gamma_1} f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1) d\Gamma_1 = 1$, možemo odrediti tako što ćemo integraliti funkciju raspodele kompozitnog sistema po faznom prostoru drugog sistema

$$f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1) = \int_{\Gamma_2} f(\vec{p}_1, \vec{q}_1, \vec{p}_2, \vec{q}_2) d\Gamma_2. \quad (2.44)$$

Zamenom (2.41) u (2.44) dobijamo

$$f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1) = \frac{1}{\Delta\Gamma(E)} \int_{E-\mathcal{H}_1 \leq \mathcal{H}_2 \leq E-\mathcal{H}_1+\Delta E} d\Gamma_2. \quad (2.45)$$

Integral na desnoj strani predstavlja faznu zapreminu drugog podsistema $\Delta\Gamma_2(E - \mathcal{H}_1)$ izmedju energetskih hiperpovrši $E - \mathcal{H}_1$ i $E - \mathcal{H}_1 + \Delta E$, pa poslednji izraz postaje

$$f_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1) = \frac{\Delta\Gamma_2(E - \mathcal{H}_1)}{\Delta\Gamma(E)}, \quad (2.46)$$

odakle, na osnovu veze (2.17), lako dobijamo funkciju raspodele po energijama prvog sistema

$$f_1^{(E)}(E_1) = \frac{\Omega_1(E_1) \Delta\Gamma_2(E - E_1)}{\Delta\Gamma(E)} = \frac{\Delta\Gamma_1(E_1) \Delta\Gamma_2(E - E_1)}{\Delta E_1 \Delta\Gamma(E)}. \quad (2.47)$$

U tački najverovatnije energije $E_1 = E_1^*$ poslednja funkcija ima maksimum, što se svodi na uslov

$$\Delta\Gamma_1(E_1^*) \Delta\Gamma_2(E - E_1^*) = \max, \quad (2.48)$$

odakle možemo odrediti vrednost za E_1^* , a samim tim znamo i vrednost za $E_2^* = E - E_1^*$.

Pošto sistemi u kontaktu slabo interaguju možemo ih smatrati nezavisnim, pa će broj mikrostanja kompozitnog sistema $\Delta\Gamma(E_1, E_2)$ biti jednak proizvodu broja mikrostanja $\Delta\Gamma_1(E_1)$ i $\Delta\Gamma_2(E_2)$ u kojima se može naći svaki podsistem pojedinačno, tako da iz relacije (2.48) zaključujemo da će u stanju ravnoteže broj mikrostanja kompozitnog sistema $\Delta\Gamma(E_1^*, E_2^*)$ imati maksimalnu vrednost. Drugim rečima, sistem koji je prepušten sam sebi prirodno se kreće u pravcu povećanja broja mikrostanja, tj. ka makrostanju kome odgovara veći broj mikrostanja, i koje je statistički verovatnije od makrostanja sa manjim brojem mikrostanja. Za dva sistema u kontaktu, za koje je ispunjen uslov (2.48) kažemo da se nalaze u statističkoj ravnoteži koja je ekvivalentna njihovoj termodinamičkoj ravnoteži. Imajući u vidu izraz za entropiju (2.38), relaciju (2.48) možemo predstaviti u vidu

$$S_1(E_1^*) + S_2(E - E_1^*) = \max, \quad (2.49)$$

odakle vidimo da je entropija kompozitnog sistema jednaka zbiru entropija podsistema, tj. entropija slabointeragujućih sistema predstavlja aditivnu veličinu koja u stanju ravnoteže ima maksimalnu vrednost. Drugim rečima,

zbir entropija podсистema pre dovodjenja u međusobni kontakt manji je ili jednak zbiru entropija posle dovodjenja u kontakt i uspostavljanja ravnotežnog stanja. Sem toga, entropija u stanju ravnoteže zavisi samo od finalnih vrednosti za energije E_1^* i E_2^* , nezavisno od toga kakve su bile početne vrednosti $E_1^{(0)}$ i $E_2^{(0)}$, pa u tom smislu predstavlja funkciju stanja. Entropija ostaje nepromenjena jedino u slučaju ako su energije podсистema $E_1^{(0)}$ i $E_2^{(0)}$ pre dovodjenja u međusobni kontakt upravo bile jednake energijama E_1^* i E_2^* , jer su sistemi i pre ostvarivanja kontakta bili u međusobnoj ravnoteži.

Da bismo uslov ravnoteže prikazali u obliku koji je nam je poznat iz termodinamike, diferencirajmo poslednji izraz po E_1^* , odakle sledi

$$\frac{\partial S_1(E_1^*)}{\partial E_1^*} + \frac{\partial S_2(E - E_1^*)}{\partial E_2^*} \frac{\partial E_2^*}{\partial E_1^*} = 0. \quad (2.50)$$

Uzimajući u obzir da je $\partial E_2^*/\partial E_1^* = -1$, lako dobijamo

$$\frac{\partial S_1(E_1^*)}{\partial E_1^*} = \frac{\partial S_2(E_2^*)}{\partial E_2^*}. \quad (2.51)$$

Dakle, uslov ravnoteže svodi se na jednakost veličina $\partial S(E)/\partial E$ podсистema u kontaktu. Pošto je u termodinamici uslov ravnoteže povezan sa jednakošću temperatura sistema koji su dovedeni u međusobni kontakt, očekujemo da veličina $\partial S(E)/\partial E$ bude povezana sa termodinamičkom temperaturom T , za koju u termodinamici važi $\partial S/\partial U = 1/T$, gde je U unutrašnja energija sistema. Po analogiji definišimo *statističku temperaturu*

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E)}{\partial E}, \quad (2.52)$$

i razmotrimo osobine koje ona poseduje. Ako su posmatrani sistemi normalni u statističko-termodinamičkom smislu tada, na osnovu (2.33) i (2.38), iz (2.52) sledi da je statistička temperatura pozitivna veličina

$$T = \frac{1}{k\mathcal{F}'_\varepsilon} > 0, \quad (2.53)$$

koja ne zavisi od broja čestica u sistemu. Diferenciranjem ovog izraza po energiji sledi

$$\frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{\mathcal{F}''_\varepsilon}{kN\mathcal{F}'_\varepsilon{}^2} > 0, \quad (2.54)$$

odakle konstatujemo, da pri konstantnom broju čestica, temperatura sistema raste sa porastom energije. S druge strane, pošto je zadnji izraz

obrnuto proporcionalan broju čestica, vidimo da je sistemu sa većim brojem čestica potrebno dodati više energije da bi se njegova temperatura povećala za isti iznos, nego sistemu sa manjim brojem čestica. Pored toga pošto $\partial T/\partial E \rightarrow 0$ kad $N \rightarrow \infty$, zaključujemo da se temperatura sistema sa velikim brojem čestica praktično ne menja ako mu dodamo konačan iznos energije. Za sistem sa ovom osobinom kažemo da predstavlja toplotni rezervoar.

Na osnovu iznete analize možemo da zaključimo da statistička temperatura ima sve osobine termodinamičke temperature, te na osnovu (2.51) i (2.52), uslov ravnoteže za dva sistema koja se nalaze u uzajamnom kontaktu možemo predstaviti formulom

$$T_1(E_1^*) = T_2(E_2^*) . \quad (2.55)$$

Na kraju, primetimo da se iz formule (2.52) može dobiti energija sistema kao funkcija temperature, odnosno kalorička jednačina stanja sistema.

2.7 Pritisak sistema

U dosadašnjem proučavanju sistema opisanih mikrokanonskim ansamblom uzimali smo da je zapremina sistema konstantna. Razmotrimo sada situaciju koja nastaje u slučaju kada se zapremina sistema (koju možemo shvatiti kao parametar kojim opisujemo čisto mehaničko dejstvo sistema sa okolinom) menja. Pošto zapremina određuje oblast koja je dostupna česticama sistema tada se zidovi suda ponašaju kao potencijalna barijera, što znači da promena zapremine dovodi do promene potencijala kojim zidovi suda deluju na čestice sistema. Ovo ima za posledicu promenu Hamilton-ove funkcije, pa možemo smatrati da Hamilton-ova funkcija pored impulsa i koordinata zavisi i od zapremine sistema $\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}, V)$. Promena zapremine utiče na promenu funkcije raspodele, pa bi sisteme sa vremenski promenljivom zapreminom trebalo opisivati funkcijom raspodele neravnotežnih sistema. Međutim, imajući u vidu da je promena zapremine sistema (najčešće se realizuje uz pomoć pokretnog klipa) relativno spor proces u odnosu na mikroskopske procese koji prevode sistem iz jednog u drugo ravnotežno stanje, možemo smatrati da sistem prolazi kroz niz stanja za koja možemo reći da su sva ravnotežna. Proces kod koga se zapremina energetske izolovanog sistema menja veoma sporo $dV/dt \rightarrow 0$, tako da se pri toj promeni hamiltonijan sistema transformiše na takav način da se njegova zavisnost od impulsa i koordinata ne menja

$$\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}, V) \rightarrow \mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}, V + dV) , \quad (2.56)$$

nazivamo *kvazistatičkim adijabatskim procesom* u statističkoj mehanici. Neka se u toku ovog procesa za vreme τ zapremina sistema promeni za ΔV , usled čega će doći do promene energije sistema za iznos

$$\Delta E = \int_0^\tau \frac{d\mathcal{H}}{dt} dt = \int_0^\tau \left(\sum_{i=1}^N \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{q}_i} \frac{d\vec{q}_i}{dt} + \sum_{i=1}^N \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}_i} \frac{d\vec{p}_i}{dt} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} \frac{dV}{dt} \right) dt. \quad (2.57)$$

Sume pod integralom se na osnovu Hamilton-ovih jednačina (1.3) poništavaju, a ako je brzina kojom se menja zapremina konstantna $dV/dt = \Delta V/\tau$, poslednji izraz postaje

$$\Delta E = \frac{\int_0^\tau \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} dt}{\tau} \Delta V = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} \right\rangle_\tau \Delta V = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} \right\rangle \Delta V, \quad (2.58)$$

gde smo sa $\left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} \right\rangle_\tau$ označili srednju vrednost po vremenu veličine $\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V}$, koja je prema formuli (1.13) jednaka srednjoj vrednosti po ansamblu $\left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} \right\rangle$. S druge strane, pošto pri promeni zapremine za ΔV , posmatrani sistem izvrši rad $\Delta A = P \Delta V = -\Delta E$ na račun smanjenja energije sistema, zaključujemo da veličina

$$P = - \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} \right\rangle, \quad (2.59)$$

predstavlja pritisak sistema.⁴

Da bismo našli vezu između pritiska i entropije mikrokanonskog ansambla, podjimo od relacije

$$\Omega(E^*, V) = \int_{\Gamma} \delta(\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}, V) - E^*) d\Gamma, \quad (2.60)$$

koja sledi iz (2.25). Diferenciranjem ovog izraza po zapremini dobijamo

$$\frac{\partial \Omega(E^*, V)}{\partial V} = \int_{\Gamma} \delta'(\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}, V) - E^*) \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} d\Gamma. \quad (2.61)$$

⁴Dobijenu formulu možemo interpretirati na sledeći način. Ako zapreminu u relaciji (2.56) shvatimo kao generalisanu koordinatu sistema tada njoj, prema prvoj od formula (1.3), odgovara generalisana sila $-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V}$, odakle konstatujemo da pritisak predstavlja makroskopsku vrednost (tj. srednju vrednost po ansamblu) pripadajuće generalisane sile. Ukoliko hamiltonijan sistema pored zapremine zavisi i od drugih spoljašnjih parametara a_i , koji se menjaju jako sporo i kojima u izrazu za rad sistema $\Delta A = P \Delta V + \sum_i A_i \Delta a_i$ odgovaraju makroskopske vrednosti generalisanih sila A_i , analognim rezonovanjem možemo zaključiti da će biti $A_i = - \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial a_i} \right\rangle$.

Ako sada na osnovu (2.12) predjemo sa integracije po faznom prostoru na integraciju po energiji biće

$$\frac{\partial \Omega(E^*, V)}{\partial V} = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_{\Sigma(E)} \frac{\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V}}{|\text{grad} \mathcal{H}|} d\Sigma \right) \delta'(E - E^*) dE. \quad (2.62)$$

Primetimo da je izraz zagradi prema formuli (2.30) jednak $\Omega(E, V) \langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} \rangle$, pa je

$$\frac{\partial \Omega(E^*, V)}{\partial V} = \int_{-\infty}^{\infty} \Omega(E, V) \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} \right\rangle \delta'(E - E^*) dE, \quad (2.63)$$

odakle direktnom primenom formule (2.24) sledi

$$\frac{\partial \Omega(E^*, V)}{\partial V} = - \left[\frac{\partial}{\partial E} \left(\Omega(E, V) \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} \right\rangle \right) \right]_{E=E^*}. \quad (2.64)$$

Izračunavanjem izvoda na desnoj strani, a zatim množenjem obe strane sa $k/\Omega(E^*, V)$ dobijamo

$$\frac{\partial k \ln \Omega(E^*, V)}{\partial V} = \frac{\partial k \ln \Omega(E^*, V)}{\partial E^*} \left(- \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} \right\rangle_{E^*} \right) + k \frac{\partial}{\partial E^*} \left(- \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} \right\rangle_{E^*} \right). \quad (2.65)$$

Ako su sistemi normalni u statističko termodinamičkom smislu tada na osnovu formule (2.38) izraz $k \ln \Omega(E^*, V)$ predstavlja entropiju sistema, a članovi u zagradama, na osnovu (2.59) pritisak sistema u stanju sa energijom E^* , tako da poslednji izraz možemo napisati u obliku

$$\frac{\partial S(E^*, V)}{\partial V} = P \frac{\partial S(E^*, V)}{\partial E^*} + k \frac{\partial P}{\partial E^*}. \quad (2.66)$$

Predjimo sad na termodinamički limes $N \rightarrow \infty$. Pošto su entropija i zapremina proporcionalni broju čestica N , član na levoj strani ima konačnu nenultu vrednost. S druge strane pritisak na osnovu relacije (2.59) ne zavisi od broja čestica u sistemu, dok je energija proporcionalna sa N pa se drugi član na desnoj strani ponaša kao $k \frac{\partial P}{\partial E^*} \sim \frac{1}{N}$ i može se u limesu $N \rightarrow \infty$, zanemariti u odnosu na prvi član koji u termodinamičkom limesu ostaje konačan. Na osnovu izloženog, a imajući u vidu izraz (2.52), dobijamo formulu za pritisak sistema opisanog mikrokanonskim ansamblom

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S(E^*, V)}{\partial V}. \quad (2.67)$$

Makroskopski uslovi: fiksirani zapremina V , broj čestica N i energija sistema E^*
Funkcija raspodele: $f(\vec{p}, \vec{q}) = \frac{1}{\Omega(E^*)} \delta(\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) - E^*)$
Fazna zapremina i gustina stanja: $\Gamma(E^*, V, N) = \int_{\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) \leq E^*} d\Gamma, \quad \Omega(E^*, V, N) = \frac{\partial \Gamma}{\partial E^*}$
Veza sa termodinamikom: $S(E^*, V, N) = k \ln \Gamma = k \ln \Omega$ $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E^*} \right)_{V, N}, \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E^*, N}$

Tabela 2.1: Rekapitulacija i redosled korišćenja formula koje se koriste u rešavanju problema statističke fizike primenom formalizma mikrokanonskog ansambla, na osnovu poznate Hamilton-ove funkcije $\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q})$ normalnih sistema.

Dobijena formula predstavlja poslednji korak u uspostavljanju formalizma mikrokanonskog ansambla. U Tabeli 2.1 zbirno smo prikazali glavne formule i redosled njihove primene pri rešavanju konkretnih problema primenom razvijenog formalizma mikrokanonskog ansambla.

Razmatranje koje smo sproveli u prethodnom odeljku možemo proširiti i na slučaj kada su sistemi po dovodjenju u medjusobni kontakt odeljeni pokretnom pregradom koja dozvoljava preraspodelu zapremine izmedju sistema. Radi opštosti, ići ćemo još jedan korak dalje tako što ćemo pretpostaviti da pored energije podsistemi S_1 i S_2 mogu razmenjivati i čestice. Ako nakon uspostavljanja ravnoteže prvi sistem ima zapreminu V_1^* i broj čestica N_1^* , a drugi V_2^* i N_2^* važiće

$$V = V_1^* + V_2^*, \quad (2.68)$$

$$N = N_1^* + N_2^*, \quad (2.69)$$

gde smo sa $V = V_1^{(0)} + V_2^{(0)}$ označili zapreminu, a sa $N = N_1^{(0)} + N_2^{(0)}$ broj čestica kompozitnog sistema. Uslov ravnoteže izmedju podsistema koji smo iskazali formulom (2.49) u ovom slučaju će glasiti

$$S_1(E_1^*, V_1^*, N_1^*) + S_2(E - E_1^*, V - V_1^*, N - N_1^*) = \max. \quad (2.70)$$

Odavde sledi, da pored uslova (2.51) koji odredjuje najverovatniju preraspodelu energije izmedju podsistema, moraju biti ispunjeni i uslovi

$$\frac{\partial S_1(E_1^*, V_1^*, N_1^*)}{\partial V_1^*} = \frac{\partial S_2(E_2^*, V_2^*, N_2^*)}{\partial V_2^*}, \quad (2.71)$$

$$\frac{\partial S_1(E_1^*, V_1^*, N_1^*)}{\partial N_1^*} = \frac{\partial S_2(E_2^*, V_2^*, N_2^*)}{\partial N_2^*}, \quad (2.72)$$

koji odredjuju najverovatniju preraspodelu zapremine, odnosno broja čestica. Prvi uslov prema relaciji (2.67) znači da podsistemi nakon uspostavljanja ravnoteže moraju imati jednake pritiske $P_1 = P_2$, a drugi, nakon definisanja hemijskog potencijala

$$\frac{\mu}{T} = -\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial N}. \quad (2.73)$$

implicira jednakost hemijskih potencijala podsistema $\mu_1 = \mu_2$ u stanju ravnoteže.

2.8 Klasičan idealni gas

Sada ćemo primeniti formalizam mikrokanonskog ansambla na sistem od N neinteragujućih slobodnih čestica, koji je u statističkoj mehanici poznat kao idealni gas. Hamiltonijan ovog sistema sadrži samo član koji se odnosi na kinetičku energiju

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}. \quad (2.74)$$

Prvi korak u formalizmu mikrokanonskog ansambla predstavlja nalaženje fazne zapremine $\Gamma(E^*)$. Na osnovu formule (2.4), u konkretnom slučaju imamo

$$\Gamma(E^*) = \int_{\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \leq E^*} d\Gamma = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 \leq (\sqrt{2mE^*})^2} \prod_{i=1}^N d\vec{p}_i d\vec{q}_i. \quad (2.75)$$

Traženi integral možemo razdvojiti na deo koji se odnosi na impulse i deo koji se odnosi na koordinate

$$\Gamma(E^*) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=x,y,z} p_{i\alpha}^2 \leq (\sqrt{2mE^*})^2} \prod_{i=1}^N \prod_{\alpha=x,y,z} dp_{i\alpha} \int \prod_{i=1}^N d\vec{q}_i. \quad (2.76)$$

Integral po impulsima jednak je zapremini sfere poluprečika $R = \sqrt{2mE^*}$, u $3N$ -dimenzionom prostoru i iznosi⁵

$$V_{3N} = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}} (2mE^*)^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!}, \quad (2.77)$$

dok integral po koordinatama $\int \prod_{i=1}^N d\vec{q}_i = \prod_{i=1}^N \int_V d\vec{q}_i$, predstavlja proizvod N nezavisnih integrala po koordinatama svake od čestica (integrali se po zapremini sistema V koja ograničava kretanje svake od čestica) i iznosi V^N , što konačno daje

$$\Gamma(E^*) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m E^*}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}}. \quad (2.78)$$

Pokažimo sada da za veliko N fazna zapremina $\Gamma(E^*)$ ima oblik (2.33), tj. da idealni gas predstavlja normalan sistem u statističko-termodinamičkom smislu. Uz pomoć identiteta $x = e^{\ln x}$, faznu zapreminu možemo prikazati u obliku

$$\Gamma(E^*) = \exp \left(N \ln \left[V \left(\frac{2\pi m E^*}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] - \ln N! - \ln \left(\frac{3N}{2} \right)! \right). \quad (2.79)$$

Ako iskoristimo činjenicu da za veliko N važi Stirling-ova formula⁶

$$\ln N! \approx N \ln N - N, \quad (2.80)$$

zbir poslednja dva logaritma u eksponentu iznosi

$$\ln N! + \ln \left(\frac{3N}{2} \right)! \approx N \ln N + N \ln \left(\frac{3N}{2} \right)^{\frac{3}{2}} - \frac{5}{2}N, \quad (2.81)$$

⁵U n -dimenzionom Euklidovom prostoru, sfera poluprečnika R ima zapreminu $V_n = \pi^{\frac{n}{2}} R^n / \Gamma(\frac{n}{2} + 1)$, gde je $\Gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt$ gama funkcija (definisana za $x > 0$), za koju važi rekurentna formula $\Gamma(x) = (x-1)\Gamma(x-1)$, pa se u slučaju celobrojnog ili polucelobrojnog argumenta izračunavanje gama funkcije svodi na poznavanje vrednosti gama funkcija $\Gamma(1) = 1$ i $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$. U slučaju celobrojnog argumenta, lako dobijamo $\Gamma(n) = (n-1)!$.

⁶Navedenu formulu dobijamo na osnovu sledeće aproksimacije koja važi za veliko N

$$\ln N! = \ln \prod_{n=1}^N n = \sum_{n=1}^N \ln n \approx \int_1^N \ln n \, dn = (n \ln n - n) \Big|_1^N \approx N \ln N - N.$$

pa je

$$\Gamma(E^*) = \exp\left(\frac{5}{2}N + N \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E^*}{3h^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} \right]\right). \quad (2.82)$$

Odavde zaključujemo da $\Gamma(E^*)$ ima oblik (2.33) gde je

$$\mathcal{F}\left(\frac{E^*}{N}, \frac{V}{N}\right) = \frac{5}{2} + \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E^*}{3h^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} \right]. \quad (2.83)$$

Pošto idealni gas predstavlja normalan sistem, entropiju možemo računati po formuli (2.38), odakle dobijamo

$$S = \frac{5}{2}Nk + Nk \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E^*}{3h^2 N} \right)^{\frac{3}{2}} \right]. \quad (2.84)$$

Vidimo da je entropija idealnog gasa proporcionalna broju čestica N , tj. entropija je ekstenzivna veličina. Iz entropije sistema možemo, na osnovu (2.52), da nadjemo kaloričku jednačinu

$$E^* = \frac{3}{2}NkT, \quad (2.85)$$

odakle lako sledi izraz za toplotni kapacitet

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial E^*}{\partial T} = \frac{3}{2}Nk. \quad (2.86)$$

Sada možemo koristeći (2.85) da eliminišemo energiju iz izraza (2.84), i entropiju izrazimo u funkciji temperature

$$S = \frac{5}{2}Nk + Nk \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right]. \quad (2.87)$$

Poslednja jednačina je u statističkoj fizici poznata kao Sackur-Tetrode-ova jednačina, koja se nakon uvođenja *termalne talasne dužine*

$$\lambda_T = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi mkT}}, \quad (2.88)$$

može napisati u konciznijem vidu

$$S = \frac{5}{2}Nk + Nk \ln \left(\frac{V}{N} \frac{1}{\lambda_T^3} \right). \quad (2.89)$$

Iz ovog izraza vidimo da kada $T \rightarrow 0$ tada $\lambda_T \rightarrow \infty$, što implicira $S \rightarrow -\infty$. Odavde bi mogli da zaključimo da je u slučaju idealnog gasa narušen treći zakon termodinamike koji tvrdi da kada temperatura teži apsolutnoj nuli $T \rightarrow 0$ tada i entropija sistema teži nuli $S \rightarrow 0$, bez obzira na vrednosti ostalih parametara sistema. Međutim, treba imati u vidu da model idealnog gasa dobro opisuje osobine materije samo na visokim temperaturama, kada je kinetička energija dominantna u odnosu na potencijalnu. Snižavanjem temperature, kinetička energija čestica se smanjuje, tako da se doprinos potencijalne energije između čestica mora uzeti u obzir. Sem toga, iz teorije faznih pelaza znamo da na niskim temperaturama materija više nije u gasovitoj fazi već u tečnoj ili čvrstoj, tako da srednje rastojanje između čestica postaje manje, a samim tim potencijalna energija dobija na značaju, pa se u hamiltonijan sistema (2.74) mora uključiti član koji opisuje interakcije između čestica. Da zaključimo, model idealnog gasa dobro opisuje stanje materije na visokim temperaturama ali ne i na niskim, pa se iz ovog modela ne mogu izvoditi zaključci o ponašanju materije na niskim temperaturama.

Ostalo je još da odredimo jednačinu stanja, tj. vezu između P , V i T . Diferenciranjem izraza (2.84) po zapremini V , na osnovu formule (2.67) dobijamo dobro poznatu jednačinu

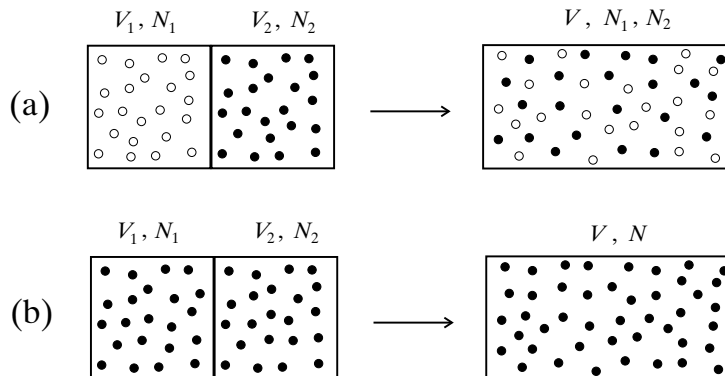
$$PV = NkT. \quad (2.90)$$

Konstanta k koja figuriše u ovoj jednačini potiče iz izraza za Gibbs-ovu definiciju entropije. Ako tada i nije bilo ubedljivog obrazloženja zašto je k upravo Boltzmann-ova konstanta, sada postaje očigledno, jer iz termodinamike znamo da na osnovu eksperimentalnih podataka u jednačini stanja idealnog gasa k predstavlja univerzalnu konstantu (čija vrednost ne zavisi od toga koji je gas u pitanju) i da je njena vrednost upravo Boltzmann-ova konstanta.

2.9 Gibbs-ov paradoks

Izraz za entropiju idealnog gasa dobijen je pod pretpostavkom da se čestice idealnog gasa međusobno ne razlikuju. Ova u osnovi kvantna osobina nije bila poznata u vreme kada je stvarana statistička mehanika i tek kasnije je uračunata na pravi način. Razmotrimo situaciju sa kojom se susreo Gibbs koji ovu činjenicu nije uzeo u obzir.

Osobinu nerazlikovanja identičnih čestica matematički smo iskazali faktorom $N!$ u formuli (1.6). Pošto u Gibbs-ovo vreme još nije postajala kvantna teorija, nije postojao fizički razlog da ovaj faktor bude prisutan u



Slika 2.4: Crtež (a) prikazuje proces mešanja gasova sastavljenih od različitih čestica: “belih” i “crnih”. Nakon uklanjanja pregrade jasno se vidi da je došlo do povećanja neuredjenosti, odnosno povećanja entropije. Crtež (b) odgovara mešanju gasova sastavljenih od iste vrste čestica (“crne”). Posle uklanjanja pregrade stanje celog sistema se nije promenilo, odnosno nije došlo do povećanja neuredjenosti, a samim tim ni entropije.

navedenoj formuli, a samim tim ni u imeniocu formule (2.78) za faznu zapreminu idealnog gasa. Ukoliko $N!$ izostavimo u izrazu (2.78), tada sledeći izvodjenje do formule (2.89) (koja odgovara “kvantnom” slučaju), dolazimo do “klasičnog” izraza za entropiju idealnog gasa

$$S^c = \frac{3}{2}Nk + Nk \ln \frac{V}{\lambda_T^3}, \quad (2.91)$$

sa kojim se susreo Gibbs. Vidimo da ovaj izraz ne predstavlja ekstenzivnu veličinu. Naime, ako se zapremina i broj čestica promene k puta ($V \rightarrow kV, N \rightarrow kN$) izraz (2.91) ne dovodi do promene $S \rightarrow kS$, za razliku od formule (2.89) koja to obezbeđuje. Ovo se dešava zato što član N kojim delimo zapreminu V u logaritmu kvantnog izraza (2.89), nije prisutan u izrazu (2.91), pa “klasična” entropija nije aditivna po zapremini.

Gibbs je na sledećem primeru razmotrio posledice do kojih dovodi primena formule (2.91). Posmatrajmo idealni gas koji se sastoji od dve vrste čestica medjusobno odeljenih pregradom (Slika 2.4). Neka se u jednom delu čija je zapremina V_1 nalaze čestice mase m_1 , a u drugom delu zapremine V_2 čestice mase m_2 , kojima odgovaraju termalne talasne dužine

$$\lambda_{T_1} = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m_1 kT}}, \quad \lambda_{T_2} = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m_2 kT}}. \quad (2.92)$$

Pretpostavićemo da se ova dva dela nalaze u termodinamičkoj ravnoteži (imaju isti pritisak i temperaturu). U “klasičnom” slučaju pre uklanjanja

pregrade, entropije ovih gasova biće

$$S_1^c = \frac{3}{2}N_1k + N_1k \ln \frac{V_1}{\lambda_{T_1}^3}, \quad S_2^c = \frac{3}{2}N_2k + N_2k \ln \frac{V_2}{\lambda_{T_2}^3}. \quad (2.93)$$

Ako uklonimo pregradu tada će se gasovi pomešati i ispuniti ceo prostor $V = V_1 + V_2$, pa će ukupna entropija biti

$$S_{12}^c = \frac{3}{2}N_1k + N_1k \ln \frac{V_1 + V_2}{\lambda_{T_1}^3} + \frac{3}{2}N_2k + N_2k \ln \frac{V_1 + V_2}{\lambda_{T_2}^3}. \quad (2.94)$$

Promena entropije $\Delta S_{12}^c = S_{12}^c - (S_1^c + S_2^c)$ nakon uklanjanja pregrade iznosiće

$$\Delta S_{12}^c = N_1k \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2k \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \quad (2.95)$$

Pošto je desna strana uvek pozitivna biće $\Delta S_{12}^c > 0$, što je posledica povećanja neuredjenosti celog sistema u procesu mešanja različitih gasova (videti Sliku 2.4). Sem toga, mešanje različitih gasova predstavlja ireverzibilan proces, jer ako bismo sistem nakon mešanja ponovo pregradom podelili na dva dela, on se ne bi vratio u prvobitno stanje (kada su čestice bile podeljene tako što su u levom delu bile “bele” čestice a u desnom “crne” čestice) već bi se u svakom od delova nalazile i “bele” i “crne” čestice. Pošto pri ireverzibilnim procesima uvek dolazi do povećanja entropije dosadašnja analiza deluje sasvim logično.

Paradoksalna situacija nastaje ako su gasovi koji se mešaju sačinjeni od iste vrste čestica. Tada izrazi za entropije gasova pre uklanjanja pregrade (2.93) ostaju na snazi (uz $m = m_1 = m_2$, odnosno $\lambda_T = \lambda_{T_1} = \lambda_{T_2}$), dok je entropija nakon mešanja

$$S_{1\equiv 2}^c = \frac{3}{2}(N_1 + N_2)k + (N_1 + N_2)k \ln \frac{V_1 + V_2}{\lambda_T^3}, \quad (2.96)$$

odakle možemo primetiti da dobijena formula u stvari predstavlja izraz (2.94) u slučaju kada je $\lambda_T = \lambda_{T_1} = \lambda_{T_2}$. Odavde sledi da je promena entropije nakon uklanjanja pregrade za slučaj gasova sastavljenih od istih čestica, $\Delta S_{1\equiv 2}^c = S_{1\equiv 2}^c - (S_1^c + S_2^c)$ ista kao u slučaju različitih gasova $\Delta S_{1\equiv 2}^c = \Delta S_{12}^c$, tj. dobija se izraz (2.95). Ovaj zaključak je pogrešan, a paradoks leži u tome da mešanjem delova istog gasa (sa istim temperaturama i istom gustinom čestica) ne dolazi do povećanja neuredjenosti sistema, pa samim tim ne sme doći ni do povećanja entropije. Drugim rečima, ako bismo sistem nakon mešanja identičnih čestica podelili na dva dela, dobili bi isto stanje kao pre mešanja, tj. proces mešanja čestica iste

vrste je reverzibilan! Pošto je kod reverzibilnih procesa entropija funkcija stanja, to znači da bi u ovom slučaju entropija trebalo da ostane nepromenjena. Dakle, u slučaju istih gasova mora biti $\Delta S_{1\equiv 2} = 0$.

Da bi razrešio paradoksalnu situaciju koja se pojavljuje u slučaju kada su gasovi sačinjeni od iste vrste čestica Gibbs je primetio da paradoks nestaje ako se broj mogućih mikrostanja redukuje za $N!$. On nije mogao da opravda uvođenje ovog faktora ali je primetio da u tom slučaju dolazimo do izraza za entropiju (2.89), koji predstavlja ekstenzivnu veličinu, i koji u primeni na razmatrani slučaj daje korektan rezultat. Sada znamo da formula (2.89) predstavlja "kvantni" izraz za entropiju i da je posledica principa nerazlikovanja čestica iste vrste. Primenimo najpre ovaj izraz na slučaj kada su čestice koje se mešaju različite. Tada će entropije podsistema pre uklanjanja pregrade biti

$$S_1 = \frac{5}{2}N_1k + N_1k \ln \left(\frac{V_1}{N_1} \frac{1}{\lambda_{T_1}^3} \right), \quad S_2 = \frac{5}{2}N_2k + N_2k \ln \left(\frac{V_2}{N_2} \frac{1}{\lambda_{T_2}^3} \right), \quad (2.97)$$

dok će entropija celog sistema nakon uklanjanja pregrade iznositi

$$S_{12} = \frac{5}{2}N_1k + N_1k \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{N_1} \frac{1}{\lambda_{T_1}^3} \right) + \frac{5}{2}N_2k + N_2k \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{N_2} \frac{1}{\lambda_{T_2}^3} \right), \quad (2.98)$$

pa je promena entropije

$$\Delta S_{12} = S_{12} - (S_1 + S_2) = \Delta S_{12}^c, \quad (2.99)$$

ista kao u klasičnom slučaju (izraz (2.95)), što smo mogli i da očekujemo jer u slučaju različitih gasova paradoks nije ni postojao.

Analizirajmo sada slučaj kada su gasovi koji se mešaju isti. Tada su entropije gasova pre uklanjanja pregrade takodje date izrazima (2.97) (gde je sada $\lambda_T = \lambda_{T_1} = \lambda_{T_2}$) dok je entropija nakon uklanjanja pregrade

$$S_{1\equiv 2} = \frac{5}{2}(N_1 + N_2)k + (N_1 + N_2)k \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} \frac{1}{\lambda_T^3} \right), \quad (2.100)$$

tako da promena entropije iznosi

$$\Delta S_{1\equiv 2} = N_1k \ln \frac{\frac{V_1+V_2}{N_1+N_2}}{\frac{V_1}{N_1}} + N_2k \ln \frac{\frac{V_1+V_2}{N_1+N_2}}{\frac{V_2}{N_2}} = 0. \quad (2.101)$$

Dobijeni izraz jednak je nuli, na osnovu jednačine stanja idealnog gasa (2.90) iz koje u našem slučaju (kada sistemi imaju isti pritisak i temperaturu) sledi $\frac{V_1+V_2}{N_1+N_2} = \frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = \frac{kT}{P}$, pa su oba logaritma u poslednjem izrazu identički jednaka nuli.

3

Kanonski ansambl

Mikrokanonski ansambl razmatran u prethodnom poglavlju, odgovara sistemu sa unapred zadatim konstantnim parametrima: zapreminom V , brojem čestica N i energijom E^* . Ovako definisan ansambl ne razmenjuje sa okolinom ni čestice ni energiju, pa ga je u realnosti teško realizovati. Češći je slučaj da sistem razmenjuje energiju sa okolinom sa kojom se nalazi u toplotnoj ravnoteži. Ansambl koji reprezentuje sva moguća mikrostanja sistema koji može da razmenjuje energiju sa termostatom temperature T , pri fiksiranoj zapremini V i broju čestica N , zove se *kanonski ansambl*. Funkcija raspodele kanonskog ansambla može se izvesti na osnovu poznate funkcije raspodele za mikrokanonski ansambl.

3.1 Gibbs-ova teorema o kanonskoj raspodeli

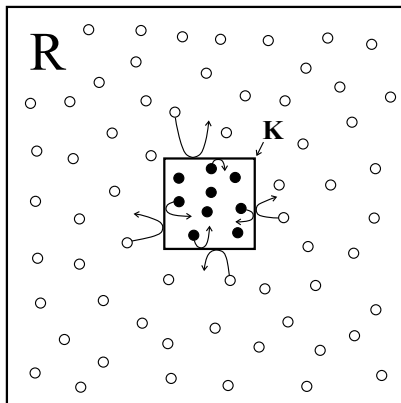
Posmatrajmo sistem stalne zapremine V_0 , konstantnog broja čestica N_0 i fiksirane energije E_0 , za koji znamo da se pokorava statistici mikrokanonskog ansambla. Podelimo ovaj sistem na dva podsistema (K i R), koji imaju stalnu zapreminu i broj čestica, ali mogu međusobno da razmenjuju energiju (Slika 3.1). Neka su V i N zapremina i broj čestica sistema K, a V' i N' zapremina i broj čestica sistema R, tako da važi

$$V_0 = V + V' , \quad (3.1)$$

$$N_0 = N + N' , \quad (3.2)$$

pri čemu sve veličine u navedenim relacijama imaju fiksirane vrednosti. Ako sa E i E' označimo energije podsistema K i R respektivno, koje mogu da fluktuiraju, jer podsistemi međusobno razmenjuju energiju, ali tako da energija kompozitnog sistema E_0 ostaje fiksirana

$$E_0 = E + E' . \quad (3.3)$$



Slika 3.1: Veliki sistem podeljen je na mali podsistem K, čije čestice smo prikazali crnom bojom i sistem R koga čine bele čestice. Brojevi čestica u sistemima K i R, kao i njihove zapremine su nepromenljive veličine, ali sistemi mogu međusobno da razmenjuju energiju. Pošto je sistem R mnogo veći od sistema K, možemo ga smatrati toplotnim rezervoarom u odnosu na sistem K. Gibbs-ova teorema o kanonskoj raspodeli tvrdi da je funkcija raspodele malog podsistema određena formulom (3.15).

Pretpostavićemo da je sistem K mnogo manji od sistema R, odnosno da je ispunjeno

$$V \ll V', \quad 1 \ll N \ll N', \quad E \ll E', \quad (3.4)$$

pri čemu je broj čestica u podsistemu K i dalje veoma veliki, tako da na oba sistema možemo primeniti termodinamički limes. Pošto je sistem R znatno veći od sistema K možemo ga smatrati toplotnim rezervoarom, tako da proces razmene energije ne menja stanje ovog sistema. Hamiltonijan celog sistema možemo predstaviti u obliku

$$\mathcal{H}_0(\vec{p}, \vec{q}, \vec{p}', \vec{q}') = \mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) + \mathcal{H}'(\vec{p}', \vec{q}') + \mathcal{H}_{int}(\vec{q}, \vec{q}'), \quad (3.5)$$

gde (\vec{p}, \vec{q}) i (\vec{p}', \vec{q}') označavaju impulse i koordinate, a \mathcal{H} i \mathcal{H}' odgovarajuće hamiltonijane sistema K i R, respektivno. Hamiltonijan interakcije \mathcal{H}_{int} , između čestica koje pripadaju različitim podsistemima, mnogo je manji od \mathcal{H} i \mathcal{H}' . Razlog sa ovo leži u činjenici da glavni doprinos hamiltonijanu \mathcal{H}_{int} daju one čestice koje se nalaze u neposrednoj blizini kontaktnog sloja dva podsistema. Broj čestica koje uzimaju učešće u ovim interakcijama mnogo je manji od ukupnog broja čestica bilo kog od podsistema, što znači da je energija međusobne interakcije mnogo manja od energija podsistema, pa se \mathcal{H}_{int} u daljem razmatranju može zanemariti u odnosu na \mathcal{H} i \mathcal{H}' .

Pošto je sistem K+R energetski izolovan, funkcija raspodele ovog sistema je oblika mikrokanonske raspodele

$$f_0(\vec{p}, \vec{q}, \vec{p}', \vec{q}') = \begin{cases} \frac{1}{\Delta\Gamma_0(E_0)} & E_0 \leq \mathcal{H} + \mathcal{H}' \leq E_0 + \Delta E \\ 0 & \text{van ovog intervala.} \end{cases} \quad (3.6)$$

Da bi odredili funkciju raspodele kanonskog sistema $f(\vec{p}, \vec{q})$ potrebno je da iz funkcije $f_0(\vec{p}, \vec{q}, \vec{p}', \vec{q}')$ odstranimo promenljive \vec{p}' i \vec{q}' , koje se odnose na sistem R. To postizemo tako što integralimo funkciju raspodele kompozitnog sistema po faznom prostoru rezervoara

$$f(\vec{p}, \vec{q}) = \int_{\Gamma'} f_0(\vec{p}, \vec{q}, \vec{p}', \vec{q}') d\Gamma'. \quad (3.7)$$

Ako uvrstimo (3.6) u (3.7) dobijamo

$$f(\vec{p}, \vec{q}) = \frac{1}{\Delta\Gamma_0(E_0)} \int_{E_0 - \mathcal{H} \leq \mathcal{H}' \leq E_0 - \mathcal{H} + \Delta E} d\Gamma'. \quad (3.8)$$

Poslednji integral predstavlja faznu zapreminu rezervoara $\Delta\Gamma'(E_0 - \mathcal{H})$ omedjenu energetskim hiperpovršima $E_0 - \mathcal{H}$ i $E_0 - \mathcal{H} + \Delta E$, pa je

$$f(\vec{p}, \vec{q}) = \frac{\Delta\Gamma'(E_0 - \mathcal{H})}{\Delta\Gamma_0(E_0)}. \quad (3.9)$$

Kako je kompozitni sistem K+R opisan mikrokanonskom raspodelom, njegova entropija iznosi $S_0(E_0) = k \ln \Delta\Gamma_0(E_0)$. Sem toga, imajući u vidu da razmena energije izmedju K i R neznatno menja energiju sistema R (jer je $E \ll E'$) možemo smatrati da i on ima mikrokanonsku raspodelu pa je entropija rezervoara $S'(E_0 - \mathcal{H}) = k \ln \Delta\Gamma'(E_0 - \mathcal{H})$, tako da poslednji izraz možemo napisati u formi

$$f(\vec{p}, \vec{q}) = e^{\frac{1}{k} [S'(E_0 - \mathcal{H}) - S_0(E_0)]}. \quad (3.10)$$

Pošto je $\mathcal{H} \ll E_0$, entropiju rezervoara $S'(E_0 - \mathcal{H})$ možemo razviti u red po stepenima od \mathcal{H} . Zadržavajući se na linearnom članu dobijamo

$$S'(E_0 - \mathcal{H}) = S'(E_0) - \frac{\partial S'(E_0)}{\partial E_0} \mathcal{H} = S'(E_0) - \frac{\mathcal{H}}{T'}. \quad (3.11)$$

Ovde smo iskoristili činjenicu da se rezervoar praktično nalazi u uslovima mikrokanonskog ansambla pa je $\frac{1}{T'} = \frac{\partial S'(E_0)}{\partial E_0}$, gde smo sa T' označili temperaturu rezervoara, koja istovremeno predstavlja i temperaturu T kanonskog sistema $T' = T$, jer su K i R u termodinamičkoj ravnoteži. Smenjujući

(3.11) u (3.10) imamo

$$f(\vec{p}, \vec{q}) = e^{\frac{1}{k} [S'(E_0) - S_0(E_0)]} e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} . \quad (3.12)$$

Prvi član s desne strane ne zavisi od koordinata (\vec{p}, \vec{q}) te predstavlja konstantu normiranja kanonske raspodele koju ćemo označiti sa

$$\frac{1}{Z} = e^{\frac{1}{k} [S'(E_0) - S_0(E_0)]} . \quad (3.13)$$

Ako još uvedemo veličinu

$$\beta(T) = \frac{1}{kT} , \quad (3.14)$$

koja se zove *moduo kanonske raspodele*, dobijamo konačan izraz za funkciju raspodele kanonskog sistema

$$f(\vec{p}, \vec{q}) = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q})}}{Z} . \quad (3.15)$$

Dobijena formula predstavlja matematički iskaz Gibbs-ove teoreme o kanonskoj raspodeli, koja tvrdi da ako je mali sistem konstantne zapremine i broja čestica u kontaktu sa termostatom temperature T sa kojim razmenjuje energiju, tada je u stanju ravnoteže njegova funkcija raspodele određena kanonskom raspodelom u vidu poslednje formule.

3.2 Statistička suma

Pošto funkcija raspodele mora biti normirana $\int_{\Gamma} f(\vec{p}, \vec{q}) d\Gamma = 1$, veličina Z , koja se zove *statistička suma* ili *particiona funkcija* određena je izrazom

$$Z(\beta) = \int_{\Gamma} e^{-\beta\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q})} d\Gamma , \quad (3.16)$$

za čije izračunavanje je potrebno poznavati hamiltonijan kao funkciju impulsa i koordinata $\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q})$. Vidimo da posle integracije po faznom prostoru statistička suma može da zavisi jedino od makroskopskih veličina: temperature $T = 1/k\beta$, kao i zapremine sistema V i broja čestica N (čija zavisnost nije eksplicitno iskazana u izrazu (3.16)) koji određuju uslove pod kojima se kanonski sistem nalazi. U narednom odeljku pokazaćemo da statistička suma igra ključnu ulogu u termodinamici kanonskih sistema i da se iz nje mogu dobiti praktično sve termodinamičke veličine.

Iz izraza (3.16) vidimo da statističku sumu dobijamo integracijom (sumiranjem) veličine $e^{-\beta\mathcal{H}(\vec{p},\vec{q})}$, koju zovemo *statistička težina* ili *Boltzmann-ov faktor*, po svim dostupnim mikrostanjima sistema u faznom prostoru. Pošto statistička težina zavisi samo od hamiltonijana, koji predstavlja energiju sistema, možemo sa integracije po faznom prostoru da predjemo na integraciju po energiji

$$Z(\beta) = \int_{E_{min}}^{\infty} e^{-\beta E} \left(\int_{\Sigma(E)} \frac{d\Sigma}{|\text{grad}\mathcal{H}|} \right) dE. \quad (3.17)$$

Integral u zagradi, na osnovu relacije (2.14), predstavlja gustinu stanja $\Omega(E)$, pa statističku sumu možemo prikazati formulom

$$Z(\beta) = \int_{E_{min}}^{\infty} \Omega(E) e^{-\beta E} dE, \quad (3.18)$$

za čije izračunavanje je neophodno poznavati gustinu stanja kao funkciju energije $\Omega(E)$. Nekada je potrebno da na osnovu poznate statističke sume nadjemo gustinu stanja. Ne narušavajući opštost, primetimo da ako u izrazu (3.18) stavimo $E_{min} = 0$, tada statistička suma $Z(\beta)$ zapravo predstavlja Laplace-ovu transformaciju¹ gustine stanja, što znači da $\Omega(E)$ možemo dobiti kao inverznu Laplace-ovu transformaciju funkcije $Z(\beta)$, odnosno

$$\Omega(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} Z(\beta) e^{\beta E} d\beta, \quad (3.19)$$

¹Za funkciju $f(x)$ realne promenljive x , Laplace-ova transformacija $L[f(x)]$ predstavlja funkciju $F(p)$ kompleksne promenljive p , definisanu izrazom

$$F(p) = L[f(x)] = \int_0^{\infty} f(x) e^{-px} dx,$$

pri čemu se pretpostavlja da je $\text{Re}(p) > 0$. Inverznu Laplace-ovu transformaciju $L^{-1}[F(p)]$ nalazimo na osnovu formule

$$f(x) = L^{-1}[F(p)] = \frac{1}{2\pi i} \int_{p'-i\infty}^{p'+i\infty} F(p) e^{px} dp,$$

gde je $i = \sqrt{-1}$, tako što u ravni kompleksne promenljive p integraciju vršimo duž proizvoljne prave paralelne imaginarnoj osi $\text{Re}(p) = p'$, koja se nalazi desno od svih singularnih tačaka funkcije $F(p)$.

gde β posmatramo kao kompleksnu promenljivu, a integraciju vršimo duž prave $\text{Re}(\beta) = \beta'$ paralelne imaginarnoj osi. U nekim konkretnim slučajevima poznavanje gustine stanja može biti od koristi pri prelasku sa kanonskog na formalizam mikrokanonskog ansambla, tako što ćemo makroskopske uslove pod kojima se posmatrani sistem nalazi umesto temperaturom opisati njegovom ukupnom energijom. Pomenuti prelaz ostvarujemo tako što na osnovu poznate gustine stanja kao funkcije energije odredimo entropiju sistema po formuli $S = k \ln \Omega(E)$, koju smo izveli za slučaj mikrokanonskog ansambla normalnih sistema.

3.2.1 Neinteragujući sistemi čestica

Razmotrimo oblik statističke sume sistema od N neinteragujućih čestica. U ovom slučaju hamiltonijan N -čestičnog sistema možemo predstaviti kao sumu jednočestičnih hamiltonijana

$$\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_i(\vec{p}_i, \vec{q}_i), \quad (3.20)$$

pa se statistička suma Z_N , sistema od N čestica, može napisati u obliku

$$Z_N = \int_{\Gamma} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_i(\vec{p}_i, \vec{q}_i)} \frac{\prod_{i=1}^N d\vec{p}_i d\vec{q}_i}{N! h^{3N}}, \quad (3.21)$$

odnosno

$$Z_N = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \int_{\Gamma_i} e^{-\beta \mathcal{H}_i(\vec{p}_i, \vec{q}_i)} \frac{d\vec{p}_i d\vec{q}_i}{h^3} = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N Z(i), \quad (3.22)$$

gde je $Z(i)$ statistička suma i -te čestice, opisane jednočestičnim hamiltonijanom $\mathcal{H}_i(\vec{p}_i, \vec{q}_i)$. Ako svi jednočestični hamiltonijani imaju identičnu formu $\mathcal{H}_i(\vec{p}_i, \vec{q}_i) \equiv \mathcal{H}_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1)$ biće $Z(i) \equiv Z_1$, gde je $\mathcal{H}_1(\vec{p}_1, \vec{q}_1)$ hamiltonijan jedne proizvoljne čestice, a Z_1 odgovarajuća jednočestična statistička suma. Sa ovim, poslednji izraz možemo napisati u formi

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N. \quad (3.23)$$

Odavde vidimo da je za izračunavanje statističke sume sistema od N neinteragujućih čestica dovoljno naći statističku sumu za jednu česticu. Primećimo da se faktor $N!$ u poslednjem izrazu javlja usled principa nerazlikovanja identičnih čestica (kada čestice permutujemo ne dobijamo novo

mikrostanje) koji u sebi sadrži pretpostavku o nelokalizovanosti čestica. U slučaju lokalizovanog sistema, čestice ne mogu međusobno zameniti mesta, pa u tom slučaju faktor $N!$ ne treba uzeti u obzir pri izračunavanju statističke sume, tako da treba računati po formuli

$$Z_N = Z_1^N. \quad (3.24)$$

Kao primer izračunavanja statističke sume na osnovu jednočestičnog hamiltonijana navešćemo idealni gas, za koji smo rekli da predstavlja nelokalizovan sistem čestica. U ovom slučaju jednočestični hamiltonijan sadrži samo član koji odgovara kinetičkoj energiji $\mathcal{H}_1 = \frac{1}{2m} \sum_{\alpha=x,y,z} p_{1\alpha}^2$, pa je

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \left(\prod_{\alpha=x,y,z} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_{1\alpha}^2} dp_{1\alpha} \right) \int_V d\vec{q}_1. \quad (3.25)$$

Izraz u zagradi se svodi na proizvod tri Poisson-ova integrala

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad (3.26)$$

čija vrednost u konkretnom slučaju iznosi $\sqrt{2\pi m/\beta}$, dok je poslednji integral jednak zapremini sistema V , pa jednočestična statistička suma iznosi

$$Z_1 = \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} V = \frac{V}{\lambda_T^3}, \quad (3.27)$$

gde je λ_T termalna talasna dužina, definisana formulom (2.88). Sada lako, na osnovu formule (3.23), dobijamo statističku sumu za ceo sistem

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3N}{2}} V^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3} \right)^N. \quad (3.28)$$

Odavde možemo prema formuli (3.19) odrediti gustinu stanja

$$\Omega(E) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{1}{2\pi i} \int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} \frac{e^{\beta E}}{\beta^{\frac{3N}{2}}} d\beta \right). \quad (3.29)$$

Za pozitivne vrednosti energije integral u zagradi iznosi² $E^{\frac{3N}{2}-1}/(\frac{3N}{2}-1)!$

²U kompleksnoj analizi se pokazuje da inverzna Laplace-ova transformacija funkcije $1/p^{n+1}$ ($n > -1$) glasi

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{p'-i\infty}^{p'+i\infty} \frac{1}{p^{n+1}} e^{px} dp = \frac{x^n}{\Gamma(n+1)}.$$

pa je

$$\Omega(E) = \frac{V^N}{N! \left(\frac{3N}{2} - 1\right)!} \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} E^{\frac{3N}{2} - 1}, \quad (3.30)$$

dok je za $E \leq 0$ gustina stanja jednaka nuli.

Drugi primer predstavlja sistem od N neinteragujućih jednodimenzionih harmonijskih oscilatora frekvence ω , čiji hamiltonijan ima formu

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 q_i^2 \right) = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_i. \quad (3.31)$$

U ovom slučaju jednočestična statistička suma je oblika

$$Z_1 = \frac{1}{h} \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_1^2} dp_1 \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta m \omega^2}{2} q_1^2} dq_1 \right) = \frac{1}{\beta \hbar \omega}, \quad (3.32)$$

gde je $\hbar = h/2\pi$ redukovana Planck-ova konstanta. Navedeni sistem oscilatora predstavlja dobar model za proučavanje vibracija kristalne rešetke, pri čemu uzimamo da oscilatori reprezentuju molekule smeštene u čvorovima rešetke. Za ovaj sistem možemo smatrati da je lokalizovan, tako da u ovom modelu statistička suma sistema glasi

$$Z_N = \left(\frac{1}{\beta \hbar \omega} \right)^N, \quad (3.33)$$

pa je odgovarajuća gustina stanja za pozitivne vrednosti energije

$$\Omega(E) = \frac{1}{(\hbar \omega)^N} \left(\frac{1}{2\pi i} \int_{\beta' - i\infty}^{\beta' + i\infty} \frac{e^{\beta E}}{\beta^N} d\beta \right) = \frac{E^{N-1}}{(N-1)! (\hbar \omega)^N}, \quad (3.34)$$

dok je $\Omega(E) = 0$ za $E \leq 0$.

3.2.2 Interagujući sistemi čestica – konfiguracioni integral

Analizirajmo sada statističku sumu interagujućih sistema. Imajući u vidu da se hamiltonijan može napisati u obliku (1.14), odnosno kao zbir kinetičke energije, koja zavisi samo od impulsa, i potencijalne energije, koja zavisi samo od koordinata, integraciju u izrazu za statističku sumu možemo nezavisno obaviti u impulsnom i konfiguracionom prostoru ($3N$ -dimenzioni prostor generalisanih koordinata)

$$Z(\beta) = \int_{\Gamma} e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q})} d\Gamma = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta T(\vec{p})} d\vec{p} \int e^{-\beta U(\vec{q})} d\vec{q}. \quad (3.35)$$

Pošto je $T = \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 / 2m$, integral po impulsnom prostoru se svodi na proizvod $3N$ Poisson-ovih integrala (formula (3.26)), pa je

$$Z(\beta) = \frac{1}{N! \lambda_T^{3N}} Q_N, \quad (3.36)$$

gde smo sa

$$Q_N = \int e^{-\beta U(\vec{q})} d\vec{q}, \quad (3.37)$$

označili tzv. *konfiguracioni integral* koji sadrži informaciju o interakcijama u sistemu. Da bismo izračunali ovu veličinu moramo znati izraz za potencijalnu energiju kao funkciju generalisanih koordinata. U konkretnim primenama, izračunavanje konfiguracionog integrala je jako složen matematički problem i obično se (3.37) računa nekom od aproksimativnih metoda. U odeljku 3.4 pod određenim uslovima izračunaćemo ovaj integral za gas čestica kod kojih se potencijalna energija sistema može predstaviti u obliku sume dvočestičnih interakcija.

3.3 Termodinamika kanonskog ansambla

Most ka termodinamici predstavlja entropija, koju u slučaju kanonske raspodele, na osnovu formula (1.33) i (3.15), računamo kao

$$S = -k \int_{\Gamma} f \ln \left(\frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z} \right) d\Gamma, \quad (3.38)$$

odnosno

$$S = k\beta \int_{\Gamma} f \mathcal{H} d\Gamma + k \ln Z \int_{\Gamma} f d\Gamma. \quad (3.39)$$

Prvi integral predstavlja unutrašnju energiju sistema jer je $U = \langle \mathcal{H} \rangle$, dok je drugi (na osnovu uslova normiranja) jednak jedinici, pa je

$$S = k\beta U + k \ln Z. \quad (3.40)$$

Pošto je $\beta = 1/kT$, zadnji izraz možemo napisati u obliku

$$-kT \ln Z = U - TS, \quad (3.41)$$

odakle na osnovu definicije za slobodnu energiju sistema $F = U - TS$, zaključujemo

$$F = -kT \ln Z. \quad (3.42)$$

Makroskopski uslovi: fiksirani zapremina V i broj čestica N sistem razmenjuje energiju sa termostatom temperature T
Funkcija raspodele: $f(\vec{p}, \vec{q}) = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q})}}{Z}$
Statistička suma: $Z(T, V, N) = \int_{\Gamma} e^{-\frac{1}{kT}\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q})} d\Gamma$
Veza sa termodinamikom: $F(T, V, N) = -kT \ln Z$ $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}$

Tabela 3.1: Redosled primene osnovnih formula formalizma kanonskog ansambla, na osnovu poznate Hamilton-ove funkcije $\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q})$.

Sada možemo na osnovu diferencijalne forme za slobodnu energiju

$$dF(T, V) = -SdT - PdV, \quad (3.43)$$

da nadujemo entropiju i pritisak kanonskog sistema

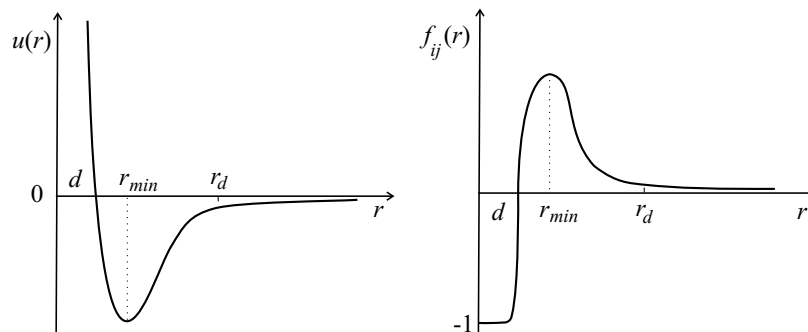
$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad P = -\frac{\partial F}{\partial V}. \quad (3.44)$$

U Tabeli 3.1 dat je rezime glavnih rezultata i redosled primene formula formalizma kanonskog ansambla pri rešavanju konkretnih problema.

3.4 Klasičan realni gas

U ovom odeljku primenićemo formalizam kanonskog ansambla za dobijanje van der Waals-ove jednačine stanja realnih gasova. Ako pretpostavimo da izmedju čestica deluju centralne sile, a za generalisane koordinate izaberemo vektore položaja \vec{r}_i , tada se ukupna energija interakcije može predstaviti kao suma energija uzajamnog dejstva izmedju parova čestica

$$U = \sum_{\langle ij \rangle} u(r_{ij}). \quad (3.45)$$



Slika 3.2: Na crtežu levo dat je grafički prikaz zavisnosti dvočestične potencijalne energije (3.46) od međusobnog rastojanja između čestica. Na rastojanju r_{min} potencijalna energija ima minimum, tako da je za $r < r_{min}$ interakcija odbojna, a za $r > r_{min}$ privlačna. Primećujemo da na rastojanjima većim od r_d (tzv. poluprečnik uzajamnog dejstva) energija dvočestične interakcije praktično postaje jednaka nuli, a na rastojanjima manjim od d beskonačna. Možemo smatrati da je d reda veličine prečnika čestice jer na tom rastojanju dolazi do interakcije elektronskih oblaka čestica koje interaguju, što se manifestuje jakim odbojnim silama. Na crtežu desno grafički je prikazana zavisnost Mayer-ovih funkcija (formula (3.49)) od međusobnog rastojanja između čestica.

Ovde $\langle ij \rangle$ znači da se sumiranje vrši po svim parovima čestica, a $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$ ($\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$) označava međusobno rastojanje između čestica. Tipičan oblik zavisnosti dvočestične potencijalne energije od uzajamnog rastojanja između čestica prikazan je na Slici 3.2 i možemo je približno predstaviti funkcijom oblika

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r \leq d \\ -|u(r)| & d < r < r_d \\ 0 & r \geq r_d. \end{cases} \quad (3.46)$$

Glavni zadatak se sastoji u određivanju statističke sume, koja se u slučaju sistema sa međučestičnim interakcijama svodi na izračunavanje konfiguracionog integrala

$$Q_N = \int_V \dots \int_V e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i, \quad (3.47)$$

koji se s obzirom na formulu (3.45) može predstaviti u konkretnijem obliku

$$Q_N = \int_V \dots \int_V e^{-\beta \sum_{\langle ij \rangle} u(r_{ij})} \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i = \int_V \dots \int_V \left(\prod_{\langle ij \rangle} e^{-\beta u(r_{ij})} \right) \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i. \quad (3.48)$$

U cilju izračunavanja dobijenog izraza umesto funkcija $u(r_{ij})$ uvešćemo tzv. Mayer-ove funkcije

$$f_{ij} = e^{-\beta u(r_{ij})} - 1, \quad (3.49)$$

uz čiju pomoć podintegralnu funkciju u izrazu (3.48) možemo transformisati na sledeći način

$$\prod_{\langle ij \rangle} e^{-\beta u(r_{ij})} = \prod_{\langle ij \rangle} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum_{\langle ij \rangle} f_{ij} + \sum_{\langle ij \rangle} \sum'_{\langle kl \rangle} f_{ij} f_{kl} + \dots, \quad (3.50)$$

gde znak “prim”, u dvostruko sumi po parovima čestica, znači da suma ne sadrži čisto kvadratne članove (za koje je $\langle ij \rangle = \langle kl \rangle$).

U analizi koja sledi pretpostavićemo da je gas jako razredjen (male gustine) odnosno da je srednje rastojanje između čestica mnogo veće od poluprečnika uzajamnog dejstva, tj. da važi $r_d \ll (V/N)^{1/3}$. Pod ovom pretpostavkom, u prvoj aproksimaciji članove u obliku proizvoda dve i više Mayer-ovih funkcija u razvoju (3.50) možemo zanemariti, jer integrali po ovim proizvodima daju veoma male vrednosti u poredjenju sa integralima po samim funkcijama f_{ij} . Naime, da bi na primer, proizvod dve funkcije f_{ij} i f_{kl} bio različit od nule, moraju istovremeno biti različiti od nule i f_{ij} i f_{kl} , a to će se desiti ako se u istom trenutku na rastojanju manjem od r_d nadje dva para čestica, što je s obzirom na malu gustinu gasa malo verovatno. Na osnovu izloženog (3.48) postaje

$$Q_N \simeq \int_V \dots \int_V \left(1 + \sum_{\langle ij \rangle} f_{ij} \right) \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i = V^N + \frac{N^2}{2} \int_V \dots \int_V f_{12} \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i, \quad (3.51)$$

gde smo uzeli u obzir da integral sume po $\langle ij \rangle$ daje $N(N-1)/2 \simeq N^2/2$ jednakih članova koji odgovaraju ukupnom broju različitih parova čestica. Daljom transformacijom dobijamo

$$\begin{aligned} Q_N &= V^N + \frac{N^2}{2} \left(\prod_{i=3}^N \int_V d\vec{r}_i \right) \int_V \int_V \left(e^{-\beta u(r_{12})} - 1 \right) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \int_V d\vec{r}_1 \int_0^\infty 4\pi \left(e^{-\beta u(r)} - 1 \right) r^2 dr \\ &= V^N \left[1 + \frac{N^2}{2V} \int_0^\infty \left(e^{-\beta u(r)} - 1 \right) 4\pi r^2 dr \right], \end{aligned} \quad (3.52)$$

gde smo pri dobijanju druge od jednakosti pri izračunavanju zapreminskog integrala po drugoj čestici prešli na sferne koordinate, stavljajući koordinatni početak u centar prve čestice ($r = r_{12}$), a potom smo integraciju

po promenljivoj r , umesto od nule do gornjih graničnih vrednosti određenih oblašću V , proširili do beskonačnosti, zato što računati integral već za vrednosti $r > r_d$ daje zanemarljiv doprinos. Dobijeni izraz možemo dalje uprostiti ako uvedemo veličinu

$$B(T) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \left(e^{-\beta u(r)} - 1 \right) 4\pi r^2 dr, \quad (3.53)$$

tako da konfiguracioni integral možemo da napišemo u konciznom obliku

$$Q_N = V^N \left(1 + B(T) \frac{N^2}{V} \right), \quad (3.54)$$

odakle vidimo da u slučaju jako razredjenog gasa (za dovoljno veliko V , pri konstantnom N) drugi član predstavlja korekciju u odnosu na prvi član koji odgovara neinteragujućem sistemu za koji je $Q_N = V^N$. Uvrštavajući dobijeni rezultat u (3.36) nalazimo statističku sumu

$$Z_N = \frac{V^N}{N! \lambda_T^{3N}} \left(1 + B(T) \frac{N^2}{V} \right), \quad (3.55)$$

odakle, na osnovu (3.42), lako sledi izraz za slobodnu energiju

$$F = -kT \ln \frac{V^N}{N! \lambda_T^{3N}} - kT \ln \left(1 + B(T) \frac{N^2}{V} \right). \quad (3.56)$$

Zbog male gustine gasa drugi član možemo aproksimirati po formuli $\ln(1+x) \approx x$, tako da je

$$F = -kT \ln \frac{V^N}{N! \lambda_T^{3N}} - kT B(T) \frac{N^2}{V}. \quad (3.57)$$

Dobijeni izraz dalje možemo pojednostaviti ako integral u izrazu za $B(T)$ (formula (3.53)) rastavimo na dva dela

$$B(T) = \frac{1}{2} \int_0^d \left(e^{-\beta u(r)} - 1 \right) 4\pi r^2 dr + \frac{1}{2} \int_d^{\infty} \left(e^{-\beta u(r)} - 1 \right) 4\pi r^2 dr. \quad (3.58)$$

Prvi integral lako računamo ako imamo u vidu da za date granice integracije važi $e^{-\beta u(r)} \approx 0$. Da bismo uprostili drugi integral pretpostavićemo da je energija toplotnog kretanja čestice mnogo veća od maksimalne energije interakcije između para čestica $|u(r_{min})| \ll kT$ (videti Sliku 3.2), tako da

podintegralnu funkciju možemo razviti u red po formuli $e^{-\beta u(r)} \approx 1 - \frac{u(r)}{kT} = 1 + \frac{|u(r)|}{kT}$. Na osnovu iznetog imamo

$$B(T) = -\frac{2\pi d^3}{3} + \frac{2\pi}{kT} \int_d^\infty |u(r)| r^2 dr. \quad (3.59)$$

Zamenom dobijenog izraza u (3.57) sledi

$$F = -kT \ln \frac{V^N}{N! \lambda_T^{3N}} + \frac{kTN^2}{V} \left(\frac{2\pi d^3}{3} - \frac{2\pi}{kT} \int_d^\infty |u(r)| r^2 dr \right), \quad (3.60)$$

odnosno

$$F = -kT \ln \frac{V^N}{N! \lambda_T^{3N}} + NkT \frac{b}{V} - \frac{a}{V}, \quad (3.61)$$

gde smo uveli oznake

$$a = 2\pi N^2 \int_d^\infty |u(r)| r^2 dr, \quad b = \frac{2\pi d^3 N}{3}. \quad (3.62)$$

Na osnovu poznate slobodne energije prema drugoj od formula (3.44), lako nalazimo pritisak sistema

$$P = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{b}{V} - \frac{a}{VNkT} \right). \quad (3.63)$$

Prvi član s desne strane predstavlja pritisak idealnog gasa, a sledeća dva odgovarajuće popravke, od kojih drugi član opisuje uticaj jakih odbojnih sila na manjim rastojanjima, a treći uticaj privlačnih sila na većim rastojanjima. Ako poslednju jednačinu prepisemo u obliku

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) \left(1 + \frac{b}{V} \right)^{-1} = \frac{NkT}{V}, \quad (3.64)$$

tada zbog male gustine gasa ($b/V \ll 1$), drugi član u proizvodu na levoj strani možemo aproksimirati po formuli $(1+x)^{-1} \approx 1-x$, nakon čega konačno dobijamo termičku jednačinu stanja realnih gasova u uobičajenom obliku

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = NkT, \quad (3.65)$$

koja je poznata kao der Waals-ova jednačina.

Diferenciranjem izraza (3.61) po temperaturi, prema prvoj od jednačina (3.44) nalazimo entropiju sistema

$$S = \frac{3}{2}Nk + k \ln \left(\frac{V^N}{N!} \frac{1}{\lambda_T^{3N}} \right) - Nk \frac{b}{V}, \quad (3.66)$$

koja se nakon primene Stirling-ove formule može predstaviti u vidu

$$S = \frac{5}{2}Nk + Nk \ln \left(\frac{V}{N} \frac{1}{\lambda_T^3} \right) - Nk \frac{b}{V}. \quad (3.67)$$

Prva dva člana prema formuli (2.89) predstavljaju entropiju idealnog gasa, dok treći član predstavlja negativnu korekciju usled odbojnih sila na malim rastojanjima.

Na kraju odredimo unutrašnju energiju realnog gasa. Iz formule $U = F + TS$, a na osnovu izraza (3.61) i (3.66), dobijamo

$$U = \frac{3}{2}NkT - \frac{a}{V}. \quad (3.68)$$

Prvi član predstavlja srednju vrednost kinetičke energije sistema koja se poklapa sa unutrašnjom energijom idealnog gasa, dok drugi član odgovara srednjoj potencijalnoj energiji svih čestica, koja zbog privlačnih interakcija ima negativan predznak.

3.5 Fluktuacije energije

Pošto sistem opisan kanonskim ansamblom razmenjuje energiju sa okolinom, to znači da se može naći u stanjima sa različitom energijom koja fluktuirá oko srednje vrednosti $U = \langle \mathcal{H} \rangle$. Veličina koja opisuje odstupanje od srednje vrednosti zove se standardna devijacija $\sigma(\mathcal{H}) = \sqrt{D(\mathcal{H})}$, gde je

$$D(\mathcal{H}) = \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2, \quad (3.69)$$

dispersija ili srednja kvadratna fluktuacija. Poći ćemo od izraza za unutrašnju energiju

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = \int_{\Gamma} \mathcal{H} f \, d\Gamma = \int_{\Gamma} \mathcal{H} \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z} \, d\Gamma. \quad (3.70)$$

Diferenciranjem po parametru β (imajući u vidu da je Z funkcija od β) dobijamo

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = - \int_{\Gamma} \mathcal{H}^2 \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z} \, d\Gamma - \frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \int_{\Gamma} \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}} \, d\Gamma, \quad (3.71)$$

a kako je $\partial Z/\partial\beta = -\int_{\Gamma} \mathcal{H} e^{-\beta\mathcal{H}} d\Gamma$ imamo

$$\frac{\partial U}{\partial\beta} = -\int_{\Gamma} \mathcal{H}^2 \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{Z} d\Gamma + \left(\int_{\Gamma} \mathcal{H} \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{Z} d\Gamma \right)^2, \quad (3.72)$$

odnosno

$$\frac{\partial U}{\partial\beta} = -\langle \mathcal{H}^2 \rangle + \langle \mathcal{H} \rangle^2 = -D(\mathcal{H}). \quad (3.73)$$

S druge strane, pošto se kod kanonskog sistema zapremina ne menja, možemo naći toplotni kapacitet C_V po formuli

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial\beta} \frac{\partial\beta}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial\beta} \left(-\frac{1}{kT^2} \right). \quad (3.74)$$

Kombinacijom poslednja dva izraza konačno dobijamo

$$D(\mathcal{H}) = kT^2 C_V, \quad (3.75)$$

pa je relativna fluktuacija

$$\frac{\sqrt{\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2}}{\langle \mathcal{H} \rangle} = \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{U}. \quad (3.76)$$

Analizirajmo dobijeni izraz u termodinamičkom limesu. Pošto su toplotni kapacitet i unutrašnja energija ekstenzivne veličine (proporcionalne broju čestica N) tada će se relativna fluktuacija ponašati kao $\frac{\sqrt{\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2}}{\langle \mathcal{H} \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$. Odavde vidimo da za veliko N , relativne fluktuacije energije postaju praktično zanemarljive, pa kažemo da su fluktuacije sistema normalne. To znači da se kanonski ansambl nalazi u stanju sa energijom koja je praktično jednaka, ili se neznatno razlikuje, od srednje vrednosti $\langle \mathcal{H} \rangle$, odnosno imamo situaciju koja je skoro ista kao u mikrokanonskom ansamblu.

Iz prethodnog razmatranja možemo naslutiti da se u termodinamičkom limesu termodinamike kanonskog i mikrokanonskog ansambla poklapaju, odnosno da postoji termodinamička ekvivalencija između ova dva ansambla. Da bi dokazali ovo tvrdjenje posmatraćemo funkciju raspodele kanonskog ansambla po energijama. Na osnovu relacije (2.17), u konkretnom slučaju imamo

$$f^{(E)}(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \Omega(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E + \ln \Omega(E)}. \quad (3.77)$$

Najverovatniju energiju E^* , tj. onu energiju u kojoj sistem provodi najviše vremena, određujemo iz uslova za maksimum navedene funkcije raspodele

$$\left. \frac{\partial}{\partial E} [-\beta E + \ln \Omega(E)] \right|_{E=E^*} = 0, \quad (3.78)$$

odakle je

$$\left. \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \right|_{E=E^*} = \beta. \quad (3.79)$$

Ako u kanonskom ansamblu posmatramo samo sisteme sa fiksiranom najverovatnijom energijom E^* , na njih možemo primeniti formulu za entropiju mikrokanskog ansambla $S = k \ln \Omega(E^*)$, tako da poslednji izraz postaje

$$\frac{\partial S(E^*)}{\partial E^*} = \frac{1}{T}. \quad (3.80)$$

Ovde prepoznamo poznatu termodinamičku relaciju $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$ koja daje vezu između entropije i temperature, pa možemo da zaključimo da se najverovatnija energija E^* poklapa sa unutrašnjom energijom sistema $U = E^*$, koja sa svoje strane predstavlja srednju vrednost energije. Drugim rečima, nezavisno od prirode kanonskog sistema najverovatnija energija se poklapa sa srednjom vrednošću energije. Da funkcija raspodele (3.77) u tački E^* ima maksimum, a ne minimum, možemo se uveriti na osnovu znaka drugog izvoda

$$\frac{\partial^2 \ln \Omega(E)}{\partial E^2} = \frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{k} \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{kT^2 C_V} < 0. \quad (3.81)$$

Pokažimo sada da funkcija raspodele kanonskog ansambla (3.77) u termodinamičkom limesu prelazi u funkciju raspodele $f^{(E)}(E) = \delta(E - E^*)$ mikrokanskog ansambla sa energijom E^* . U tom cilju razvićemo u red eksponent u izrazu (3.77) u okolini tačke maksimuma $E^* = U$. Zadržavajući se na kvadratnom članu, na osnovu (3.78) i (3.81), nalazimo

$$f^{(E)}(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E + \ln \Omega(E)} \simeq \frac{1}{Z} e^{-\beta(U-TS) - \frac{1}{2} \frac{1}{kT^2 C_V} (E-U)^2}. \quad (3.82)$$

Odavde, možemo (uz uslov $f^{(E)}(E) dE = U f^{(E)}\left(\frac{E}{U}\right) d\left(\frac{E}{U}\right)$, zbog prelaska na novu promenljivu) funkciju raspodele da izrazimo u funkciji redukovane energije

$$f^{(E)}\left(\frac{E}{U}\right) \simeq \frac{U}{Z} e^{-\beta(U-TS)} e^{-\frac{1}{2} \frac{\left(\frac{E}{U}-1\right)^2}{\left(\frac{1}{U} \sqrt{kT^2 C_V}\right)^2}}. \quad (3.83)$$

Uočavamo da je dobijena raspodela Gauss-ovog tipa, sa srednjom vrednošću $\langle E \rangle / U = 1$ i disperzijom $\sigma \left(\frac{E}{U} \right) = \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{U}$ (uporedi sa formulom (3.76)). U termodinamičkom limesu $N \rightarrow \infty$, imamo $\sigma \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0$, pa Gauss-ova raspodela po energijama poprima osobine delta funkcije (videti formulu (2.22)). To znači da se energija sistema nalazi u veoma uskom intervalu oko srednje vrednosti U , pa možemo smatrati da je praktično fiksirana oko srednje vrednosti, što je osobina mikrokanonskog ansambla. U tom smislu u termodinamičkom limesu možemo uzeti da postoji ekvivalencija između kanonskog i mikrokanonskog ansambla.

Razmotrimo još izraz za slobodnu energiju u termodinamičkom limesu, za što je najpre potrebno da iz izraza (3.82) odredimo statističku sumu Z . Pošto funkcija raspodele po energijama ima izražen maksimum u tački $E = U$, a van nje praktično ima zanemarljivu vrednost, možemo pri izračunavanju statističke sume oblast integracije proširiti na celu energetska osu (od $-\infty$ do ∞ , umesto od E_{min} do ∞), pa je

$$Z \simeq e^{-\beta(U-TS)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \frac{1}{kT^2 C_V} (E-U)^2} dE. \quad (3.84)$$

Odavde, na osnovu Poisson-ovog integrala (3.26), dobijamo

$$Z \simeq e^{-\beta(U-TS)} \sqrt{2\pi kT^2 C_V}. \quad (3.85)$$

Znajući statističku sumu, lako nalazimo slobodnu energiju

$$F = -kT \ln Z \simeq (U - TS) - \frac{1}{2} kT \ln(2\pi kT^2 C_V). \quad (3.86)$$

U termodinamičkom limesu zadnji član se ponaša kao $\ln N$, i može se zanemariti u odnosu na prvi član koji je proporcionalan sa N , pa je $F \simeq U - TS$, što se poklapa sa termodinamičkom definicijom za slobodnu energiju. Sem toga, pošto je izraz $U - TS$ računat u tački u kojoj funkcija raspodele ima maksimalnu vrednost, odnosno zbog negativnog znaka u eksponentu formule (3.82) izraz $U - TS$ ima minimalnu vrednost, zaključujemo da će slobodna energija imati minimalnu vrednost u stanju sa energijom $E = U$ koje je ujedno i ravnotežno stanje, kao što sledi iz termodinamike.

3.6 Maxwell-ova raspodela

Ako sa $dw(\vec{p}, \vec{q})$ označimo elementarnu verovatnoću da sistem bude u mikrostanju sa impulsom u intervalu $(\vec{p}, \vec{p} + d\vec{p})$ i koordinatom u intervalu

$(\vec{q}, \vec{q} + d\vec{q})$ biće: $dw(\vec{p}, \vec{q}) = f(\vec{p}, \vec{q})d\Gamma$. U konkretnom slučaju kanonskog ansambla imamo

$$dw(\vec{p}, \vec{q}) = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q})}}{Z} \frac{d\vec{p}d\vec{q}}{N! h^{3N}}. \quad (3.87)$$

Pretpostavićemo da hamiltonijan sistema ima oblik (1.14), odnosno da kinetička energija zavisi samo od impulsa a potencijalna samo od koordinata, tako da poslednji izraz možemo predstaviti u vidu

$$dw(\vec{p}, \vec{q}) = \frac{e^{-\beta[T(\vec{p})+U(\vec{q})]}d\vec{p}d\vec{q}}{\int e^{-\beta T(\vec{p})}d\vec{p} \int e^{-\beta U(\vec{q})}d\vec{q}}. \quad (3.88)$$

Neka nas sada interesuje verovatnoća da jedna proizvoljno izabrana čestica (recimo prva) ima impuls u intervalu $(\vec{p}_1, \vec{p}_1 + d\vec{p}_1)$. Da bismo dobili traženu verovatnoću $dw(\vec{p}_1)$ potrebno je prethodni izraz integraliti po onim veličinama koje nisu od našeg interesa, tj. po svim generalisanim koordinatama i po svim impulsima, sem impulsa prve čestice

$$dw(\vec{p}_1) = \frac{e^{-\beta\frac{\vec{p}_1^2}{2m}}d\vec{p}_1 \left(\prod_{i=2}^N \int e^{-\beta\frac{\vec{p}_i^2}{2m}}d\vec{p}_i \right) \int e^{-\beta U(\vec{q})}d\vec{q}}{\left(\prod_{i=1}^N \int e^{-\beta\frac{\vec{p}_i^2}{2m}}d\vec{p}_i \right) \int e^{-\beta U(\vec{q})}d\vec{q}}. \quad (3.89)$$

Posle kraćenja odgovarajućih članova, u imeniocu će ostati samo integral po impulsu prve čestice, koji se može razložiti na 3 nezavisna integrala tipa (3.26) po impulsima duž odgovarajućih osa koordinatnog sistema, pa je

$$dw(\vec{p}_1) = \frac{e^{-\beta\frac{\vec{p}_1^2}{2m}}}{\prod_{\alpha=x,y,z} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\frac{p_{1\alpha}^2}{2m}}dp_{1\alpha}} d\vec{p}_1 = \frac{e^{-\beta\frac{\vec{p}_1^2}{2m}}}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} d\vec{p}_1. \quad (3.90)$$

Najzad, ako sa impulsa predjemo na prostor brzina $\vec{p} = m\vec{v}$, dobijamo dobro poznatu formulu za raspodelu verovatnoće po brzinama jedne proizvoljne čestice

$$dw(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_x dv_y dv_z, \quad (3.91)$$

koja se zove Maxwell-ova raspodela brzina. Zapazimo da poslednja formula važi za proizvoljan interagujući sistem čestica. Dakle, navedena raspodela po brzinama ne zavisi od toga kakve su, i da li uopšte postoje interakcije u sistemu, jedini uslov je da interakcije zavise samo od koordinata.

Ukoliko hoćemo da umesto raspodele po brzinama jedne čestice predjemo na raspodelu po kinetičkim energijama $\varepsilon_k = mv^2/2$, to možemo uraditi ako u izrazu (3.91) sa Descartes-ovih koordinata u prostoru brzina predjemo na sferne koordinate u prostoru energije $dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv = 4\pi \sqrt{\frac{2\varepsilon_k}{m^3}} d\varepsilon_k$. Na taj način dobijamo

$$dw(\varepsilon_k) = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}} \sqrt{\varepsilon_k} d\varepsilon_k. \quad (3.92)$$

Primetimo da se kod idealnog gasa kinetička energija poklapa sa ukupnom energijom, pa u ovom slučaju gornja formula predstavlja raspodelu verovatnoće po ukupnoj energiji jedne čestice. Na osnovu dobijene formule za raspodelu verovatnoće po kinetičkim energijama, možemo odrediti srednju vrednost

$$\langle \varepsilon_k \rangle = \int_0^{\infty} \varepsilon_k dw(\varepsilon_k) = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{\frac{3}{2}}} \int_0^{\infty} \varepsilon_k^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\varepsilon_k}{kT}} d\varepsilon_k. \quad (3.93)$$

Poslednji integral se smenom $x = \varepsilon_k/kT$ svodi na gama funkciju i iznosi $(kT)^{\frac{5}{2}} \Gamma(\frac{5}{2}) = (kT)^{\frac{5}{2}} \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$, pa je

$$\langle \varepsilon_k \rangle = \frac{3}{2} kT. \quad (3.94)$$

Za sistem od N neinteragujućih čestica imamo $U = N\langle \varepsilon_k \rangle = \frac{3}{2} NkT$, što se poklapa sa formulom (2.85) za energiju idealnog gasa, koja je dobijena primenom formalizma mikrokanonskog ansambla.

3.7 Dvočestična korelaciona funkcija

Analizirajmo sada raspodelu verovatnoće samo po generalisanim koordinatama, tj. u konfiguracionom prostoru. Za generalisane koordinate izabraćemo vektore položaja \vec{r}_i . Označimo sa $dw(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ verovatnoću da se prva čestica nadje u delu prostora $d\vec{r}_1$ određenog vektorom položaja \vec{r}_1 , druga čestica u delu prostora $d\vec{r}_2$, određenog vektorom položaja \vec{r}_2 , itd. Traženu verovatnoću dobijamo na sličan način kao pri određivanju Maxwell-ove raspodele, samo što sada izraz (3.88) treba integraliti po impulsima svih čestica

$$dw(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{Q_N} e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i, \quad (3.95)$$

gde je Q_N konfiguracioni integral dat formulom (3.47). Verovatnoću nalaženja proizvoljno izabrane, recimo prve čestice, u okolini tačke \vec{r}_1 nalazimo integracijom po koordinatama ostalih čestica

$$dw(\vec{r}_1) = \left(\frac{1}{Q_N} \int_V \dots \int_V e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} \prod_{i=2}^N d\vec{r}_i \right) d\vec{r}_1. \quad (3.96)$$

Izraz u zagradi predstavlja gustinu verovatnoće nalaženja izabrane čestice u elementu zapremine $d\vec{r}_1$. Ako hoćemo da odredimo gustinu verovatnoće $\rho(\vec{r}_1)$ nalaženja bilo koje od N čestica iz sistema u posmatranom elementu zapremine, tada izraz u zagradi poslednje formule treba pomnožiti sa N , pa je

$$\rho(\vec{r}_1) = \frac{N}{Q_N} \int_V \dots \int_V e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} \prod_{i=2}^N d\vec{r}_i. \quad (3.97)$$

Iz uslova normiranja verovatnoće sledi

$$\int_V \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N, \quad (3.98)$$

tako da $\rho(\vec{r}_1)$ možemo tumačiti kao gustinu čestica u oblasti $d\vec{r}_1$.

Posmatrajmo sada verovatnoću da se prva čestica nadje u elementu zapremine $d\vec{r}_1$ oko tačke \vec{r}_1 , a druga u elementu $d\vec{r}_2$ oko tačke \vec{r}_2 . Traženu verovatnoću dobijamo integracijom izraza (3.95) po koordinatama preostalih čestica

$$dw(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left(\frac{1}{Q_N} \int_V \dots \int_V e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} \prod_{i=3}^N d\vec{r}_i \right) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (3.99)$$

Izraz u zagradi predstavlja gustinu verovatnoće istovremenog nalaženja prve čestice u elementu zapremine $d\vec{r}_1$, a druge u elementu $d\vec{r}_2$. Gustinu verovatnoće nalaženja bilo kojeg para čestica u istim elementima prostora nalazimo množenjem ove veličine sa $N(N-1) \simeq N^2$, jer imamo N mogućnosti da jedna od čestica bude u elementu $d\vec{r}_1$ i $N-1$ mogućnost da bilo koja od preostalih čestica bude u elementu $d\vec{r}_2$. Traženu gustinu verovatnoće označimo sa

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N^2}{Q_N} \int_V \dots \int_V e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} \prod_{i=3}^N d\vec{r}_i, \quad (3.100)$$

za koju važi uslov normiranja

$$\int_V \int_V \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = N^2. \quad (3.101)$$

Primetimo da u slučaju neinteragujućih sistema ($U = 0$) važi $\rho(\vec{r}_1) = N/V = \rho$ i $\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N^2/V^2 = \rho^2$, pa u ovom slučaju možemo pisati

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2). \quad (3.102)$$

U slučaju interagujućih sistema ova relacija ne važi, već ćemo pretpostaviti da postoji sledeća funkcionalna zavisnost

$$\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)g(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (3.103)$$

gde je $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ tzv. *dvočestična korelaciona funkcija* koja opisuje uticaj gustine čestica u tački \vec{r}_1 na gustinu čestica u tački \vec{r}_2 . Za neinteragujući sistem nema korelacija, pa se (3.103) svodi (3.102), što znači da je tada $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 1$.

Relacija (3.103) predstavlja definiciju korelacione funkcije za proizvoljan statistički sistem opisan potencijalnom energijom U . Analizirajmo sada slučaj gasova kada se potencijalna energija može predstaviti u obliku (3.45). Tada (3.97) i (3.100) dobijaju konkretniji vid

$$\rho(\vec{r}_1) = \rho = \frac{N}{Q_N} \int_V \dots \int_V \left(\prod_{\langle ij \rangle} e^{-\beta u(r_{ij})} \right) \prod_{i=2}^N d\vec{r}_i, \quad (3.104)$$

$$\rho^{(2)}(r_{12}) = \frac{N^2}{Q_N} \int_V \dots \int_V \left(\prod_{\langle ij \rangle} e^{-\beta u(r_{ij})} \right) \prod_{i=3}^N d\vec{r}_i, \quad (3.105)$$

gde je Q_N sada oblika (3.48). Primetimo da u ovom slučaju $\rho(\vec{r}_1) = \rho$ ne zavisi od \vec{r}_1 , jer u izrazu (3.104) integraciju po ostalim česticama možemo obaviti u koordinatnim sistemima čiji se koordinatni početak nalazi u prvoj čestici, tako da $\rho(\vec{r}_1)$ predstavlja konstantnu veličinu koju možemo odrediti iz uslova normiranja (3.98), odakle dobijamo

$$\rho(\vec{r}_1) = \rho = \frac{N}{V}. \quad (3.106)$$

S druge strane, pošto dvočestične potencijalne energije $u(r_{ij})$ zavise samo od međusobnog rastojanja, to će važiti i za funkciju $\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^{(2)}(r_{12})$. Ako sada (3.105) uvrstimo u (3.103), a imajući u vidu da na osnovu (3.106) važi $\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2) = N^2/V^2$, korelaciona funkcija za gas čestica ima oblik

$$g(r_{12}) = \frac{V^2}{Q_N} \int_V \dots \int_V \left(\prod_{\langle ij \rangle} e^{-\beta u(r_{ij})} \right) \prod_{i=3}^N d\vec{r}_i. \quad (3.107)$$

Izračunavanje korelacione funkcije povezano je sa istim matematičkim teškoćama kao i izračunavanje konfiguracionog integrala. Na ovom mestu izvešćemo izraz za korelacionu funkciju jako razredjenih gasova. U tom cilju ćemo najpre iz podintegralne funkcije u izrazu (3.107) izdvojiti član koji se odnosi na par čestica po kojima se ne integriše

$$g(r_{12}) = \frac{V^2 e^{-\beta u(r_{12})}}{Q_N} \int_V \cdots \int_V \left(\prod'_{\langle ij \rangle} e^{-\beta u(r_{ij})} \right) \prod_{i=3}^N d\vec{r}_i, \quad (3.108)$$

gde znak “prim” znači da proizvod ne sadrži izdvojeni član. Dobijeni proizvod razvićemo uz pomoć Mayer-ovih funkcija, gde se zbog pretpostavke o razredjenom gasu možemo zaustaviti na linearnim članovima po ovim funkcijama

$$\prod'_{\langle ij \rangle} e^{-\beta u(r_{ij})} = \prod'_{\langle ij \rangle} (1 + f_{ij}) \approx 1 + \sum'_{\langle ij \rangle} f_{ij} = 1 + \sum''_{\langle ij \rangle} f_{ij} + \sum_{j=3}^N (f_{1j} + f_{2j}). \quad (3.109)$$

Ovde “prim” znači da suma ne sadrži član f_{12} , a “sekundum” da se sumira po svim parovima čestica u sistemu koji se sastoji od $N - 2$ čestice ($i, j = 3, \dots, N$). Zamenom (3.109) u (3.108) sledi

$$g(r_{12}) = \frac{V^2 e^{-\beta u(r_{12})}}{Q_N} \left[\int_V \cdots \int_V \left(1 + \sum''_{\langle ij \rangle} f_{ij} \right) \prod_{i=3}^N d\vec{r}_i + \int_V \cdots \int_V \left(\sum_{j=3}^N (f_{1j} + f_{2j}) \right) \prod_{i=3}^N d\vec{r}_i \right]. \quad (3.110)$$

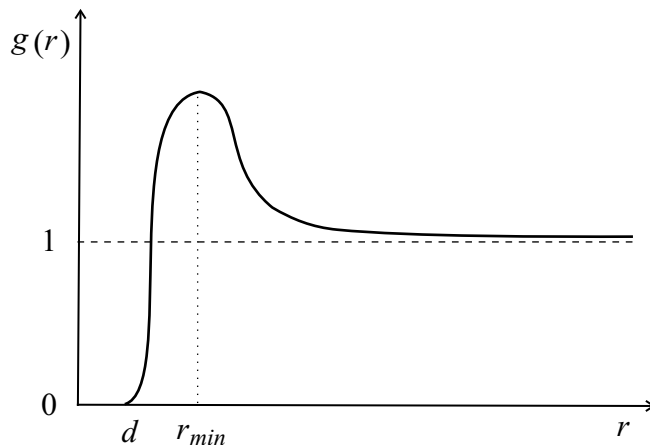
Prvi član u srednjoj zagradi predstavlja konfiguracioni integral Q_{N-2} za sistem od $N - 2$ čestice, a drugi ima vrednost³ $4NV^{N-3}B(T)$, gde je $B(T)$ dato izrazom (3.53), pa je

$$g(r_{12}) = \frac{V^2 e^{-\beta u(r_{12})}}{Q_N} \left(Q_{N-2} + 4NV^{N-3}B(T) \right). \quad (3.111)$$

Imajući u vidu da je Q_N za razredjeni gas dato formulom (3.54), i da možemo staviti $Q_N \simeq V^N$, konačno dobijamo

$$g(r_{12}) \simeq e^{-\beta u(r_{12})} \left(1 + 4B(T) \frac{N}{V} \right) \simeq e^{-\beta u(r_{12})}, \quad (3.112)$$

³Traženi integral računamo na sličan način kao integral u izrazu (3.52), samo što u ovom slučaju integral koji računamo svodimo na $2(N - 2) \simeq 2N$ identična integrala, od kojih svaki ima vrednost $2V^{N-3}B(T)$.



Slika 3.3: Zavisnost dvočestične korelacione funkcije $g(r)$ od međusobnog rastojanja između čestica za jako razredjen realni gas čestica.

gde se u praktičnim izračunavanjima korekcionni član $4NB(T)/V \ll 1$ obično izostavlja tako da korelaciona funkcija ima čisto eksponencijalnu formu. Iz dobijenog izraza, a na osnovu oblika dvočestične potencijalne energije $u(r_{12})$ (videti Sliku 3.2) na Slici 3.3 je data zavisnost korelacione funkcije od uzajamnog rastojanja između čestica. Vidimo da na velikim rastojanjima $r_{12} \rightarrow \infty$ kada je interakcija između čestica zanemarljiva, praktično nema korelacija $g(r_{12}) \rightarrow 1$, dok je na manjim rastojanjima u oblasti privlačnih interakcija $g(r_{12}) > 1$, što znači da je u toj oblasti međusobni uticaj čestica veći.

3.8 Teorema o jednakoj raspodeli energije

Na kraju odeljka 3.6 videli smo da srednja vrednost energije idealnog gasa iznosi $\frac{3}{2}NkT$. Dobijeni rezultat je posledica teoreme o jednakoj raspodeli energije. Ova teorema tvrdi da ako se hamiltonijan sistema može predstaviti kao čisto kvadratna funkcija impulsa i koordinata, tada svakom članu u sumi (svakom stepenu slobode) odgovara srednja vrednost energije $\frac{1}{2}kT$. U razmatranom slučaju idealnog gasa, hamiltonijan sistema sadrži samo članove koji odgovaraju kinetičkoj energiji sistema (kvadratne funkcije impulsa) i to za svaku česticu po tri člana (za svaku koordinatnu osu po jedan član), što ukupno daje $3N$ članova. Ako hamiltonijan sistema ima f stepeni slobode tada je srednja energija $\langle \mathcal{H} \rangle = f\frac{1}{2}kT$.

Da bi dokazali prethodno tvrdjenje pretpostavićemo da hamiltonijan sistema ima oblik sume čisto kvadratnih funkcija generalisanih impulsa p_i i

generalisanih koordinata q_i (ili se nekom kanonskom transformacijom može svesti na taj oblik)

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{f_1} \alpha_i p_i^2 + \sum_{i=1}^{f_2} \beta_i q_i^2, \quad (3.113)$$

gde su α_i i β_i konstante. Navedeni hamiltonijan možemo predstaviti u ekvivalentnom obliku

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^{f_1} p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} + \sum_{i=1}^{f_2} q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right), \quad (3.114)$$

tako da se nalaženje očekivane vrednosti hamiltonijana svodi na nalaženje očekivanih vrednosti veličina $p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}$ i $q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}$. U tom cilju nadjimo srednju vrednost opštijeg izraza $x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j}$ (koji se za $i = j$ svodi na tražene izraze) gde x_i , odnosno x_j , može biti bilo koja kanonska promenljiva (impuls p_i ili koordinata q_i). Na osnovu definicije za srednju vrednost imamo

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{Z} \int_{\Gamma} x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} e^{-\beta \mathcal{H}} d\Gamma = -\frac{1}{\beta Z} \int_{\Gamma} x_i \frac{\partial}{\partial x_j} (e^{-\beta \mathcal{H}}) d\Gamma, \quad (3.115)$$

a kako je

$$x_i \frac{\partial}{\partial x_j} (e^{-\beta \mathcal{H}}) = \frac{\partial}{\partial x_j} (x_i e^{-\beta \mathcal{H}}) - \frac{\partial x_i}{\partial x_j} e^{-\beta \mathcal{H}}, \quad (3.116)$$

sledi

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{\beta Z} \left(\delta_{ij} \int_{\Gamma} e^{-\beta \mathcal{H}} d\Gamma - \int_{\Gamma} \frac{\partial}{\partial x_j} (x_i e^{-\beta \mathcal{H}}) d\Gamma \right), \quad (3.117)$$

gde je $\delta_{ij} = \frac{\partial x_i}{\partial x_j}$ Kronecker-ov simbol. Prvi integral jednak je statističkoj sumi Z , dok drugi integral možemo predstaviti u obliku

$$\begin{aligned} \int_{\Gamma} \frac{\partial}{\partial x_j} (x_i e^{-\beta \mathcal{H}}) d\Gamma &= \int_{\Gamma_j} \left(\int_{x_j} \frac{\partial}{\partial x_j} (x_i e^{-\beta \mathcal{H}}) dx_j \right) d\Gamma_j \\ &= \int_{\Gamma_j} \left(x_i e^{-\beta \mathcal{H}} \Big|_{x_j^{\min}}^{x_j^{\max}} \right) d\Gamma_j \equiv 0, \end{aligned} \quad (3.118)$$

gde smo sa $d\Gamma_j = d\Gamma/dx_j$ označili element zapremine faznog prostora kojim nije obuhvaćena kanonska promenljiva x_j , a sa x_j^{\min} i x_j^{\max} granice integracije kanonske promenljive x_j . Poslednji integral jednak je nuli jer u

tačkama graničnih vrednosti promenljive x_j , hamiltonijan sistema postaje beskonačan. Naime, kada x_j predstavlja prostornu koordinatu, tada vrednosti q_j^{\min} i q_j^{\max} odgovaraju granicama zapreminske oblasti koja je dostupna sistemu. Pošto je u tim tačkama potencijal beskonačan i sam hamiltonijan uzima beskonačnu vrednost. S druge strane, u slučaju kada x_j predstavlja impuls, imamo $p_j^{\min} = -\infty$ i $p_j^{\max} = \infty$, pa u ovom slučaju kinetička energija sistema postaje beskonačna. Na osnovu iznete analize zaključujemo da za hamiltonijan proizvoljnog oblika važi

$$\left\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} kT. \quad (3.119)$$

Iz dobijene formule tražena srednja vrednost energije prema obrascu (3.114) iznosi

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \frac{1}{2} f kT, \quad (3.120)$$

gde smo sa $f = f_1 + f_2$ označili ukupan broja članova u hamiltonijanu (3.113), koji ujedno predstavlja i njegov broj stepeni slobode. Oдавde možemo da zaključimo da svaki harmonijski član u hamiltonijanu, tj. svaki član kvadratnog oblika, daje isti doprinos $\frac{1}{2}kT$ unutrašnjoj energiji sistema. Ovaj rezultat je u statističkoj fizici poznat kao zakon o jednakoj raspodeli energije po različitim stepenima slobode hamiltonijana. Iz izraza za srednju vrednost energije sledi formula za toplotni kapacitet

$$C_V = \frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle}{\partial T} = \frac{1}{2} f k, \quad (3.121)$$

odakle konstatujemo da svaki stepen slobode daje doprinos $\frac{1}{2}k$.

U svetlu dobijenog rezultata vidimo da u slučaju idealnog gasa, hamiltonijan sistema (2.74) ima oblik (3.113) i da sadrži $f = 3N$ članova koji odgovaraju kinetičkoj energiji sistema, pa je za idealni gas $U = \frac{3}{2}NkT$ i $C_V = \frac{3}{2}Nk$. Drugi važan slučaj predstavlja sistem od N neinteragujućih linearnih harmonijskih oscilatora čija je potencijalna energija kvadratna funkcija koordinata, pa hamiltonijan ima oblik (3.31). U ovom slučaju je $f = N + N = 2N$, pa na osnovu zakona o jednakoj raspodeli energije dobijamo $U = NkT$ i $C_V = Nk$. Navedeni hamiltonijan predstavlja dobar model jednodimenzionog kristala kada molekuli osciluju oko svojih ravnotežnih položaja u čvorovima kristalne rešetke. U slučaju trodimenzionog kristala broj članova u hamiltonijanu je tri puta veći jer sada sistem može oscilovati duž tri nezavisne ose, pa je za trodimenzioni kristal $U = 3NkT$ i $C_V = 3Nk$. Ovaj rezultat je poznat kao Dulong-Petitovo pravilo. Zakon o jednakoj raspodeli energije nalazi svoju primenu i u

slučajevima kada kod čestica postoje dodatni stepeni slobode u vidu rotacije čestica (ako su čestice na primer dvoatomni molekuli) a pošto je energija rotacionog kretanja kvadratna funkcija momenta impulsa (koji igra ulogu generalisanog impulsa), na nju se takodje može primeniti zakon o jednakoj raspodeli energije.

3.9 Teorema o viralu

Razmotrimo sada posledice formule (3.119) za $i = j$, kada x_i predstavlja generalisanu koordinatu q_i . Sumiranjem po svim generalisanim koordinatama dobijamo

$$\left\langle \sum_{i=1}^{3N} q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\rangle = 3NkT . \quad (3.122)$$

Pošto izvod $-\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}$ predstavlja generalisanu silu Q_i (videti diskusiju posle jednačina (1.3)), poslednji izraz možemo napisati u obliku

$$\left\langle \sum_{i=1}^{3N} q_i Q_i \right\rangle = -3NkT . \quad (3.123)$$

Veličina na levoj strani, koja predstavlja očekivanu vrednost sume proizvoda generalisanih koordinata i njima pripadajućih generalisanih sila zove se *viral sistema*. Dobijena formula predstavlja tzv. teoremu o viralu koja tvrdi da je viral sistema opisanog proizvoljnom Hamilton-ovom funkcijom⁴ jednak $-3NkT$.

Primenimo teoremu o viralu na dobijanje jednačine stanja interagujućeg gasa čestica koji se nalazi u sudu zapremine V . Hamiltonijan ovog sistema može se predstaviti u vidu

$$\mathcal{H}(p_i, q_i) = T(p_i) + U(q_i) + U'(q_i) , \quad (3.124)$$

gde je T kinetička energija, U energija interakcije između čestica sistema i U' energija interakcije između čestica i zidova suda. Generalisanu silu, pridruženu koordinati q_k , možemo napisati u obliku

$$Q_k = -\frac{\partial U}{\partial q_k} + F_k , \quad (3.125)$$

gde je $F_k = -\frac{\partial U'}{\partial q_k}$ komponenta generalisane sile, koja odgovara koordinati q_k , kojom zidovi suda deluju na čestice gasa, i različita je od nule samo na

⁴Jedino ograničenje koje postoji odnosi se na granične uslove iskazane u izrazu (3.118).

granicama zapreminske oblasti koja je na raspolaganju sistemu. Na osnovu teoreme o viralu imamo

$$-\left\langle \sum_{k=1}^{3N} q_k \frac{\partial U}{\partial q_k} \right\rangle + \left\langle \sum_{k=1}^{3N} q_k F_k \right\rangle = -3NkT. \quad (3.126)$$

Da bismo izračunali drugi član s leve strane jednakosti, za generalisane koordinate izaberimo vektore položaja \vec{r}_k ($k = 1, 2, \dots, N$). Tada generalisane sile, kojima zidovi suda deluju na čestice gasa, možemo zapisati u uobičajenom obliku \vec{F}_k . Ako sa $d\vec{S}_k$ označimo element površi zida suda u koji udara čestica određena vektorom položaja \vec{r}_k , tada \vec{F}_k možemo predstaviti u obliku $\vec{F}_k = -Pd\vec{S}_k$, gde je P pritisak. Odavde sledi

$$\left\langle \sum_{k=1}^N \vec{r}_k \cdot \vec{F}_k \right\rangle = -P \oint_S \vec{r} \cdot d\vec{S} = -P \int_V \text{div } \vec{r} dV = -3PV, \quad (3.127)$$

što zamenom u (3.126) dovodi do jednačine stanja u obliku

$$PV = NkT - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{k=1}^N \vec{r}_k \cdot \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_k} \right\rangle. \quad (3.128)$$

Dobijena formula se može dalje transformisati ako pretpostavimo da energija interakcije U ima oblik (3.45), pa je

$$\begin{aligned} PV &= NkT - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{k=1}^N \vec{r}_k \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}_k} \sum_{\langle ij \rangle} u(r_{ij}) \right\rangle \\ &= NkT - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{k=1}^N \vec{r}_k \cdot \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial \vec{r}_k} \right\rangle, \end{aligned} \quad (3.129)$$

odnosno⁵

$$PV = NkT - \frac{1}{3} \sum_{\langle ij \rangle} \left\langle r_{ij} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle = NkT - \frac{N^2}{6} \left\langle r_{12} \frac{du(r_{12})}{dr_{12}} \right\rangle, \quad (3.130)$$

⁵U drugoj sumi u izrazu (3.129), posle diferenciranja po \vec{r}_k ostaće samo članovi za koje je $k = i$ i $k = j$, koje možemo transformisati na sledeći način

$$\begin{aligned} \vec{r}_i \cdot \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial \vec{r}_i} + \vec{r}_j \cdot \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial \vec{r}_j} &= \vec{r}_i \cdot \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial \vec{r}_i} \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial \vec{r}_i} + \vec{r}_j \cdot \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial \vec{r}_j} \frac{\partial \vec{r}_j}{\partial \vec{r}_j} \\ &= \vec{r}_{ij} \cdot \frac{\partial r_{ij}}{\partial \vec{r}_{ij}} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} = r_{ij} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}}, \end{aligned}$$

gde smo pri dobijanju druge jednakosti imali u vidu da je $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$, dok poslednja jednakost sledi iz identiteta $\vec{a} \cdot \frac{\partial \vec{a}}{\partial \vec{a}} = \left(a_x \frac{\partial}{\partial a_x} + a_y \frac{\partial}{\partial a_y} + a_z \frac{\partial}{\partial a_z} \right) \sqrt{a_x^2 + a_y^2 + a_z^2} = a$.

gde poslednja jednakost sledi iz činjenice da sumiranje po $\langle ij \rangle$ daje $N(N-1)/2 \simeq N^2/2$ identičnih članova koji odgovaraju ukupnom broju različitih parova čestica. Ostaje još da izračunamo očekivanu vrednost

$$\begin{aligned} \left\langle r_{12} \frac{du(r_{12})}{dr_{12}} \right\rangle &= \frac{\int \dots \int_V r_{12} \frac{du(r_{12})}{dr_{12}} e^{-\beta U} \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i}{\int \dots \int_V e^{-\beta U} \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i} \\ &= \int_V \int_V r_{12} \frac{du(r_{12})}{dr_{12}} g(r_{12}) \frac{d\vec{r}_1 d\vec{r}_2}{V^2}, \end{aligned} \quad (3.131)$$

gde je $g(r_{12})$ dvočestična korelaciona funkcija definisana formulom (3.107). U cilju izračunavanja dvostrukog integrala, u jednom od zapreminskih integrala recimo po drugoj čestici, predjimo na sferne koordinate postavljajući koordinatni početak u centar prve čestice ($r = r_{12}$), tako dobijamo

$$\left\langle r \frac{du(r)}{dr} \right\rangle = \frac{1}{V^2} \int_V d\vec{r}_1 \int_0^\infty r \frac{du(r)}{dr} g(r) 4\pi r^2 dr = \frac{1}{V} \int_0^\infty \frac{du(r)}{dr} g(r) 4\pi r^3 dr. \quad (3.132)$$

Zamenom u (3.130) sledi

$$PV = NkT \left(1 - \frac{2\pi N}{3kTV} \int_0^\infty \frac{du(r)}{dr} g(r) r^3 dr \right). \quad (3.133)$$

Dobijena formula predstavlja tzv. *virialnu jednačinu stanja* realnih gasova izmedju čijih čestica deluju centralne sile, opisane dvočestičnom potencijalnom energijom $u(r)$, za čiji konkretan oblik treba izračunati preostali integral. Primitimo da se u odsustvu interakcija pomenuta jednačina svodi na jednačinu stanja idealnog gasa.

U slučaju jako razredjenog realnog gasa iz (3.133) možemo dobiti van der Waals-ovu jednačinu. U ovom slučaju korelaciona funkcija ima oblik (3.112), pa integral u poslednjem izrazu možemo izračunati parcijalnom integracijom

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{du(r)}{dr} e^{-\beta u(r)} r^3 dr &= - \frac{r^3}{\beta} \left(e^{-\beta u(r)} - 1 \right) \Big|_0^\infty \\ &+ \frac{3}{\beta} \int_0^\infty \left(e^{-\beta u(r)} - 1 \right) r^2 dr = \frac{3kT}{2\pi} B(T), \end{aligned} \quad (3.134)$$

$$+ \frac{3}{\beta} \int_0^\infty \left(e^{-\beta u(r)} - 1 \right) r^2 dr = \frac{3kT}{2\pi} B(T), \quad (3.135)$$

gde je $B(T)$ dato izrazom (3.53), pa jednačinu stanja razredjenih realnih gasova možemo predstaviti u obliku

$$PV = NkT \left(1 - B(T) \frac{N}{V} \right). \quad (3.136)$$

koji se svodi na van der Waals-ovu jednačinu (3.65) ako veličinu $B(T)$, na osnovu izraza (3.59) i (3.62), napišemo u vidu $B(T) = -b/N + a/kTN^2$. Iz formule (3.136) vidimo da u analiziranom slučaju malih gustina, drugi član s desne strane predstavlja korekciju u odnosu na odgovarajuću jednačinu stanja idealnog gasa.⁶

Odredimo još unutrašnju energiju realnih gasova

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \langle T \rangle + \langle U \rangle = \frac{3}{2} NkT + \sum_{\langle ij \rangle} \langle u(r_{ij}) \rangle = \frac{3}{2} NkT + \frac{N^2}{2} \langle u(r_{12}) \rangle, \quad (3.137)$$

gde smo srednju kinetičku energiju računali po teoremi o jednakoj raspodeli energije, a pri računanju srednje potencijalne energije, iskoristili činjenicu da sumiranje veličine $\langle u(r_{ij}) \rangle$ po svim mogućim parovima čestica daje $N(N-1)/2 \simeq N^2/2$ jednakih članova. Preostalu srednju vrednost $\langle u(r_{12}) \rangle$ računamo na način sličan onom koji smo primenili u izrazima (3.131) i (3.132). Tako dobijamo

$$\langle u(r_{12}) \rangle = \frac{1}{V^2} \int_V d\vec{r}_1 \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr = \frac{1}{V} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr, \quad (3.138)$$

pa je

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \frac{3}{2} NkT \left(1 + \frac{4\pi N}{3kTV} \int_0^\infty u(r) g(r) r^2 dr \right). \quad (3.139)$$

Dobijena formula predstavlja kaloričku jednačinu stanja realnih gasova, iz koje vidimo da drugi član u zagradi predstavlja korekciju u odnosu na odgovarajuću jednačinu idealnog gasa, kada je $u(r) = 0$.

⁶U slučaju većih gustina morali bi da uzmemo u obzir korekcije višeg reda, tako da u opštem slučaju jednačinu stanja realnih gasova (3.133), možemo predstaviti u obliku koji je poznat kao *viralni razvoj jednačine stanja*

$$PV = NkT \left[1 + \sum_{k=2}^{\infty} B_k(T) \left(\frac{N}{V} \right)^{k-1} \right],$$

gde se veličine $B_k(T)$, zovu viralni koeficijenti. Upoređivanjem sa (3.136) čitamo vrednost drugog viralnog koeficijenta $B_2 = -B(T)$, prvi je naravno uvek jednak jedinici.

4

Veliki kanonski ansambl

Formalizam kanonskog ansambla odnosi se na sisteme koji sa okolinom mogu da razmenjuju energiju ali ne i čestice. Medjutim, za mnoge fizičke i hemijske pojave u kojima sistem pored energije razmenjuje i čestice ovaj pristup treba proširiti i mogućnošću razmene čestica između sistema i okoline. Razmotrimo sistem koji se pod navedenim pretpostavkama nalazi u stanju termodinamičke ravnoteže. Pored konstantne zapremine V , veličine koje određuju makroskopske uslove posmatranog sistema su temperatura T i hemijski potencijal μ rezervoara sa kojim se sistem nalazi u ravnoteži. Ansambl sistema kojim opisujemo sva moguća mikrostanja ovakvog sistema zove se *veliki kanonski ansambl*. Funkcija raspodele velikog kanonskog ansambla može se dobiti polazeći od poznate funkcije raspodele za mikrokanonski ansambl, sledeći izvođenje slično onom koje je sprovedeno u slučaju kanonskog ansambla.

4.1 Gibbs-ova teorema o velikoj kanonskoj raspodeli

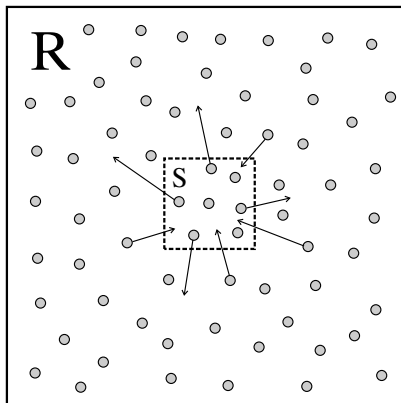
Poći ćemo od sistema, čiji su zapremina V_0 , broj čestica N_0 i energija E_0 konstantni. Za ovaj sistem znamo da se pokorava statistici mikrokanonskog ansambla. U okviru ovog sistema uočimo mali podsistem S, zapremine V . Ostatak sistema označimo sa R, a njegovu zapreminu sa V' , tako da važi

$$V_0 = V + V' , \quad (4.1)$$

pri čemu su V i V' konstantne veličine. Dozvolićemo da S i R razmenjuju energiju i čestice (Slika 4.1) tako da su u relacijama

$$E_0 = E + E' , \quad (4.2)$$

$$N_0 = N + N' , \quad (4.3)$$



Slika 4.1: Veliki sistem podeljen je na mali podsistem S i ostatak R. Zapremine sistema S i R su nepromenljive veličine, ali sistemi mogu međusobno da razmenjuju energiju i čestice. Pošto je sistem R mnogo veći od sistema S, možemo ga smatrati toplotnim rezervoarom kao i rezervoarom čestica u odnosu na sistem S. Gibbs-ova teorema o velikoj kanonskoj raspodeli tvrdi da je funkcija raspodele sistema S određena formulom (4.18).

samo su veličine E_0 i N_0 , koje se odnose na kompozitni sistem konstantne, dok veličine E i N (koje odgovaraju energiji i broju čestica u sistemu S), kao i veličine E' i N' (koje odgovaraju energiji i broju čestica u sistemu R) mogu da fluktuiraju.

Pošto je sistem S mnogo manji od sistema R biće

$$V \ll V', \quad E \ll E', \quad 1 \ll N \ll N', \quad (4.4)$$

tako da razmena energije i čestica između S i R praktično ne menja stanje sistema R, pa ga možemo smatrati rezervoarom energije i čestica. Hamiltonijan celog sistema možemo predstaviti u obliku

$$\mathcal{H}_{N_0}^{(0)}(\vec{p}, \vec{q}, \vec{p}', \vec{q}') = \mathcal{H}_N(\vec{p}, \vec{q}) + \mathcal{H}'_{N'}(\vec{p}', \vec{q}'), \quad (4.5)$$

gde su \vec{p} i \vec{q} impulsi i koordinate sistema S, a \vec{p}' i \vec{q}' , impulsi i koordinate sistema R. Sistem S opisan je hamiltonijanom \mathcal{H}_N a sistem R hamiltonijanom $\mathcal{H}'_{N'}$. Ovde smo iz istih razloga kao i pri izvođenju funkcije raspodele za kanonski sistem zanemarili hamiltonijan koji opisuje interakciju između čestica koje pripadaju različitim podsistemima.

Postavlja se pitanje kako definisati funkciju raspodele sistema S, kada broj čestica u njemu nije stalan. Tražena funkcija $f_N(\vec{p}, \vec{q})$, pored raspodele verovatnoće po mikrostanjima (\vec{p}, \vec{q}) u faznom prostoru N -čestičnog sistema, mora sadržati i informaciju o raspodeli verovatnoće po broju čestica

N u sistemu, tako da bude ispunjen uslov normiranja

$$\sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} f_N(\vec{p}, \vec{q}) d\Gamma_N = 1, \quad (4.6)$$

gde smo u sumi vrednost gornje granice N_0 , zamenili beskonačnom vrednošću. Podjimo od funkcije raspodele zbirnog sistema S+R, koji se (jer je izolovan) pokorava mikrokanonskoj raspodeli

$$f_{N_0}^{(0)}(\vec{p}, \vec{q}, \vec{p}', \vec{q}') = \begin{cases} \frac{1}{\Delta\Gamma_0(N_0, E_0)} & E_0 \leq \mathcal{H}_N + \mathcal{H}'_{N'} \leq E_0 + \Delta E \\ 0 & \text{van ovog intervala.} \end{cases} \quad (4.7)$$

Da bismo odavde izračunali funkciju raspodele malog podсистema, posmatrajmo jednu fiksnu raspodelu čestica između S i R, pri čemu se u zapremini koju zauzima sistem S nalazi N čestica, a N' čestica u zapremini sistema R. Traženu funkciju raspodele $f_N(\vec{p}, \vec{q})$ sistema S, nalazimo integracijom funkcije raspodele celog sistema $f_{N_0}^{(0)}(\vec{p}, \vec{q}, \vec{p}', \vec{q}')$ po faznom prostoru rezervoara

$$f_N(\vec{p}, \vec{q}) = \frac{1}{\Delta\Gamma_0(N_0, E_0)} \int_{E_0 - \mathcal{H}_N \leq \mathcal{H}'_{N'} \leq E_0 - \mathcal{H}_N + \Delta E} d\Gamma'_{N'}, \quad (4.8)$$

odnosno

$$f_N(\vec{p}, \vec{q}) = \frac{\Delta\Gamma'(N_0 - N, E_0 - \mathcal{H}_N)}{\Delta\Gamma_0(N_0, E_0)}, \quad (4.9)$$

gde smo sa $\Delta\Gamma'(N_0 - N, E_0 - \mathcal{H}_N)$ označili faznu zapreminu rezervoara. Pošto se kompozitni sistem i rezervoar nalaze u uslovima mikrokanonskog ansambla njihove entropije biće

$$S_0(N_0, E_0) = k \ln \Delta\Gamma_0(N_0, E_0), \quad (4.10)$$

$$S'(N_0 - N, E_0 - \mathcal{H}_N) = k \ln \Delta\Gamma'(N_0 - N, E_0 - \mathcal{H}_N), \quad (4.11)$$

tako da (4.9) postaje

$$f_N(\vec{p}, \vec{q}) = e^{\frac{1}{k} [S'(N_0 - N, E_0 - \mathcal{H}_N) - S_0(N_0, E_0)]}. \quad (4.12)$$

Imajući u vidu da je $\mathcal{H}_N \ll E_0$ i $N \ll N_0$, izraz za entropiju rezervoara možemo razviti u red po stepenima od \mathcal{H}_N i N . Zadržavajući se na linearnim članovima nalazimo

$$S'(N_0 - N, E_0 - \mathcal{H}_N) = S'(N_0, E_0) - \frac{\partial S'(N_0, E_0)}{\partial N_0} N - \frac{\partial S'(N_0, E_0)}{\partial E_0} \mathcal{H}_N, \quad (4.13)$$

a pošto se rezervoar nalazi u uslovima mikrokanonskog ansambla važiće

$$\frac{\mu'}{T'} = -\frac{\partial S'(N_0, E_0)}{\partial N_0}, \quad \frac{1}{T'} = \frac{\partial S'(N_0, E_0)}{\partial E_0}, \quad (4.14)$$

gde su μ' i T' hemijski potencijal i temperatura rezervoara. Pošto se sistemi S i R nalaze u termodinamičkoj ravnoteži biće $\mu = \mu'$ i $T = T'$, pa (4.13) postaje

$$S'(N_0 - N, E_0 - \mathcal{H}_N) = S'(N_0, E_0) + \frac{\mu}{T}N - \frac{1}{T}\mathcal{H}_N. \quad (4.15)$$

Smenom poslednjeg izraza u (4.12) dobijamo

$$f_N(\vec{p}, \vec{q}) = e^{\frac{1}{k} \left[S'(N_0, E_0) - S_0(N_0, E_0) \right]} e^{-\frac{1}{kT}(\mathcal{H}_N - \mu N)}. \quad (4.16)$$

Prvi član sa desne strane ne zavisi od koordinata (\vec{p}, \vec{q}) i broja čestica N sistema S, pa predstavlja konstantu normiranja

$$\frac{1}{\Xi} = e^{\frac{1}{k} \left[S'(N_0, E_0) - S_0(N_0, E_0) \right]}, \quad (4.17)$$

odakle sledi konačan izraz za funkciju raspodele velikog kanonskog sistema

$$f_N(\vec{p}, \vec{q}) = \frac{e^{-\beta(\mathcal{H}_N(\vec{p}, \vec{q}) - \mu N)}}{\Xi}. \quad (4.18)$$

Funkcija $f_N(\vec{p}, \vec{q})$ predstavlja verovatnoću da sistem S sadrži N čestica i da one budu u mikrostanju (\vec{p}, \vec{q}) , kome odgovara energija opisana hamiltonijanom $\mathcal{H}_N(\vec{p}, \vec{q})$.

Dobijeni izraz predstavlja matematički iskaz Gibbs-ove teoreme o velikoj kanonskoj raspodeli, koja tvrdi da ako je mali sistem konstantne zapremine u kontaktu sa rezervoarom temperature T i hemijskog potencijala μ , sa kojim razmenjuje energiju i čestice, tada je u stanju ravnoteže njegova funkcija raspodele određena velikom kanonskom raspodelom u obliku poslednje formule.

4.2 Velika statistička suma

Konstanta normiranja Ξ , u funkciji raspodele velikog kanonskog ansambla zove se *velika statistička suma* i može se odrediti iz uslova normiranja (4.6), odakle u kombinaciji sa izrazom (4.18), sledi

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \int_{\Gamma_N} e^{-\beta\mathcal{H}_N(\vec{p}, \vec{q})} d\Gamma_N. \quad (4.19)$$

Primetimo da integral predstavlja statističku sumu Z_N kanonskog ansambla od N čestica. Ako još uvedemo veličinu

$$z(T, \mu) = e^{\beta\mu} = e^{\frac{\mu}{kT}}, \quad (4.20)$$

koja se zove *fugacitet*, izraz za veliku statističku sumu možemo napisati u konciznijem obliku

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Z_N z^N. \quad (4.21)$$

Odavde vidimo da je za izračunavanje velike statističke sume Ξ neophodno poznavanje statističke sume Z_N . S druge strane, ako je poznata velika statistička suma Ξ , tada statističku sumu Z_N možemo dobiti kao N -ti koeficijent u razvoju funkcije $\Xi(z)$ u red po stepenima od z , pa je

$$Z_N = \frac{1}{N!} \frac{d^N \Xi}{dz^N}. \quad (4.22)$$

U matematičkom smislu velika statistička suma Ξ predstavlja funkciju generatrisu¹ statističke sume Z_N .

4.3 Termodinamika velikog kanonskog ansambla

Prelaz na termodinamiku ostvarujemo na standardan način preko entropije definisane izrazom (1.33). Pošto u velikom kanonskom ansamblu broj čestica predstavlja promenljivu veličinu, srednju vrednost proizvoljne veličine A_N definisane za sistem od N čestica, treba računati po formuli

$$\langle A_N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} A_N f_N(\vec{p}, \vec{q}) d\Gamma_N, \quad (4.23)$$

odakle sledi izraz za entropiju

$$S = -k \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} f_N(\vec{p}, \vec{q}) \ln f_N(\vec{p}, \vec{q}) d\Gamma_N. \quad (4.24)$$

U konkretnom slučaju imamo

$$S = -k \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} f_N \ln \left(\frac{e^{-\beta(\mathcal{H}_N(\vec{p}, \vec{q}) - \mu N)}}{\Xi} \right) d\Gamma_N, \quad (4.25)$$

¹Za neku funkciju $F(x)$, kažemo da predstavlja funkciju generatrisu niza $\{a_N\}$, ako su koeficijenti u razvoju te funkcije u red po stepenima od x upravo članovi niza $\{a_N\}$, odnosno $F(x) = \sum_{N=0}^{\infty} a_N x^N$.

odnosno

$$S = k\beta \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} \mathcal{H}_N f_N d\Gamma_N - k\beta\mu \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} N f_N d\Gamma_N + k \ln \Xi \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} f_N d\Gamma_N. \quad (4.26)$$

Prva dva člana možemo povezati sa srednjim vrednostima

$$U = \langle \mathcal{H}_N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} \mathcal{H}_N f_N d\Gamma_N, \quad \langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} N f_N d\Gamma_N, \quad (4.27)$$

dok je u zadnjem članu zbog uslova normiranja $\sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} f_N d\Gamma_N = 1$, pa (4.26) možemo napisati u obliku

$$S = \frac{U}{T} - \frac{\mu \langle N \rangle}{T} + k \ln \Xi, \quad (4.28)$$

odnosno

$$-kT \ln \Xi = U - TS - \mu \langle N \rangle = F - \mu \langle N \rangle. \quad (4.29)$$

Iz termodinamike znamo da je *veliki termodinamički potencijal* definisan kao Legendre-ova transformacija slobodne energije po broju čestica $\Omega = F - \mu \langle N \rangle$, tako da možemo zaključiti

$$\Omega = -kT \ln \Xi. \quad (4.30)$$

Znajući diferencijalnu formu za veliki termodinamički potencijal

$$d\Omega(T, V, \mu) = -SdT - PdV - \langle N \rangle d\mu, \quad (4.31)$$

lako nalazimo termodinamičke veličine

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu}, \quad P = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu}, \quad \langle N \rangle = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V}. \quad (4.32)$$

Kao dopunu dobijenih relacija navedimo i Kramers-ovu relaciju iz termodinamike

$$\Omega = -PV, \quad (4.33)$$

koja može biti od pomoći u nekim praktičnim primenama.

U Tabeli 4.1 dat je sumarni prikaz formula formalizma velikog kanonskog ansambla i redosled njihove primene pri rešavanju konkretnih problema. Kao primer uzmimo već razmatrani klasičan idealni gas. Prvo je

Makroskopski uslovi: fiksirana zapremina V , sistem razmenjuje energiju i čestice sa rezervoarom temperature T i hemijskog potencijala μ
Funkcija raspodele: $f_N(\vec{p}, \vec{q}) = \frac{e^{-\beta(\mathcal{H}_N(\vec{p}, \vec{q}) - \mu N)}}{\Xi}$
Velika statistička suma: $\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \int_{\Gamma_N} e^{-\beta\mathcal{H}_N(\vec{p}, \vec{q})} d\Gamma_N$
Veza sa termodinamikom: $\Omega(T, V, \mu) = -kT \ln \Xi$ $S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu}, \quad P = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu}, \quad \langle N \rangle = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V}$

Tabela 4.1: Rekapitulacija formula koje se koriste u rešavanju problema primenom formalizma velikog kanonskog ansambla, na osnovu poznate Hamilton-ove funkcije $\mathcal{H}_N(\vec{p}, \vec{q})$.

potrebno na osnovu formule (4.21) naći veliku statističku sumu Ξ , za što je potrebno znati statističku sumu Z_N , koja je u slučaju idealnog gasa data formulom (3.28), tako da je

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_T^3}\right)^N z^N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{V e^{\beta\mu}}{\lambda_T^3}\right)^N, \quad (4.34)$$

odakle, na osnovu izraza za razvoj u red eksponencijalne funkcije $e^x = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} x^N$, sledi

$$\Xi(T, V, \mu) = \exp\left(\frac{V e^{\beta\mu}}{\lambda_T^3}\right). \quad (4.35)$$

Odavde, na osnovu formule (4.30) dobijamo izraz za veliki termodinamički potencijal u obliku

$$\Omega = -kT \frac{V e^{\beta\mu}}{\lambda_T^3}. \quad (4.36)$$

Da bismo odredili jednačinu stanja, potrebno je da na osnovu poslednje dve formule u izrazu (4.32) odredimo pritisak i srednji broj čestica u sistemu

$$P = kT \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda_T^3}, \quad \langle N \rangle = \frac{V e^{\beta\mu}}{\lambda_T^3}, \quad (4.37)$$

odakle eliminacijom hemijskog potencijala dobijamo jednačinu stanja u prepoznatljivom obliku

$$PV = \langle N \rangle kT. \quad (4.38)$$

Najzad, entropiju sistema nalazimo na osnovu prve od formula (4.32). Posle pažljivog diferenciranja dobijamo

$$S = \frac{5}{2} \langle N \rangle k + \langle N \rangle k \ln \left(\frac{V}{\langle N \rangle \lambda_T^3} \right). \quad (4.39)$$

Primetimo da se dobijena jednačina stanja poklapa sa jednačinom (2.90), a da se izraz za entropiju sistema, poklapa sa izrazom (2.89) koji su dobijeni primenom formalizma mikrokanonskog ansambla, s tom razlikom što umesto broja čestica N (koji je u mikrokanonskom ansamblu bio konstantan) u izrazima dobijenim primenom formalizma velikog kanonskog ansambla figuriše srednji broj čestica $\langle N \rangle$. U termodinamičkom smislu ta dva rezultata su identična, jer termodinamika uspostavlja odnose između odgovarajućih srednjih vrednosti mikrofizičkih veličina. Možemo dakle da zaključimo da termodinamika sistema ne zavisi od toga koji ćemo formalizam (mikrokanonski, kanonski ili veliki kanonski) primeniti u analizi datog fizičkog sistema. Izbor formalizma vršimo na osnovu toga, koji je ansambl u konkretnom slučaju pogodnije primeniti. Dobijene termodinamičke formule zavise isključivo od prirode sistema (definisane njegovim hamiltonijanom) a ne od toga koji smo formalizam primenili, pa iz tih razloga kažemo da su svi ansampli u termodinamičkom smislu ekvivalentni.

4.4 Fluktuacije broja čestica

U velikom kanonskom ansamblu broj čestica u sistemu nije stalan, i u principu može uzeti bilo koju vrednost od nule do beskonačnosti. Termodinamičko stanje sistema određeno je srednjom vrednošću $\langle N \rangle$, a fluktuiranje broja čestica oko srednje vrednosti opisujemo disperzijom

$$D(N) = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2. \quad (4.40)$$

U cilju njenog nalaženja podjimo od srednje vrednosti

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} N f_N d\Gamma_N = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N e^{\beta \mu N} \int_{\Gamma_N} e^{-\beta \mathcal{H}_N} d\Gamma_N, \quad (4.41)$$

i diferencirajmo je po hemijskom potencijalu μ . Imajući u vidu da je $\Xi(T, V, \mu)$ dobijamo

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \beta N^2 e^{\beta \mu N} \int_{\Gamma_N} e^{-\beta \mathcal{H}_N} d\Gamma_N - \frac{1}{\Xi^2} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} \sum_{N=0}^{\infty} N e^{\beta \mu N} \int_{\Gamma_N} e^{-\beta \mathcal{H}_N} d\Gamma_N. \quad (4.42)$$

Diferenciranjem izraza (4.19) po hemijskom potencijalu μ nalazimo

$$\frac{\partial \Xi}{\partial \mu} = \beta \sum_{N=0}^{\infty} N e^{\beta \mu N} \int_{\Gamma_N} e^{-\beta \mathcal{H}_N} d\Gamma_N, \quad (4.43)$$

pa (4.42) možemo predstaviti u vidu

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \beta \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N^2 e^{\beta \mu N} \int_{\Gamma_N} e^{-\beta \mathcal{H}_N} d\Gamma_N}{\Xi} - \beta \left(\frac{\sum_{N=0}^{\infty} N e^{\beta \mu N} \int_{\Gamma_N} e^{-\beta \mathcal{H}_N} d\Gamma_N}{\Xi} \right)^2. \quad (4.44)$$

U prvom članu prepoznajemo srednju vrednost $\langle N^2 \rangle$, a u drugom $\langle N \rangle^2$, tako da je

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \beta \left(\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \right). \quad (4.45)$$

Odavde nalazimo relativnu srednju kvadratnu fluktuaciju o obliku

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle^2} = \frac{kT}{\langle N \rangle^2} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V}, \quad (4.46)$$

gde smo naglasili da se parcijalno diferenciranje po hemijskom potencijalu μ , vrši pri konstantnim parametrima T i V . Dalje, ako uvedemo veličinu $v = V/\langle N \rangle$ koja predstavlja zapreminu po čestici, desnu stranu možemo transformisati na sledeći način

$$\begin{aligned} \frac{kT}{\langle N \rangle^2} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} &= \frac{kT v^2}{V^2} \left[\frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{V}{v} \right) \right]_{T,V} = -\frac{kT}{V} \left(\frac{\partial v}{\partial \mu} \right)_T \\ &= -\frac{kT}{V} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_T = \frac{kT}{V} \left[-\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \right] \end{aligned} \quad (4.47)$$

gde smo u zadnjem koraku iskoristili činjenicu da iz Gibbs-Duhem-ove termodinamičke relacije

$$d\mu = v dP - s dT, \quad (4.48)$$

gde su v i s zapremina i entropija po čestici, sledi

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_T = \frac{1}{v}. \quad (4.49)$$

Najzad, ako primetimo da izraz u srednjoj zagradi relacije (4.47) predstavlja izotermisku kompresibilnost

$$K_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T, \quad (4.50)$$

formulu (4.46), za relativnu srednju kvadratnu fluktuaciju broja čestica, možemo da predstavimo u konačnom obliku

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle^2} = \frac{kT}{V} K_T. \quad (4.51)$$

Iz ove formule vidimo da je imenilac na desnoj strani proporcionalan broju čestica N , dok brojilac ne zavisi od N (jer sadrži samo intenzivne veličine) tako da se ceo izraz ponaša kao $\frac{1}{N}$. Odavde zaključujemo da su relativne fluktuacije broja čestica, u termodinamičkom limesu $N \rightarrow \infty$, praktično zanemarljive. Međutim postoje situacije kada kompresibilnost K_T divergira. To se dešava u kritičnoj tački sistema tečnost-gas, kada je $K_T \sim N$, pa relativne fluktuacije broja čestica postaju značajne. To znači da u veoma malom delu sistema, na skalama reda veličine molekula, dolazi do veoma intenzivne razmene čestica sa ostatkom sistema. Drugim rečima, u jednom trenutku u pojedinim prostornim delovima sistema dolazi do naglog zgušnjavanja i formiranja klastera čestica, dok u sledećem trenutku u istom delu prostora, dolazi do naglog rasturanja klastera, a samim tim i do razredjenja. Na taj način se na mikro nivou javljaju nehomogenosti gustine, uzrokovane intenzivnom razmenom čestica. Ukoliko posmatrani sistem tečnost-gas koji se nalazi na kritičnoj temperaturi T_c ozračimo snopom koherentne svetlosti talasne dužine λ tada će na nehomogenostima, koje se javljaju na skalama uporedivim sa talasnom dužinom λ , doći do intenzivnog rasejanja svetlosti. Ova pojava je u fizici kritičnih fenomena poznata pod nazivom *kritična opalescencija*. Ako smanjimo temperaturu ispod kritične vrednosti T_c , i sistem prevedemo u tečnu fazu, kritična opalescencija nestaje. U ovom slučaju sistem je transparentan, jer sada na skalama reda veličine talasne dužine svetlosti nema nehomogenosti uzrokovanih fluktuacijama čestica (u tečnoj fazi kompresibilnost K_T je konačna). Drugim rečima, pošto je na skalama reda veličine molekula sistem sada homogen, ne postoje tačke na kojima bi došlo do rasejanja, tako da svetlost nesmetano prolazi kroz sistem, sledeći pravac upadnog snopa.

4.5 Fluktuacije energije

Za razliku od kanonskog ansambla kod koga je broj čestica u sistemu stalan, veliki kanonski ansambl pored energije razmenjuje i čestice, tako da možemo očekivati da usled ovog dodatnog efekta, izraz za disperziju energije (3.75), koji smo dobili kod kanonskog ansambla bude korigovan još jednim dodatnim članom, koji opisuje proces razmene čestica između sistema i okoline. U cilju nalaženja izraza za disperziju energije kod velikog kanonskog ansambla, sledićemo postupak izvodjenja sproveden kod kanonskog ansambla. U tom cilju podjimo od izraza za unutrašnju energiju velikog kanonskog ansambla

$$U = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} \mathcal{H}_N f_N d\Gamma_N = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \int_{\Gamma_N} \mathcal{H}_N e^{-\beta \mathcal{H}_N} d\Gamma_N, \quad (4.52)$$

iz koga sledi formula

$$U = -\frac{1}{\Xi} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \right)_{z,V} = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{z,V} = \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \beta \Omega \right)_{z,V}, \quad (4.53)$$

koja može biti od koristi pri odredjivanju kaloričke jednačine stanja sistema. U prvom koraku diferenciraćemo izraz (4.52) po parametru β , smatrajući fugacitet z i zapreminu V konstantnim veličinama

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{z,V} &= -\frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \int_{\Gamma_N} \mathcal{H}_N^2 e^{-\beta \mathcal{H}_N} d\Gamma_N \\ &\quad - \frac{1}{\Xi^2} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \right)_{z,V} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \int_{\Gamma_N} \mathcal{H}_N e^{-\beta \mathcal{H}_N} d\Gamma_N, \end{aligned} \quad (4.54)$$

a kako je

$$\left(\frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \right)_{z,V} = - \sum_{N=0}^{\infty} z^N \int_{\Gamma_N} \mathcal{H}_N e^{-\beta \mathcal{H}_N} d\Gamma_N, \quad (4.55)$$

imamo

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_{z,V} = - \frac{\sum_{N=0}^{\infty} z^N \int_{\Gamma_N} \mathcal{H}_N^2 e^{-\beta \mathcal{H}_N} d\Gamma_N}{\Xi} + \left(\frac{\sum_{N=0}^{\infty} z^N \int_{\Gamma_N} \mathcal{H}_N e^{-\beta \mathcal{H}_N} d\Gamma_N}{\Xi} \right)^2, \quad (4.56)$$

odnosno

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_{z,V} = -\langle \mathcal{H}_N^2 \rangle + \langle \mathcal{H}_N \rangle^2. \quad (4.57)$$

Ako sa parcijalnog diferenciranja po parametru β , predjemo na parcijalno diferenciranje po temperaturi² dobijamo

$$\langle \mathcal{H}_N^2 \rangle - \langle \mathcal{H}_N \rangle^2 = kT^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{z,V}. \quad (4.58)$$

Pošto se parcijalno diferenciranje unutrašnje energije po temperaturi vrši pri konstantnom fugacitetu z , a imajući u vidu da je ova veličina funkcija temperature i srednjeg broja čestica³ $z = z(T, \langle N \rangle)$ posmatrani parcijalni izvod možemo transformisati na sledeći način⁴

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{z,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\langle N \rangle, V} + \left(\frac{\partial U}{\partial \langle N \rangle}\right)_{T, V} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial T}\right)_{z, V}. \quad (4.59)$$

Uočimo da prvi član s desne strane predstavlja toplotni kapacitet C_V , tako da izraz (4.58) možemo da napišemo u sledećoj formi

$$\langle \mathcal{H}_N^2 \rangle - \langle \mathcal{H}_N \rangle^2 = kT^2 C_V + kT^2 \left(\frac{\partial U}{\partial \langle N \rangle}\right)_{T, V} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial T}\right)_{z, V}. \quad (4.60)$$

²Uz pomoć identiteta: $\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial T} = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T}$.

³Na osnovu definicije za fugacitet $z = e^{\mu/kT}$ imamo da je $z = z(T, \mu)$. Pošto iz treće od relacija (4.32) hemijski potencijal μ možemo izraziti kao funkciju temperature T , srednjeg broja čestica $\langle N \rangle$, i zapremine V (koja u ovom slučaju igra ulogu parametra, jer je pri diferenciranju smatramo konstantnom veličinom), možemo z svesti na zavisnost od T i $\langle N \rangle$.

⁴Ovde smo koristili prvu od sledeće dve formule, koje tvrde da za neku funkciju $f(x, w)$, kod koje je $w(x, y)$, važi

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_w = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_w, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial w}\right)_x = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_x.$$

Navedene formule možemo izvesti ako podjemo od izraza za totalne diferencijale

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy, \quad dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_w dx + \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_x dw,$$

funkcija $f(x, y) \equiv f(x, w(x, y))$ i $y = y(x, w)$, respektivno. Kombinacijom ova dva izraza dobijamo

$$df = \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_w \right] dx + \left[\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_x \right] dw,$$

odakle direktno slede tražene formule.

Ostaje nam još da poslednji član prikažemo u pogodnijem obliku. Podjimo od izraza (4.41) za srednji broj čestica u velikom kanonskom ansamblu, i diferencirajmo ga parcijalno po β , smatrajući fugacitet $z = e^{\beta\mu}$ i zapreminu V konstantnim veličinama

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\beta}\right)_{z,V} &= -\frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N e^{\beta\mu N} \int_{\Gamma_N} \mathcal{H}_N e^{-\beta\mathcal{H}_N} d\Gamma_N \\ &\quad - \frac{1}{\Xi^2} \left(\frac{\partial\Xi}{\partial\beta}\right)_{z,V} \sum_{N=0}^{\infty} N e^{\beta\mu N} \int_{\Gamma_N} e^{-\beta\mathcal{H}_N} d\Gamma_N. \end{aligned} \quad (4.61)$$

Faktor ispred sume, u drugom članu, možemo na osnovu relacije (4.53) povezati sa unutrašnjom energijom

$$-\frac{1}{\Xi^2} \left(\frac{\partial\Xi}{\partial\beta}\right)_{z,V} = \frac{U}{\Xi}, \quad (4.62)$$

a sume po brojevima čestica možemo transformisati povezujući ih sa parcijalnim izvodima po hemijskom potencijalu μ . Na taj način dobijamo

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\beta}\right)_{z,V} &= -\frac{1}{\beta\Xi} \left[\frac{\partial}{\partial\mu} \left(\sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \int_{\Gamma_N} \mathcal{H}_N e^{-\beta\mathcal{H}_N} d\Gamma_N \right) \right]_{T,V} \\ &\quad + \frac{U}{\beta\Xi} \left[\frac{\partial}{\partial\mu} \left(\sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \int_{\Gamma_N} e^{-\beta\mathcal{H}_N} d\Gamma_N \right) \right]_{T,V}, \end{aligned} \quad (4.63)$$

odnosno

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\beta}\right)_{z,V} &= -\frac{1}{\beta\Xi} \left[\frac{\partial}{\partial\mu} (U\Xi) \right]_{T,V} + \frac{U}{\beta\Xi} \left(\frac{\partial\Xi}{\partial\mu}\right)_{T,V} \\ &= -\frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial U}{\partial\mu}\right)_{T,V}. \end{aligned} \quad (4.64)$$

Parcijalne izvode sa obe strane jednakosti možemo transformisati na osnovu relacija

$$\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\beta}\right)_{z,V} = -kT^2 \left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial T}\right)_{z,V}, \quad (4.65)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial\mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial\langle N\rangle}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V}, \quad (4.66)$$

odakle sledi

$$\left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial T}\right)_{z,V} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial\langle N\rangle}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V}. \quad (4.67)$$

Zamenom dobijene formule u (4.60) dobijamo

$$\langle\mathcal{H}_N^2\rangle - \langle\mathcal{H}_N\rangle^2 = kT^2C_V + kT \left[\left(\frac{\partial U}{\partial\langle N\rangle}\right)_{T,V}\right]^2 \left(\frac{\partial\langle N\rangle}{\partial\mu}\right)_{T,V}, \quad (4.68)$$

što u kombinaciji sa (4.45) konačno daje formulu za disperziju energije u velikom kanonskom ansamblu

$$D(\mathcal{H}_N) = kT^2C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial\langle N\rangle}\right)_{T,V}\right]^2 D(N). \quad (4.69)$$

Upoređujući ovu formulu, sa formulom (3.75) za disperziju energije u kanonskom ansamblu, vidimo da je disperzija energije u velikom kanonskom ansamblu jednaka disperziji energije u kanonskom ansamblu uvećanom za još jedan član koji opisuje fluktuaciju čestica. Ukoliko izraz (4.69) podelimmo sa $\langle\mathcal{H}_N\rangle^2$, a disperziju broja čestica, na osnovu formule (4.51) izrazimo preko izotermske kompresibilnosti K_T , dobićemo relativnu srednju kvadratnu fluktuaciju energije u obliku

$$\frac{D(\mathcal{H}_N)}{\langle\mathcal{H}_N\rangle^2} = \frac{kT^2C_V}{\langle\mathcal{H}_N\rangle^2} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial\langle N\rangle}\right)_{T,V}\right]^2 \frac{\langle N\rangle^2}{\langle\mathcal{H}_N\rangle^2} \frac{kT}{V} K_T. \quad (4.70)$$

Odavde zaključujemo da kada se sistem nalazi na temperaturama različitim od kritične $T \neq T_c$, u termodinamičkom limesu oba člana na desnoj strani se ponašaju kao $\frac{1}{N}$, pa su fluktuacije energije praktično zanemarljive u odnosu na ukupnu energiju sistema. U slučaju kada je $T = T_c$ prvi član s desne strane i dalje se ponaša kao $\frac{1}{N}$, dok drugi član postiže konačnu vrednost, pa fluktuacije energije na kritičnoj temperaturi postaju značajne.

5

Formulacija kvantnih statistika

5.1 Granice važenja klasične statističke mehanike

U dosadašnjim razmatranjima statističkih ansambala sistema, nismo uzimali u obzir činjenicu da čestice sistema pored čestičnih poseduju i talasna svojstva. Postavlja se pitanje kako talasne osobine čestica utiču na termodinamičko ponašanje sistema. U talasnoj slici čestice predstavljamo u vidu talasnih paketa talasne dužine λ , koja je na osnovu de Broglie-ve relacije povezana sa impulsom p na sledeći način

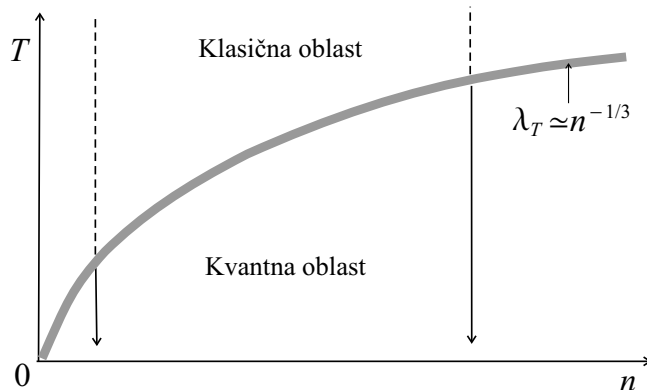
$$\lambda = \frac{h}{p} . \quad (5.1)$$

U sistemu čestica kod koga je talasna dužina čestica mnogo manja od srednjeg rastojanja izmedju čestica, preklapanje izmedju talasnih paketa različitih čestica je veoma slabo, tako da talasna svojstva čestica ne dolaze do izražaja. S druge strane, sa povećanjem talasne dužine (što na osnovu de Broglie-ve relacije odgovara smanjenju impulsa) dolazi do rasplinjavanja talasnih paketa, pa u momentu kada talasna dužina postane uporediva sa srednjim rastojanjem izmedju čestica dolazi do preklapanja (interferencije) izmedju talasnih paketa različitih čestica, pa kvantni efekti moraju biti uzeti u obzir.

Razmotrimo sada uticaj temperature na ponašanje sistema. Videli smo da u slučaju idealnog gasa čestica, svakoj čestici pripada energija $\frac{3}{2}kT$, koja je jednaka srednjoj kinetičkoj energiji čestice

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{3}{2}kT . \quad (5.2)$$

Kombinacijom ovog izraza i de Broglie-ve relacije dobijamo izraz za talasnu



Slika 5.1: Kriva $\lambda_T \simeq n^{-1/3}$ deli $T - n$ ravan na klasičnu oblast (iznad krive) za koju je ispunjen uslov (5.5) i kvantnu oblast (ispod krive) za koju navedeni uslov nije ispunjen.

dužinu mikročestice u funkciji temperature

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{3mkT}}. \quad (5.3)$$

Primetimo da je ovako dobijeni izraz za talasnu dužinu čestice istog reda veličine kao termalna talasna dužina $\lambda_T = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi mkT}}$. Ako sa $n = \frac{N}{V}$ označimo koncentraciju čestica, tada srednje rastojanje između čestica iznosi $n^{-1/3}$, pa uslov primenljivosti klasičnog opisa možemo izraziti relacijom

$$\lambda_T \ll n^{-1/3}, \quad (5.4)$$

odnosno

$$T \gg \frac{h^2}{2\pi mk} n^{2/3}, \quad (5.5)$$

odakle vidimo da na dovoljno visokim temperaturama sistem možemo opisati klasično. Ukoliko se temperatura smanjuje tada na nekoj temperaturi T_0 , za koju je $\lambda_T(T_0) \simeq n^{-1/3}$ dolazi do interferencije talasa različitih čestica, pa kvantni efekti postaju značajni, tako da sa klasičnog moramo preći na kvantnomehanički opis (Slika 5.1). U ovoj gruboj analizi možemo primetiti da temperatura T_0 , ispod koje sistem moramo opisivati metodama kvantne mehanike zavisi od karakteristika fizičkog sistema koji razmatramo (prvenstveno od koncentracije i mase čestica). Tako na primer, gas molekula vodonika H_2 , čija koncentracija čestica pod normalnim uslovima iznosi $n \simeq 2 \cdot 10^{25} \text{m}^{-3}$, ponaša se klasično već na temperaturi od $0,05 \text{K}$. U drugom slučaju, mnogo lakši sistem elektrona u metalu, čije su koncentracije reda veličine $n \sim 10^{28} \text{m}^{-3}$, ponaša se klasično tek na jako visokim

temperaturama (desetak hiljada Kelvina), što znači da na sobnim temperaturama ovaj sistem moramo tretirati kvantno.

5.2 Formalizam kvantne mehanike

Da bismo prešli sa klasičnog na kvantni opis statističkih sistema daćemo kratku rekapitulaciju osnovnih pojmova kvantne mehanike koji će nam biti neophodni za dalje izlaganje.

5.2.1 Prostor stanja

U kvantnoj mehanici stanje proizvoljnog N čestičnog fizičkog sistema, opisujemo vektorom $|\Psi\rangle$ jedinične norme $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$ u Hilbert-ovom prostoru.¹ Stanje fizičkog sistema kome možemo pridružiti vektor stanja zovemo *čisto stanje* i ono odgovara maksimalnom poznavanju kvantnog sistema (u klasičnoj mehanici maksimalno poznavanje stanja sistema opisivali smo tačkom u faznom prostoru). Pored čistih, postoje i stanja kojima usled nedovoljnog poznavanja nije moguće pripisati tačno određeni vektor iz Hilbert-ovog prostora, već govorimo o verovatnoći da sistem bude opisan odgovarajućim vektorom stanja. Ova stanja zovemo *mešana stanja* i upravo ona predstavljaju predmet interesovanja kvantne statističke fizike, i njima ćemo se detaljnije pozabaviti u sledećem odeljku.

5.2.2 Opservable

U prostoru stanja, svakoj fizičkoj veličini A koja se može meriti (zovemo ih opservable) pridružujemo hermitski operator \hat{A} , pri čemu se funkcionalna zavisnost klasičnih fizičkih veličina u kvantnu mehaniku prenosi na funkcionalnu zavisnost pridruženih operatora. Na primer, zavisnost Hamilton-ove funkcije, od impulsa i koordinata prelazi u operatorsku zavisnost

$$\mathcal{H}(p_{i\alpha}, q_{i\alpha}) \longrightarrow \hat{\mathcal{H}}(\hat{p}_{i\alpha}, \hat{q}_{i\alpha}), \quad (5.6)$$

pri čemu operatori kanonskih promenljivih zadovoljavaju osnovne komutacione relacije²

$$[\hat{q}_{i\alpha}, \hat{p}_{j\beta}] = i\hbar \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}, \quad (5.7)$$

¹Koristićemo Dirac-ovu notaciju, gde je $|\Psi\rangle$ oznaka za KET vektor, a $\langle\Psi|$ oznaka za BRA vektor (BRA i KET su međusobno adjungovani vektori, tj. $\langle\Psi| = |\Psi\rangle^\dagger$). Skalarni proizvod između vektora $|\psi\rangle$ i $|\phi\rangle$ u ovoj notaciji ima jako jednostavnu formu $\langle\psi|\phi\rangle$.

²Komutator dva operatora definisan je relacijom $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$.

$$[\hat{q}_{i\alpha}, \hat{q}_{j\beta}] = 0, \quad (5.8)$$

$$[\hat{p}_{i\alpha}, \hat{p}_{j\beta}] = 0, \quad (5.9)$$

gde je $\delta_{\alpha\beta}$ Kronecker-ov simbol (koji je jednak jedinici ako je $\alpha = \beta$, a nula za $\alpha \neq \beta$). Hermitski operator \hat{A} , ima tačno određen spektar diskretnih realnih svojstvenih vrednosti a_n , koje predstavljaju mogući rezultat merenja opservable \hat{A} . Ovaj skup vrednosti nalazimo rešavanjem svojstvenog problema operatora \hat{A} u Hilbert-ovom prostoru

$$\hat{A}|\Psi_n\rangle = a_n|\Psi_n\rangle, \quad (5.10)$$

gde su a_n svojstvene vrednosti, a $|\Psi_n\rangle$ svojstveni vektori opservable \hat{A} koji obrazuju ortonormirani bazis.³

Svakoj svojstvenoj vrednosti a_n pridružujemo svojstveni projektor $\hat{P}_n = |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n|$, koji daje razlaganje jedinice

$$\hat{I} = \sum_n \hat{P}_n = \sum_n |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n|, \quad (5.11)$$

na osnovu čega možemo operator \hat{A} prikazati u spektralnoj formi

$$\hat{A} = \sum_n a_n \hat{P}_n = \sum_n a_n |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n|, \quad (5.12)$$

za što je potrebno znati rešenje svojstvenog problema (5.10).

5.2.3 Reprezentacije

Da bismo vektore stanja i opservable, koje smo definisali u apstraktnom Hilbert-ovom prostoru, preveli na jezik brojeva, potrebno je da ovaj prostor definišemo u odnosu na neki “koordinatni sistem”, odnosno potrebno je da

³Radi jednostavnosti uzećemo da su svi svojstveni potprostori jednodimenzioni, tj. da je spektar svojstvenih vrednosti a_n opservable \hat{A} prost. Za takvu opservablu kažemo da je kompletna, jer je njen svojstveni bazis jednoznačno određen.

U slučaju kada u spektru svojstvenih vrednosti opservable \hat{A} jednoj svojstvenoj vrednosti odgovara više svojstvenih vektora koji obrazuju svojstveni potprostor, tada za tu opservablu kažemo da je nekompletna, a za datu svojstvenu vrednost da je degenerisana. Dimenzija pripadajućeg potprostora označava stepen degeneracije. Nekompletnu opservablu \hat{A} možemo uvek dopuniti (kompletirati) nekom dodatnom kompatibilnom opservablom, ili skupom kompatibilnih opservabli (to su opservable koje komutiraju sa \hat{A}) tako da su svi njihovi zajednički svojstveni potprostori jednodimenzioni. Na taj način je opet moguće jednoznačno definisati svojstveni bazis, čime se otklanja degeneracija uzrokovana nekompletnošću opservable \hat{A} .

izaberemo bazis i sve veličine iskažemo (reprezentujemo) u odnosu na taj bazis.

Najčešće korišćena reprezentacija je koordinatna, kada za bazis reprezentacije uzmemo svojstvene vektore operatora koordinate. Radi jednostavnosti ograničićemo se na slučaj jednodimenzione čestice, kada za bazis uzimamo svojstvene vektore $|x\rangle$ operatora koordinate

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle, \quad (5.13)$$

pri čemu svojstvene vrednosti x pripadaju neprekidnom skupu koji obuhvata celu koordinatnu osu. Svojstveni vektori $|x\rangle$ su ortogonalni, ali nemaju konačnu normu, jer za njih važi

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x - x'), \quad (5.14)$$

gde je $\delta(x - x')$ Dirac-ova funkcija, i kao takvi ne pripadaju Hilbert-ovom prostoru, već tzv. proširenom Hilbert-ovom prostoru. Pošto je bazis $|x\rangle$ kontinualan, razvoj proizvoljnog vektora $|\Psi\rangle$ po ovom bazisu predstavljamo u vidu integrala

$$|\Psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x)|x\rangle dx. \quad (5.15)$$

Koeficijenti u ovom razvoju $\Psi(x) = \langle x|\Psi\rangle$, koji predstavljaju vektor stanja u koordinatnoj reprezentaciji, nazivaju se talasnom funkcijom čestice. Pošto vektor stanja mora biti normiran

$$\langle \Psi|\Psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx = 1, \quad (5.16)$$

vidimo da kvadrat talasne funkcije $|\Psi(x)|^2$ predstavlja gustinu verovatnoće nalaženja čestice u delu prostora između tačaka x i $x + dx$ i jedino ova veličina ima fizički smisao, dok sama talasna funkcija, odnosno vektor stanja nema. U tom smislu dva vektora koja se razlikuju za fazni faktor (vektori $|\Psi\rangle$ i $e^{i\varphi}|\Psi\rangle$) daju istu gustinu verovatnoće pa samim tim predstavljaju isto kvantno stanje sistema. Operatori koordinate i impulsa, u koordinatnoj reprezentaciji, na talasne funkcije deluju na sledeći način

$$\hat{x}|\Psi\rangle \rightarrow x\Psi(x), \quad \hat{p}_x|\Psi\rangle \rightarrow -i\hbar\frac{d\Psi(x)}{dx}, \quad (5.17)$$

odnosno operator koordinate deluje kao multiplikativni operator, a operator impulsa kao diferencijalni.

Pošto hamiltonijan sistema igra bitnu ulogu u kvantnoj mehanici, drugi značajan slučaj predstavlja reprezentacija u bazu svojstvenih vektora hamiltonijana $\hat{\mathcal{H}}$. Tada govorimo o energetske reprezentaciji. Ako su E_n svojstvene vrednosti, a $|n\rangle$ (ovde n označava skup kvantnih brojeva koji definišu vektor $|n\rangle$ i možemo ih uslovno numerisati brojevima $n = 1, 2, \dots$) svojstveni vektori Hamilton-ovog operatora

$$\hat{\mathcal{H}}|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad (5.18)$$

koji obrazuju ortonormirani bazis

$$\langle n|n'\rangle = \delta_{nn'}, \quad (5.19)$$

tada vektor $|\Psi\rangle$, u ovom bazu, možemo napisati u vidu sume

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle. \quad (5.20)$$

Koeficijenti u ovom razvoju $c_n = \langle n|\Psi\rangle$ (za koje zbog uslova normiranja važi $\sum_n |c_n|^2 = 1$) reprezentuju vektor stanja u bazu svojstvenih vektora operatora $\hat{\mathcal{H}}$ i mogu se predstaviti u obliku matrice kolone. Opservabla \hat{A} u energetske reprezentaciji postaje kvadratna matrica sa elementima

$$A_{nn'} = \langle n|\hat{A}|n'\rangle, \quad (5.21)$$

pa se kvantna mehanika u ovoj reprezentaciji zove matrična mehanika.

5.2.4 Verovatnoće rezultata merenja

Verovatnoću v_n , da se pri merenju opservable \hat{A} u stanju $|\Psi\rangle$ dobije rezultat a_n , računamo po formuli

$$v_n(a_n, \hat{A}, |\Psi\rangle) = \langle \Psi|\hat{P}_n|\Psi\rangle = |\langle \Psi_n|\Psi\rangle|^2. \quad (5.22)$$

Srednju vrednost opservable \hat{A} u stanju $|\Psi\rangle$ nalazimo po definiciji

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n v_n a_n = \sum_n \langle \Psi|\hat{P}_n|\Psi\rangle a_n = \langle \Psi|\sum_n a_n \hat{P}_n|\Psi\rangle, \quad (5.23)$$

odakle, s obzirom na (5.12), sledi

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \Psi|\hat{A}|\Psi\rangle. \quad (5.24)$$

Izraze za verovatnoću i srednju vrednost možemo, koristeći definiciju traga, predstaviti u ekvivalentnoj formi⁴

$$v_n(a_n, \hat{A}, |\Psi\rangle) = \text{Tr} \left(|\Psi\rangle\langle\Psi| \hat{P}_n \right), \quad (5.25)$$

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr} \left(|\Psi\rangle\langle\Psi| \hat{A} \right), \quad (5.26)$$

koja je pogodna za teorijska razmatranja, za razliku od izraza (5.22) i (5.24) koji se češće koriste u praktičnim izračunavanjima.

5.2.5 Promena stanja sa vremenom

Promena stanja sa vremenom $|\Psi(t)\rangle$ opisuje se Schrödinger-ovom jednačinom

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \hat{\mathcal{H}}(t) |\Psi(t)\rangle, \quad (5.27)$$

gde je $\hat{\mathcal{H}}(t)$ Hamilton-ov operator, koji u opštem slučaju može da zavisi od vremena. U tom smislu gornji izraz predstavlja Schrödinger-ovu jednačinu za proizvoljan kvantni sistem. U slučaju kada je sistem konzervativan, tj. kada Hamilton-ov operator ne zavisi eksplicitno od vremena, rešenja gornje jednačine možemo napisati u obliku

$$|\Psi_n(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)E_n} |\Psi_n\rangle, \quad (5.28)$$

gde su $|\Psi_n\rangle$ svojstveni vektori, a E_n svojstvene vrednosti vremenski nezavisne Schrödinger-ove jednačine

$$\hat{\mathcal{H}}|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle. \quad (5.29)$$

Stanja oblika (5.28) koja predstavljaju rešenja Schrödinger-ove jednačine za konzervativan sistem zovemo stacionarna stanja, koja ujedno predstavljaju svojstvena stanja hamiltonijana. Opšte rešenje dobijamo kao superpoziciju stacionarnih stanja

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar}(t-t_0)E_n} |\Psi_n\rangle. \quad (5.30)$$

⁴Trag operatora \hat{A} predstavlja skalarnu veličinu koju računamo po formuli $\text{Tr} \hat{A} = \sum_k \langle \varphi_k | \hat{A} | \varphi_k \rangle$, gde je $|\varphi_k\rangle$ proizvoljan ortonormirani bazis $\langle \varphi_k | \varphi_\ell \rangle = \delta_{k\ell}$. Pošto trag ne zavisi od izbora bazisa, možemo za prvi element bazisa uzeti $|\varphi_1\rangle = |\Psi\rangle$, pa za proizvoljan operator \hat{A} važi

$$\text{Tr}(|\Psi\rangle\langle\Psi| \hat{A}) = \sum_k \langle \varphi_k | \Psi \rangle \langle \Psi | \hat{A} | \varphi_k \rangle = \sum_k \delta_{k,1} \langle \Psi | \hat{A} | \varphi_k \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle,$$

što je identično sa formulom (5.26). Ako stavimo $\hat{A} = \hat{P}_n$ dobijamo formulu (5.25).

Navedeni zakoni kretanja opisuju evoluciju kvantnog sistema kroz vremensku promenu vektora stanja, dok opservable uglavnom ne zavise od vremena (mada neke opservable, kao na primer hamiltonijan nekonzervativnog sistema, mogu i da zavise od vremena). Ovakav prikaz dinamike kvantnih sistema odgovara tzv. Schrödinger-ovoj slici zakona kretanja. Postoji i Heisenberg-ova slika, u kojoj se vektori stanja ne menjaju sa vremenom, a sva dinamika sistema se iskazuje kroz vremensku evoluciju opservabli.

5.2.6 Identične čestice

Ukoliko je sistem sačinjen od kvantnih čestica iste vrste govorimo o sistemu identičnih čestica. Osobina identičnosti podrazumeva da čestice ne poseduju ni jednu unutrašnju osobinu po kojoj ih možemo razlikovati. Sve elementarne čestice koje pripadaju istoj vrsti imaju istu masu, naelektrisanje i spin, pa ih je na osnovu ovih osobina nemoguće razlikovati. Pošto su složene čestice (atomi i molekuli) sastavljene od elementarnih čestica, ako uzmemo na pravi način osobinu identičnosti elementarnih čestica, tada smo uzeli u obzir i osobinu identičnosti složenih čestica.

Označimo sa $|\Psi(1, 2, \dots, N)\rangle$ vektor stanja N čestičnog sistema. Ukoliko se radi o sistemu identičnih čestica tada svih N čestica u ovom stanju igra istu ulogu, pa bilo kakava permutacija čestica ne sme da utiče na rezultat merenja bilo koje opservable, odnosno vektor stanja prilikom permutacije čestica ne sme da promeni svoj pravac (jedina mogućnost je promena znaka). To znači da vektor stanja poseduje neku vrstu simetrije u odnosu na permutacije čestica. Imajući u vidu da se proizvoljna permutacija između čestica može ostvariti nizom uzastopnih permutacija između parova čestica, definišimo operator $\hat{P}_{i,k}$ permutacije para čestica (zove se i operator transpozicije) koji, u vektoru stanja koji opisuje sistem od N čestica, menja mesta dvema česticama

$$\hat{P}_{i,k}|\Psi(1, \dots, i, \dots, k, \dots, N)\rangle = |\Psi(1, \dots, k, \dots, i, \dots, N)\rangle. \quad (5.31)$$

Za neki vektor kažemo da je simetričan ako permutacija bilo koje dve čestice ne menja vektor stanja

$$\hat{P}_{i,k}|\Psi(1, \dots, i, \dots, k, \dots, N)\rangle = |\Psi(1, \dots, i, \dots, k, \dots, N)\rangle, \quad (5.32)$$

a antisimetričan ako permutacija bilo koje dve čestice menja samo znak vektora stanja

$$\hat{P}_{i,k}|\Psi(1, \dots, i, \dots, k, \dots, N)\rangle = -|\Psi(1, \dots, i, \dots, k, \dots, N)\rangle. \quad (5.33)$$

S obzirom na vrstu simetrije sve čestice možemo da podelimo u dve velike grupe: *bozone* i *fermione*. Osobina po kojoj vršimo ovu podelu je njihov spin ili unutrašnji moment impulsa čestice. Poznato je da svaka elementarna čestica ima kvantovan moment spina. Ako sa

$$\hat{\vec{S}} = \hat{S}_x \vec{e}_x + \hat{S}_y \vec{e}_y + \hat{S}_z \vec{e}_z, \quad (5.34)$$

označimo vektorski operator spina, čije komponente zadovoljavaju komutacione relacije

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z, \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar \hat{S}_x, \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar \hat{S}_y, \quad (5.35)$$

tada u spinskom delu prostora stanja⁵ važi

$$\hat{S}^2 |s, m_s\rangle = s(s+1)\hbar^2 |s, m_s\rangle, \quad (5.36)$$

$$\hat{S}_z |s, m_s\rangle = m_s \hbar |s, m_s\rangle, \quad (5.37)$$

gde su $|s, m_s\rangle$ zajednički svojstveni vektori operatora $\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2$ i \hat{S}_z , za koje se na osnovu relacija (5.35) lako može pokazati da komutiraju

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0. \quad (5.38)$$

U izrazima za svojstvene vektore $|s, m_s\rangle$, oznaka s predstavlja spinski kvantni broj koji može uzimati vrednosti iz skupa $s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ (tj. s može uzeti celobrojne ili polucelobrojne vrednosti), a m_s magnetni spinski kvantni broj, koji uzima $2s + 1$ vrednost: $m_s = -s, -s + 1, \dots, s - 1, s$. Čestice sa celobrojnim vrednostima spinskog kvantnog broja $s = 0, 1, 2, \dots$ zovemo bozonima (na primer foton ima spin $s = 1$) a čestice sa polucelobrojnim vrednostima $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ zovemo fermionima (na primer, elektroni, protoni, neutroni, čiji je spin $s = \frac{1}{2}$). Ako više fermiona obrazuje složenu česticu, tada je ona fermion ako je sastavljena od neparnog broja fermiona (${}^3\text{He}$, na primer) a bozon ako je sastavljena od parnog broja fermiona (${}^4\text{He}$).

U relativističkoj kvantnoj teoriji pokazuje se da vektori stanja kojima opisujemo sistem identičnih bozona moraju biti simetrični, a vektori kojima opisujemo sistem identičnih fermiona antisimetrični. Prema tome, prostor stanja sistema identičnih bozona je prostor svih simetričnih vektora, a prostor stanja sistema identičnih fermiona je prostor svih antisimetričnih vektora u Hilbert-ovom prostoru.

⁵Ukupan prostor stanja kvantne čestice predstavlja direktan proizvod orbitalnog i spinskog potprostora. U orbitalnom delu deluju opservable koje su funkcije operatora koordinate i impulsa, a u spinskom delu deluje operator spina.

5.3 Mešana stanja

Kvantna statistička mehanika ima zadatak da teorijski opiše makroskopsko ponašanje sistema sastavljenog od velikog broja kvantnih mikroobjekata. U njenoj izgradnji poslužit ćemo se analogijom sa klasičnom statističkom mehanikom. Analogon faznoj tački, koja je u klasičnoj mehanici odgovarala maksimalnom poznavanju sistema, u kvantnom slučaju predstavlja vektor stanja, koji odgovara maksimalnom poznavanju kvantnog sistema. Takvo stanje nazvali smo čisto stanje. Međutim, sistemima sa veoma velikim brojem čestica, kakvi se proučavaju u statističkoj mehanici, veoma je teško pridružiti čisto stanje iz razloga što čista stanja dobijamo rešavanjem Schrödinger-ove jednačine koju je u slučaju velikog broja čestica praktično nemoguće rešiti. Sem toga, za proučavanje konkretnog fizičkog sistema neophodno je poznavati tačan (ili bar približan) oblik hamiltonijana koji opisuje interakciju između čestica. U slučaju da sistem nije izolovan, već je u kontaktu sa okolinom, potrebno je poznavati i interakciju između sistema i okoline. Pošto se u statističkoj fizici uglavnom proučavaju ovakvi sistemi, ovu interakciju je veoma teško opisati jer je ona po prirodi veoma slučajna.

Iz navedenih razloga zaključujemo da je kvantnom sistemu sa velikim brojem čestica, praktično nemoguće pripisati čisto stanje, tj. opisati ga vektorom stanja. U ovoj situaciji ostaje nam mogućnost da se poslužimo analogijom, i da u igru uvedemo ideju ansambla sistema koju smo uspešno primenili u klasičnoj statistici. Na taj način umesto vremenske evolucije uočenog kvantnog sistema mi posmatramo skup identičnih sistema koji se nalaze pod istim makroskopskim uslovima ali su opisani različitim vektorima stanja. Za ansambl formiran na ovaj način kažemo da se nalazi u mešanom stanju (jer je nastao mešanjem sistema koji su u čistim stanjima).

5.3.1 Statistički operator

Postavlja se pitanje kako matematički opisati mešano stanje. Očigledno je da matematički objekat koji treba da nam posluži u tu svrhu treba da bude analogon klasičnoj funkciji raspodele, odnosno treba da sadrži informaciju o verovatnoći da se pojedinačni sistem iz ansambla koji je u mešanom stanju, nadje u nekom od pomešanih čistih kvantnih stanja. Uzmimo da je mešani ansambl sačinjen od K sistema koji se svi nalaze u različitim čistim kvantnim stanjima i koji su opisani vektorima stanja $|\Psi_k\rangle$ ($k = 1, 2, \dots, K$). Ukoliko sa w_k označimo verovatnoću da proizvoljno izabrani sistem iz ansambla bude u čistom stanju $|\Psi_k\rangle$, tada treba da bude

ispunjen uslov normiranja $\sum_{k=1}^K w_k = 1$.

Posmatrajmo neku opservablu \hat{A} koja ima diskretan spektar svojstvenih vrednosti a_n i postavimo pitanje kolika je verovatnoća v_n da se na sistemu koji je u mešanom stanju dobije rezultat a_n ? Na osnovu formule (5.25) znamo da izračunamo verovatnoću

$$v_{n,k}(a_n, \hat{A}, |\Psi_k\rangle) = \text{Tr}(|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|\hat{P}_n), \quad (5.39)$$

dobijanja vrednosti a_n u čistom stanju $|\Psi_k\rangle$. Verovatnoću za mešano stanje možemo dobiti usrednjavanjem vrednosti $v_{n,k}$ po verovatnoćama w_k , odnosno

$$v_n = \sum_{k=1}^K w_k v_{n,k} = \sum_{k=1}^K w_k \text{Tr}|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|\hat{P}_n. \quad (5.40)$$

Pošto trag i suma mogu da zamene mesta, poslednji izraz možemo pisati u obliku

$$v_n = \text{Tr} \left(\sum_{k=1}^K w_k |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| \right) \hat{P}_n. \quad (5.41)$$

Izraz u zagradi predstavlja traženi matematički objekat kojim opisujemo mešano stanje i zove se statistički operator

$$\hat{\rho} = \sum_{k=1}^K w_k |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|. \quad (5.42)$$

Verovatnoću (5.41) sada možemo pisati u formi

$$v(a_n, \hat{A}, \hat{\rho}) = \text{Tr} \hat{\rho} \hat{P}_n. \quad (5.43)$$

Na osnovu definicije statističkog operatora $\hat{\rho} = \sum_{k=1}^K w_k |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|$, vidimo da se mešano stanje razmatranog kvantnog sistema sastoji od čistih stanja $|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|$, koja u slučaju sistema identičnih čestica moraju biti simetrična (bozoni) ili antisimetrična (fermioni). U tom smislu, u slučaju bozona $\hat{\rho}$ mora biti operator koji deluje u potprostoru simetričnih vektora stanja, pa ansambl sistema identičnih bozona opisujemo *Bose-Einstein-ovom* statistikom. S druge strane, ansambl sistema identičnih fermiona opisujemo statističkim operatorom koji deluje u antisimetričnom potprostoru stanja sistema, tj. *Fermi-Dirac-ovom* statistikom. U slučaju sistema čestica koje možemo na neki način međusobno razlikovati, mešano stanje opisujemo *Maxwell-Boltzmann-ovom statistikom*, tj. statističkim operatorom

koji deluje u celom prostoru stanja (jer u slučaju različitih čestica vektori stanja ne moraju da zadovoljavaju uslove simetričnosti). Čestice koje se pokoravaju ovoj vrsti statistike nazivamo *Boltzmann-ovim* česticama, koje u stvari predstavljaju drugo ime za klasičan sistem čestica.

Na osnovu uloge koju igra u kvantnoj statističkoj fizici, vidimo da je statistički operator analogon funkcije raspodele u klasičnoj statistici, pa mora zadovoljavati uslov normiranja, koji se ogleda u tome da je njegov trag jednak jedinici. Za dokaz ovog tvrdjenja primetimo da važi

$$\text{Tr } \hat{\rho} = \text{Tr} \sum_{k=1}^K w_k |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| = \sum_{k=1}^K w_k \text{Tr} |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|, \quad (5.44)$$

pa se izračunavanje traga statističkog operatora $\hat{\rho}$ svodi na izračunavanje traga projektora $|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|$. Neka je $|\varphi_\ell\rangle$ ortonormirani bazis po kome računamo trag. Ako za prvi element ovog bazisa izaberemo $|\varphi_1\rangle = |\Psi_k\rangle$, biće

$$\text{Tr} \left(|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| \right) = \sum_{\ell} \langle\varphi_\ell|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|\varphi_\ell\rangle = \sum_{\ell} |\langle\varphi_\ell|\varphi_1\rangle|^2 = \sum_{\ell} \delta_{\ell 1} = 1, \quad (5.45)$$

odakle vidimo da projektor ima jedinični trag. Kombinujući ovaj rezultat sa izrazom (5.44), a imajući u vidu uslov normiranosti verovatnoće $\sum_{k=1}^K w_k = 1$, konačno dobijamo

$$\text{Tr } \hat{\rho} = 1. \quad (5.46)$$

Ovaj uslov ekvivalentan je uslovu normiranja funkcije raspodele u klasičnoj statistici.

Razmotrimo još slučaj kada je kvantni sistem opisan statističkim operatorom koji sadrži samo jedan član $\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$. To znači da se on u stvari nalazi u čistom stanju $|\Psi\rangle$, jer ne postoje druga stanja koja su pomešana. Lako možemo proveriti da za čisto stanje važi

$$\hat{\rho}^2 = |\Psi\rangle\langle\Psi|\Psi\rangle\langle\Psi| = |\Psi\rangle\langle\Psi| = \hat{\rho}. \quad (5.47)$$

Ova relacija može da posluži kao kriterijum, na osnovu koga možemo da utvrdimo da li se sistem opisan statističkim operatorom $\hat{\rho}$, nalazi u čistom ili mešanom stanju. Ako je $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$, sistem je u čistom stanju, a ako je $\hat{\rho}^2 \neq \hat{\rho}$ sistem se nalazi u mešanom stanju.

5.3.2 Jednačina kretanja

Odredimo sada jednačinu kretanja za statistički operator. Pošto je $\hat{\rho}$ definisan preko čistih stanja, koja se u Schrödinger-ovoj slici menjaju sa

vremenom, sledi da će u ovoj slici, u opštem slučaju, i statistički operator $\hat{\rho}$ biti funkcija vremena. U tom cilju diferencirajmo izraz (5.42) po vremenu

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \sum_{k=1}^K w_k \left(\frac{d|\Psi_k\rangle}{dt} \langle\Psi_k| + |\Psi_k\rangle \frac{d\langle\Psi_k|}{dt} \right). \quad (5.48)$$

Na osnovu Schrödinger-ove jednačine (5.27) imamo

$$i\hbar \frac{d|\Psi_k\rangle}{dt} = \hat{\mathcal{H}}|\Psi_k\rangle, \quad (5.49)$$

odnosno u adjungovanom obliku

$$-i\hbar \frac{d\langle\Psi_k|}{dt} = \langle\Psi_k|\hat{\mathcal{H}}, \quad (5.50)$$

na osnovu čega je

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} &= \hat{\mathcal{H}} \left(\sum_{k=1}^K w_k |\Psi_k\rangle \langle\Psi_k| \right) - \left(\sum_{k=1}^K w_k |\Psi_k\rangle \langle\Psi_k| \right) \hat{\mathcal{H}} \\ &= \hat{\mathcal{H}}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{\mathcal{H}}. \end{aligned} \quad (5.51)$$

Na desnoj strani prepoznavamo komutator operatora $\hat{\mathcal{H}}$ i $\hat{\rho}$, tako da za konačan oblik zakona kretanja dobijamo

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}}{dt} = [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}]. \quad (5.52)$$

Dobijena jednačina kretanja analogna je Liouville-ovoj jednačini u klasičnoj statistici. U stvari, Liouville-ova jednačina (1.26) formalno prelazi u kvantnu, tako što ulogu funkcije raspodele f preuzima statistički operator $\hat{\rho}$, a odgovarajuća Poisson-ova zagrada $[\mathcal{H}, f]$ prelazi u komutator $-\frac{i}{\hbar}[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}]$.

Ako je sistem opisan statističkim operatorom $\hat{\rho}$ u ravnotežnom stanju, tada odgovarajući ansambl mora biti stacionaran, odnosno $\hat{\rho}$ ne sme da zavisi od vremena $d\hat{\rho}/dt = 0$. Dakle, za ravnotežne kvantne ansamble $\hat{\rho}$ mora da komutira sa Hamilton-ovim operatorom

$$[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}] = 0, \quad (5.53)$$

što znači da u stanju ravnoteže statistički operator predstavlja integral kretanja, čime je očuvana analogija sa klasičnom statistikom. Gornja relacija će biti zadovoljena u slučaju kada je $\hat{\rho}$ neka funkcija Hamilton-ovog operatora $\hat{\rho} = \hat{\rho}(\hat{\mathcal{H}})$ ili u trivijalnom slučaju kada je $\hat{\rho}$ konstantan operator. Pošto u ravnotežnom stanju $\hat{\rho}$ ne zavisi od vremena, na osnovu prethodne zavisnosti, zaključujemo da ni Hamilton-ov operator ne sme biti funkcija vremena $d\hat{\mathcal{H}}/dt = 0$.

5.3.3 Energetska reprezentacija – matrica gustine

Neka je $|n\rangle$ svojstveni bazis Hamilton-ovog operatora, a E_n odgovarajuće svojstvene vrednosti, tako da važi (5.18). Pošto $\hat{\rho}$ i $\hat{\mathcal{H}}$ komutiraju, oni imaju zajednički svojstveni bazis, pa će tada $|n\rangle$ istovremeno biti i svojstveni bazis statističkog operatora

$$\hat{\rho}|n\rangle = W_n|n\rangle, \quad (5.54)$$

gde W_n predstavljaju pripadajuće svojstvene vrednosti, koje su zbog zavisnosti $\hat{\rho} = \hat{\rho}(\hat{\mathcal{H}})$ povezane sa svojstvenim vrednostima E_n , formulom

$$W_n = \rho(E_n). \quad (5.55)$$

Na osnovu relacije (5.12) možemo $\hat{\rho}$ napisati u spektralnoj formi

$$\hat{\rho} = \sum_n W_n |n\rangle \langle n|, \quad (5.56)$$

odakle, na osnovu definicije (5.42), zaključujemo da svojstvena vrednost W_n predstavlja verovatnoću da se sistem koji se nalazi u mešanom stanju i opisan je statističkim operatorom $\hat{\rho}$, nadje u čistom stanju $|n\rangle$.

Statistički operator, kao i svaki operator možemo reprezentovati u svojstvenom bazisu neke opservable. Pošto je $\hat{\rho} = \hat{\rho}(\hat{\mathcal{H}})$ zgodno je da se statistički operator reprezentuje u svojstvenom bazisu hamiltonijana, tj. u energetske reprezentaciji. U ovom slučaju $\hat{\rho}$ se reprezentuje matricom koju zovemo *matrica gustine*, pa se ovaj naziv koristi kao sinonim za statistički operator. Na osnovu formule (5.21), za matrične elemente u energetske reprezentaciji dobijamo

$$\rho_{nn'} = \langle n | \hat{\rho}(\hat{\mathcal{H}}) | n' \rangle. \quad (5.57)$$

Imajući u vidu (5.54) sledi

$$\rho_{nn'} = W_n \langle n | n' \rangle = W_n \delta_{nn'} = \rho(E_n) \delta_{nn'}, \quad (5.58)$$

odakle vidimo da u ovoj reprezentaciji $\hat{\rho}$ ima dijagonalnu formu. Na osnovu uslova (5.46) zaključujemo da u energetske reprezentaciji mora biti zadovoljeno

$$\sum_n W_n = 1. \quad (5.59)$$

Ovde treba obratiti pažnju da indeks n po kome se sumira, numeriče sva moguća čista stanja sistema. Ako želimo da umesto sumiranja po svim

mogućim stanjima sumiranje izvršimo po svim mogućim vrednostima za energiju, tada treba imati u vidu da spektar svojstvenih vrednosti hamiltonijana može biti degenerisan, što znači da većem broju različitih stanja odgovara ista brojna vrednost energije. Na osnovu formule (5.55) i iznete argumentacije poslednji izraz dobija formu

$$\sum_{\{E_n\}} g(E_n)\rho(E_n) = 1, \quad (5.60)$$

gde smo sa $g(E_n)$ označili stepen degeneracije energetskeg nivoa E_n , tj. broj različitih stanja sa tom vrednošću energije, a sa $\{E_n\}$ skup svih mogućih vrednosti za energiju.

5.3.4 Srednje vrednosti opservabli

Srednju vrednost opservable \hat{A} u mešanom stanju $\hat{\rho}$, računamo po definiciji

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n a_n v(a_n, \hat{A}, \hat{\rho}) = \sum_n a_n \text{Tr } \hat{\rho} \hat{P}_n = \text{Tr } \hat{\rho} \left(\sum_n a_n \hat{P}_n \right). \quad (5.61)$$

Izraz u zagradi, na osnovu formule (5.12), predstavlja spektralnu formu operatora \hat{A} , pa je

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr } \hat{\rho} \hat{A}. \quad (5.62)$$

Ako trag računamo po svojstvenom bazu hamiltonijana dobijamo

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n \langle n | \hat{\rho} \hat{A} | n \rangle = \sum_n \langle n | \hat{A} | n \rangle W_n. \quad (5.63)$$

Ukoliko \hat{A} i $\hat{\mathcal{H}}$ medjusobno komutiraju tada $|n\rangle$ istovremeno predstavlja i svojstveni bazis opservable \hat{A} . U tom slučaju je $\langle n | \hat{A} | n \rangle = a_n$, gde smo sa a_n označili odgovarajuću svojstvenu vrednost od \hat{A} , tako da je

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n a_n W_n. \quad (5.64)$$

Ukoliko sa sumiranja po svim mogućim stanjima želimo da predjemo na sumiranje po svim mogućim energijama, tada koristimo formulu

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_{\{E_n\}} g(E_n) a(E_n) \rho(E_n), \quad (5.65)$$

u koju smo ugradili mogućnost da svojstvene vrednosti energije E_n mogu biti degenerisane sa stepenom degeneracije $g(E_n)$ (koji istovremeno predstavlja i dimenziju odgovarajućeg svojstvenog potprostora od $\hat{\mathcal{H}}$). Sem toga pretpostavili smo da je svaki svojstveni potprostor od $\hat{\mathcal{H}}$ istovremeno i svojstveni potprostor od \hat{A} , tako da u njemu \hat{A} ima samo jednu svojstvenu vrednost $a(E_n)$. Drugim rečima, svojstveni potprostori od $\hat{\mathcal{H}}$ sadržani su u svojstvenim potprostorima od \hat{A} . Samo pod navedenom pretpostavkom moguće je prilikom izračunavanja srednjih vrednosti izvršiti sumiranje po svim mogućim energijama, umesto po svim mogućim stanjima.

5.3.5 Operator entropije

Na kraju definišimo entropiju sistema, koja će nam poslužiti kao most ka termodinamici. Po analogiji sa klasičnom entropijom, u kvantnoj statistici definišemo operator entropije

$$\hat{S} = -k \ln \hat{\rho}, \quad (5.66)$$

preko logaritma statističkog operatora koji u kvantnoj statistici igra ključnu ulogu. Samu entropiju računamo kao srednju vrednost operatora entropije u mešanom stanju

$$S \equiv \langle \hat{S} \rangle = \text{Tr} \hat{\rho} \hat{S} = -k \text{Tr} \hat{\rho} \ln \hat{\rho}. \quad (5.67)$$

Ako trag računamo po svojstvenom bazu hamiltonijana imamo

$$S = -k \sum_n \langle n | \hat{\rho} \ln \hat{\rho} | n \rangle. \quad (5.68)$$

Na osnovu (5.54) bazis $|n\rangle$ je istovremeno i svojstveni bazis operatora $\hat{\rho}$, tako da sledi

$$S = -k \sum_n W_n \ln W_n. \quad (5.69)$$

Ovde takodje treba naglasiti da se sumiranje vrši po svim mogućim stanjima sistema. Ukoliko sumiranje želimo da sprovedemo po svim mogućim vrednostima energije, tada treba računati po formuli

$$S = -k \sum_{\{E_n\}} g(E_n) \rho(E_n) \ln \rho(E_n), \quad (5.70)$$

koja se koristi u slučaju degenerisanih energetske nivoa.

5.4 Ansambli kvantnih sistema

Metodologiju primene ansambla sistema koju smo razvili u klasičnoj statistici u velikom delu prenosimo na kvantne statistike, uzimajući u obzir neophodne izmene uzrokovane uvođenjem statističkog operatora, odnosno matrice gustine. U daljem tekstu izložićemo osnovne osobine mikrokanonskog, kanonskog i velikog kanonskog ansambla u kvantnom slučaju, s tim što ćemo rezultate koji su zajednički sa klasičnim slučajem samo navesti, a detaljnije ćemo opisati samo one delove koji se razlikuju u odnosu na klasične ansamble.

5.4.1 Mikrokanonski ansambl

Mikrokanonski ansambl smo definisali kao sistem koji je potpuno izolovan u odnosu na okolinu, tako da su makroskopski uslovi pod kojima se sistem nalazi definisani konstantnim vrednostima: zapremine koju zauzima V , brojem čestica N koje ga čine i ukupnom energijom koja leži u uskom intervalu vrednosti između E^* i $E^* + \Delta E^*$.

Pošto statistički operator (kao funkcija hamiltonijana) u sebi sadrži informaciju o verovatnoći nalaženja sistema u stanju sa određenom energijom, pri njegovom definisanju oslonićemo se na postulat o *a priori* jednakim verovatnoćama pojavljivanja različitih stanja sa istom energijom. Na osnovu analogije sa klasičnim slučajem sledi da će $\hat{\rho}$ delovati kao konstantan operator u potprostoru stanja obrazovanom od svojstvenih vektora hamiltonijana čija energija leži u intervalu između E i $E^* + \Delta E^*$, dok će van tog potprostora delovati kao nulti operator. Drugim rečima $\hat{\rho}$ ima oblik

$$\rho(\hat{\mathcal{H}}) = \begin{cases} \frac{1}{\Delta\Gamma(E^*)} \hat{\mathcal{J}} & \text{u potprostoru } V(E^*) \\ \hat{0} & \text{van ovog potprostora,} \end{cases} \quad (5.71)$$

gde smo sa $\hat{\mathcal{J}}$ označili jedinični operator, koji deluje u potprostoru stanja $V(E^*)$ obrazovanog od svojstvenih vektora $|n\rangle$ hamiltonijana, čije svojstvene vrednosti E_n leže u intervalu $E^* \leq E_n \leq E^* + \Delta E^*$.

U energetske reprezentaciji $\hat{\rho}$ ima dijagonalnu formu $\rho_{nn'} = W_n \delta_{nn'}$ čije vrednosti za verovatnoće W_n iznose

$$W_n = \begin{cases} \frac{1}{\Delta\Gamma(E^*)} & E^* \leq E_n \leq E^* + \Delta E^* \\ 0 & \text{van ovog intervala,} \end{cases} \quad (5.72)$$

Makroskopski uslovi: fiksirani zapremina V , broj čestica N i energija sistema E^*
Matrica gustine: $W_n = \begin{cases} \frac{1}{\Delta\Gamma(E^*)} & E^* \leq E_n \leq E^* + \Delta E^* \\ 0 & \text{van ovog intervala .} \end{cases}$
Broj kvantnih stanja: $\Delta\Gamma(E^*) = \sum'_n 1$
Veza sa termodinamikom: $S(E^*, V, N) = k \ln \Delta\Gamma$ $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E^*} \right)_{V, N}, \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E^*, N}$

Tabela 5.1: Sumarni prikaz formula kvantnog mikrokanonskog ansambla, na osnovu poznatih svojstvenih stanja Hamilton-ovog operatora $\hat{\mathcal{H}}$, opisanih kvantim brojevima n , sa pripadajućim svojstvenim vrednostima energije E_n .

i moraju zadovoljiti uslov normiranja

$$\sum'_n \frac{1}{\Delta\Gamma(E^*)} = 1, \quad (5.73)$$

gde znak “prim” pored sume, znači da sumiranje sprovodimo samo po nenultim vrednostima za W_n , tj. samo po onim svojstvenim stanjima hamiltonijana odredjenih skupom kvantnih brojeva n , čija energija leži u intervalu $E^* \leq E_n \leq E^* + \Delta E^*$. Odavde sledi

$$\Delta\Gamma(E^*) = \sum'_n 1, \quad (5.74)$$

odakle zaključujemo da $\Delta\Gamma(E^*)$ predstavlja ukupan broj kvantnih stanja sa energijom izmedju E^* i $E^* + \Delta E^*$.

Entropiju sistema dobijamo po formuli (5.69), odakle je

$$S = -k \sum'_n \frac{1}{\Delta\Gamma(E^*)} \ln \frac{1}{\Delta\Gamma(E^*)} = k \frac{1}{\Delta\Gamma(E^*)} \ln \Delta\Gamma(E^*) \sum'_n 1, \quad (5.75)$$

tj.

$$S = k \ln \Delta\Gamma(E^*). \quad (5.76)$$

Vidimo da je entropija proporcionalna logaritmu broja kvantnih stanja. Ako se sistem može naći u samo jednom kvantnom stanju $\Delta\Gamma(E^*) = 1$ njegova entropija je jednaka nuli $S = k \ln 1 = 0$. To znači da u energetskej reprezentaciji $\hat{\rho}$ ima samo jedan dijagonalni element jednak jedinici $W_{n=n_0} = 1$, dok su ostali jednaki nuli $W_{n \neq n_0} = 0$, pa je sistem opisan statističkim operatorom $\hat{\rho} = |n_0\rangle\langle n_0|$ koji opisuje čisto stanje (jer ispunjava uslov $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$). Vidimo da u slučaju kada je entropija sistema jednaka nuli, sistem se u stvari nalazi u čistom stanju $|n_0\rangle$, jer je opisan tačno jednim vektorom stanja, a ne mešavinom većeg broja. Ako je $\hat{\rho}^2 \neq \hat{\rho}$, sistem nije u čistom, već u mešanom stanju, za koje je $\Delta\Gamma(E^*) > 1$, pa je $S > 0$. Rekli smo da je u kvantnoj mehanici maksimalno poznavanje sistema opisano čistim stanjem i njemu odgovara minimalna vrednost entropije $S = 0$. Ako sistem nije u čistom stanju, tada imamo manjak informacija o sistemu, jer ne znamo u kojem se stanju sistem nalazi, i tada je $S > 0$. U tom smislu entropiju možemo tumačiti kao meru posedovanja informacija o sistemu, gde manja vrednost entropije znači posedovanje veće količine informacija.

Kada znamo entropiju sistema, prelaz na termodinamiku ostvarujemo na identičan način kao u klasičnom slučaju, putem relacija (2.52) i (2.67), gde iz prve relacije dobijamo kaloričku jednačinu, a iz druge jednačinu stanja kvantnog sistema (Tabela 5.1).

5.4.2 Kanonski ansambl

U slučaju kanonskog ansambla makroskopski uslovi pod kojima se svaki sistem u ansamblu nalazi određeni su konstantnim vrednostima parametara: V , N i T . Ovde je V zapremina, N broj čestica sistema, a T temperatura termostata sa kojim posmatrani sistem razmenjuje energiju. Statistički operator, kojim opisujemo stanje ovog ansambla definisan je formulom

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}}{Z}, \quad (5.77)$$

gde je Z statistička suma. Prethodni iskaz predstavlja u stvari Gibbs-ovu teoremu za kvantni kanonski ansambl, i može se dokazati analognim postupkom koji je sproveden u klasičnom slučaju. Statističku sumu određujemo iz uslova (5.46), odakle je

$$Z = \text{Tr } e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}. \quad (5.78)$$

U energetskej reprezentaciji $\hat{\rho}$ je dijagonalna matrica sa elementima

$$W_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}, \quad (5.79)$$

Makroskopski uslovi: fiksirani zapremina V i broj čestica N sistem razmenjuje energiju sa termostatom temperature T
Matrica gustine: $W_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{Z}$
Statistička suma: $Z(T, V, N) = \sum_n e^{-\beta E_n}$
Veza sa termodinamikom: $F(T, V, N) = -kT \ln Z$ $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N}$

Tabela 5.2: Rezime formula koje se koriste u formalizmu kvantnog kanonskog ansambla, na osnovu poznatih svojstvenih stanja $|n\rangle$ energije E_n Hamilton-ovog operatora $\hat{\mathcal{H}}$.

gde je W_n verovatnoća da proizvoljno izabrani sistem iz ansambla bude u stanju opisanom kvantnim brojem n , kome pripada energija E_n . Verovatnoća da proizvoljno izabrani sistem iz posmatranog ansambla ima energiju E_n iznosi: $W(E_n) = g(E_n)W_n$, gde je $g(E_n)$ degenerisanost nivoa sa energijom E_n . Iz poslednje formule uslov normiranja daje

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n}, \quad (5.80)$$

ako sumiranje vršimo po svim mogućim stanjima sistema, odnosno

$$Z = \sum_{\{E_n\}} g(E_n) e^{-\beta E_n}, \quad (5.81)$$

ako sumiranje vršimo po svim mogućim energijama.

Srednju vrednost opservable \hat{A} na osnovu izraza (5.62), nalazimo po formuli

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left(e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} \hat{A} \right). \quad (5.82)$$

Trag možemo računati u svojstvenom bazu hamiltonijana, pa je tada

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \langle n | \hat{A} | n \rangle e^{-\beta E_n}. \quad (5.83)$$

Ukoliko \hat{A} komutira sa $\hat{\mathcal{H}}$, tada na osnovu formule (5.64) prethodni izraz postaje

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n a_n e^{-\beta E_n}. \quad (5.84)$$

Ako umesto po stanjima sumiramo po energijama, formula (5.65) daje

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\{E_n\}} g(E_n) a(E_n) e^{-\beta E_n}. \quad (5.85)$$

Prelazak na termodinamiku ostvarujemo na istovetan način kao u klasičnom slučaju (Tabela 5.2). Na osnovu poznate statističke sume Z nalazimo slobodnu energiju sistema prema formuli (3.42), a potom entropiju i pritisak na osnovu formula (3.44).

5.4.3 Veliki kanonski ansambl

U ovom ansamblu sistem pored energije sa okolinom razmenjuje i čestice, tako da su makroskopski uslovi određeni stalnom zapreminom sistema V , temperaturom termostata T sa kojim posmatrani sistem razmenjuje energiju, kao i hemijskim potencijalom μ rezervoara čestica sa kojim razmenjuje čestice. Definisaćemo operator broja čestica \hat{N} , čiji svojstveni potprostori predstavljaju ceo Hilbert-ov potprostor sistema od N čestica, a svojstvene vrednosti odgovaraju broju čestica u sistemu

$$\hat{N}|\Psi(1, 2, \dots, N)\rangle = N|\Psi(1, 2, \dots, N)\rangle, \quad (5.86)$$

gde je $|\Psi(1, 2, \dots, N)\rangle$ proizvoljno stanje N -čestičnog sistema. Pošto broj čestica u sistemu nije stalan, statistički operator $\hat{\rho}$ delovaće u Hilbert-ovom prostoru koji opisuje sisteme sa proizvoljnim brojem čestica, koji može biti i beskonačan. U slučaju velikog kanonskog ansambla $\hat{\rho}$ ima oblik

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}}_N - \mu\hat{N})}}{\Xi}, \quad (5.87)$$

gde je Ξ velika statistička suma. Navedena formula predstavlja matematički izraz Gibbs-ove teoreme o velikom kanonskom ansamblu prenesenu sa klasičnog na kvantni slučaj. Veliku statističku sumu određujemo iz uslova normiranja, koji daje

$$\Xi = \text{Tr} e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}}_N - \mu\hat{N})}. \quad (5.88)$$

U energetske reprezentaciji, $\hat{\rho}$ je dijagonalna matrica čiji su elementi

$$W_{N,n} = \frac{e^{-\beta(E_{N,n} - \mu N)}}{\Xi}, \quad (5.89)$$

Makroskopski uslovi: fiksirana zapremina V , sistem razmenjuje energiju i čestice sa rezervoarom temperature T i hemijskog potencijala μ
Matrica gustine: $W_{N,n} = \frac{e^{-\beta(E_{N,n}-\mu N)}}{\Xi}$
Velika statistička suma: $\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_n e^{-\beta E_{N,n}}$
Veza sa termodinamikom: $\Omega(T, V, \mu) = -kT \ln \Xi, \quad \Omega = -PV$ $S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu}, \quad P = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu}, \quad \langle N \rangle = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V}$

Tabela 5.3: Rekapitulacija formula koje se koriste u formalizmu kvantnog velikog kanonskog ansambla, na osnovu rešenog svojstvenog problema Hamilton-ovog operatora $\hat{\mathcal{H}}_N$, gde smo sa n označili kvantne brojeve koji prebrojavaju svojstvena stanja, a sa $E_{N,n}$ pripadajuće svojstvene vrednosti energije.

gde $W_{N,n}$ predstavlja verovatnoću da sistem sadrži N čestica i da bude u kvantnom stanju opisanom kvantnim brojem n sa energijom $E_{N,n}$. Odavde je

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n e^{-\beta(E_{N,n}-\mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_n e^{-\beta E_{N,n}} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N, \quad (5.90)$$

gde je z fugacitet, a Z_N statistička suma kanonskog ansambla od N čestica.

U velikom kanonskom ansamblu, srednju vrednost veličine \hat{A}_N računamo po formuli

$$\langle \hat{A}_N \rangle = \frac{1}{\Xi} \text{Tr} \left(e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}}_N - \mu \hat{N})} \hat{A}_N \right). \quad (5.91)$$

Trag možemo računati po svojstvenom bazu hamiltonijana $|N, n\rangle$ (N je broj čestica, a n kvantni broj)

$$\langle \hat{A}_N \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n \langle N, n | e^{-\beta(\hat{\mathcal{H}}_N - \mu \hat{N})} \hat{A}_N | N, n \rangle$$

$$= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_n \langle N, n | \hat{A}_N | N, n \rangle e^{-\beta E_{N,n}} . \quad (5.92)$$

Ako \hat{A}_N i $\hat{\mathcal{H}}_N$ komutiraju, tada je $|N, n\rangle$ istovremeno i svojstveni bazis opservable \hat{A}_N , pa je $\hat{A}_N |N, n\rangle = a_{N,n} |N, n\rangle$, na osnovu čega sledi

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}_N \rangle &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_n a_{N,n} e^{-\beta E_{N,n}} \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \langle \hat{A}_N \rangle_{\text{KA}} Z_N , \end{aligned} \quad (5.93)$$

gde smo sa $\langle \hat{A}_N \rangle_{\text{KA}}$ označili srednju vrednost opservable \hat{A}_N u kanonskom ansamblu od N čestica. Ukoliko sumiranje želimo da sprovedemo po energijama umesto po stanjima, tada uz pomoć formule (5.85), poslednji izraz daje

$$\langle \hat{A}_N \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_{\{E_{N,n}\}} g(E_{N,n}) a(E_{N,n}) e^{-\beta E_{N,n}} . \quad (5.94)$$

Veza sa termodinamikom ostvaruje se preko velikog termodinamičkog potencijala (formula (4.30)) a entropiju, pritisak i srednji broj čestica u sistemu nalazimo prema formulama (4.32). Rekapitulacija formula koje se koriste u kvantnom velikom kanonskom ansamblu data je u Tabeli 5.3.

6

Sistem nezavisnih čestica

Razmotimo slučaj ansambla sistema od N slabointeragujućih čestica. Tada čestice u dinamičkom smislu možemo posmatrati kao nezavisne, pa razmatranje možemo svesti na prostor jedne čestice (jednočestični prostor). Hamiltonijan koji opisuje sistem od N neinteragujućih kvantnih čestica možemo predstaviti u obliku

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathcal{H}}_i, \quad (6.1)$$

gde je $\hat{\mathcal{H}}_i$ jednočestični hamiltonijan, koji deluje u prostoru i -te čestice. Pošto su operatori $\hat{\mathcal{H}}_i$ dinamički nezavisni i imaju istu formu, svojstveni problem od $\hat{\mathcal{H}}$ svodi se na rešavanje svojstvenog problema jednočestičnog hamiltonijana

$$\hat{\mathcal{H}}_i |k_i\rangle_i = \varepsilon_{k_i} |k_i\rangle_i, \quad (6.2)$$

gde su $|k_i\rangle_i$ svojstveni vektori koji čine bazis u prostoru stanja i -te čestice, a ε_{k_i} pripadajuće jednočestične svojstvene vrednosti energije. Indeks i pored vektora stanja znači da posmatrani vektor pripada prostoru stanja i -te čestice, a k_i označava jednočestični kvantni broj, koji u svakom od jednočestičnih potprostora (tj. za svako $i = 1, 2, \dots, N$) uzima vrednosti iz istog skupa, koje ćemo numerisati celim brojevima ($k_i = 1, 2, \dots$).

U prostoru sistema od N čestica, rešenje svojstvenog problema kompozitnog hamiltonijana $\hat{\mathcal{H}}$ dobijamo direktnim množenjem svojstvenih vektora $|k_i\rangle_i$, i sabiranjem odgovarajućih svojstvenih vrednosti ε_{k_i} za energiju

$$\hat{\mathcal{H}} \left(|k_1\rangle_1 |k_2\rangle_2 \cdots |k_N\rangle_N \right) = \left(\sum_{i=1}^N \varepsilon_{k_i} \right) \left(|k_1\rangle_1 |k_2\rangle_2 \cdots |k_N\rangle_N \right). \quad (6.3)$$

Odavde zaključujemo da vektori

$$|k_1, k_2, \dots, k_N\rangle \equiv |k_1\rangle_1 |k_2\rangle_2 \cdots |k_N\rangle_N, \quad (6.4)$$

predstavljaju svojstvene vektore N -čestičnog sistema, a

$$E(k_1, k_2, \dots, k_N) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{k_i} = \varepsilon_{k_1} + \varepsilon_{k_2} + \cdots + \varepsilon_{k_N}. \quad (6.5)$$

odgovarajuće svojstvene energije sistema.

6.1 Sistem Boltzmann-ovih čestica

U opštem slučaju svojstveni vektori oblika (6.4) očigledno ne ispunjavaju ni jedan od uslova simetrije koji treba da ispunjava vektor stanja koji opisuje sistem identičnih čestica (uslov simetričnosti (5.32) ukoliko je u pitanju sistem bozona, odnosno uslov antisimetričnosti (5.33) ako se radi o fermionskom sistemu).¹ Navedeni vektor stanja može jedino da opisuje sistem čestica koje se mogu međusobno razlikovati. Za takav sistem čestica smo rekli da se pokorava Maxwell-Boltzmann-ovoj statistici.

Pošto sistem ima N čestica, mi ih možemo permutovati na $N!$ načina, pri čemu dobijamo $N!$ vektora stanja a da se energija N -čestičnog sistema ne menja (permutacija čestica menja samo redosled jednočestičnih energija u sumi (6.5), ali ne i njen zbir). Očigledno je da u ovom sistemu čestica, jednom N -čestičnom energetskom nivou odgovara veći broj vektora stanja, tako da su energetske nivou degenerisani. Ovako gledano degeneracija jednog nivoa bila bi $N!$. Medjutim, treba imati u vidu da ovo važi jedino u slučaju kada su svi jednočestični kvantni brojevi k_i različiti. Ukoliko se vrednost nekog kvantnog broja ponavlja, tada permutacija između

¹Ako permutujemo dve čestice, recimo 2. i 5. česticu, u opštem slučaju dobićemo vektor stanja koji ne zadovoljava ni jednu navedenu vrstu simetrije

$$\hat{P}_{2,5} |k_1\rangle_1 |k_2\rangle_2 \cdots |k_5\rangle_5 \cdots |k_N\rangle_N = |k_1\rangle_1 |k_5\rangle_2 \cdots |k_2\rangle_5 \cdots |k_N\rangle_N.$$

Konkretno, neka se recimo 2. čestica nalazi u kvantnom stanju $k_2 = 1$, a 5. čestica stanju $k_5 = 4$, tada permutovanjem čestica dobijamo vektor

$$\hat{P}_{2,5} |k_1\rangle_1 |1\rangle_2 \cdots |4\rangle_5 \cdots |k_N\rangle_N = |k_1\rangle_1 |4\rangle_2 \cdots |1\rangle_5 \cdots |k_N\rangle_N,$$

koji opisuje stanje sistema kod koga je 2. čestica u kvantnom stanju $k_2 = 4$, a 5. čestica stanju $k_5 = 1$. Očigledno je da razmatrani vektor nije niti simetričan, niti antisimetričan.

čestica čija su stanja opisana tim brojevima ne daje novo stanje² pa degeneraciju treba umanjiti onoliko puta koliko permutacija možemo napraviti između čestica sa istim kvantnim brojevima. Da bismo efekat ponavljanja kvantnih brojeva uzeli u obzir, označimo sa n_1 broj čestica koje se nalaze u kvantnom stanju $k_i = 1$, sa n_2 broj čestica koje se nalaze u kvantnom stanju $k_i = 2$, sa n_f broj čestica koje se nalaze u stanju $k_i = f$, itd. pri čemu mora da važi³

$$\sum_f n_f = N. \quad (6.6)$$

Oдавde vidimo da uvedeni skup brojeva $\{n_f\} \equiv \{n_1, n_2, \dots, n_f, \dots\}$, koje zovemo *brojevima popunjenosti* jednočestičnih kvantnih stanja, u potpunosti određuje svojstvene vrednosti energije (6.5) N -čestičnog sistema

$$E_{\{n_f\}} = \sum_f n_f \varepsilon_f, \quad (6.7)$$

gde je ε_f jednočestični energetski nivo ε_{k_i} za $k_i = f$. Uobičajeno je da raspodelu čestica po jednočestičnim energijama ε_f predstavimo u obliku sheme

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_2 & \cdots & \varepsilon_f & \cdots \\ n_1 & n_2 & \cdots & n_f & \cdots \end{pmatrix}. \quad (6.8)$$

Za Boltzmann-ov sistem čestica, n_f može uzeti bilo koju vrednost iz skupa nenegativnih celih brojeva

$$n_f = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (6.9)$$

Imajući u vidu da unutar svake grupe od n_f čestica možemo napraviti $n_f!$ permutacija, zaključujemo da degeneracija N -čestičnih energetskih nivoa, koji su određeni skupom brojeva popunjenosti $\{n_f\}$, iznosi

$$g_{\{n_f\}} = \frac{N!}{\prod_f n_f!}. \quad (6.10)$$

²Neka se na primer 2. i 5. čestica nalaze u istom stanju, recimo $k_2 = k_5 = 8$, tada permutacija tog para čestica ne menja vektor stanja N -čestičnog sistema

$$\hat{P}_{2,5} |k_1\rangle_1 |8\rangle_2 \cdots |8\rangle_5 \cdots |k_N\rangle_N = |k_1\rangle_1 |8\rangle_2 \cdots |8\rangle_5 \cdots |k_N\rangle_N.$$

Ovde bi neko mogao pomisliti da je ovo stanje simetrično. Medjutim, uslov simetrije mora biti ispunjen u odnosu na permutaciju bilo koje dve čestice. Ovde se očigledno radi o jednom specijalnom slučaju.

³Neka je recimo, stanje sistema od 10 čestica predstavljeno vektorom

$$|1\rangle_1 |3\rangle_2 |1\rangle_3 |2\rangle_4 |1\rangle_5 |4\rangle_6 |1\rangle_7 |2\rangle_8 |7\rangle_9 |3\rangle_{10},$$

tada je: $n_1 = 4, n_2 = 2, n_3 = 2, n_4 = 1, n_7 = 1$ ($n_f = 0$, za $f \neq 1, 2, 3, 4, 7$).

Medjutim, dobijena formula zahteva dodatnu analizu. Pošto je razmatrani Boltzmann-ov sistem čestica klasičan, to znači da i ovde moramo da izvršimo neophodne korekcije u izrazu za broj kvantnih stanja, na analogan način kao što smo to učinili u klasičnoj statistici, kada smo broj mikrostanja umanjili $N!$ puta. Ova redukcija se kasnije pokazala ispravnom jer je razrešila Gibbs-ov paradoks. Ispostavlja se da u cilju dobijanja korektnih rezultata i ovde moramo uvesti Gibbs-ov korekcionni faktor, tj. broj kvantnih stanja redukovati za $N!$, tako da korektan izraz za degenerisanost nivoa sa energijom $E_{\{n_f\}}$ glasi

$$g_{\{n_f\}}^{\text{MB}} = \frac{1}{\prod_f n_f!}. \quad (6.11)$$

Oredimo sada statističku sumu Z_N za sistem od N Boltzmann-ovih čestica. Polazeći od formule (5.81), a na osnovu relacija (6.11) i (6.7), dobijamo

$$\begin{aligned} Z_N &= \sum'_{\{n_f\}} \frac{1}{\prod_f n_f!} e^{-\beta \sum_f n_f \varepsilon_f} \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \sum'_{n_f} \cdots \frac{N!}{\prod_f n_f!} \prod_f \left(e^{-\beta \varepsilon_f} \right)^{n_f}, \end{aligned} \quad (6.12)$$

gde znak “prim” pored sume znači da skup brojeva popunjenosti $\{n_f\}$ po čijim mogućim vrednostima se sumira, mora da zadovoljava uslov (6.6). Na osnovu formule za stepen multinoma⁴ poslednji izraz možemo da napišemo

⁴Iz matematike je poznato da se N -ti stepen sume od k veličina računa po formuli

$$\left(\sum_{f=1}^k x_f \right)^N = \sum'_{\{n_f\}} \frac{N!}{\prod_{f=1}^k n_f!} \prod_{f=1}^k x_f^{n_f},$$

ili u razvijenom obliku

$$(x_1 + x_2 + \cdots + x_k)^N = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \sum'_{n_k} \frac{N!}{n_1! n_2! \cdots n_k!} x_1^{n_1} x_2^{n_2} \cdots x_k^{n_k}.$$

Ovde “prim” pored znaka za sumu, znači da indeksi n_f ($f = 1, 2, \dots, k$) po kojima se sumira, moraju da zadovoljavaju uslov $\sum_{f=1}^k n_f = N$.

u kompaktnom obliku

$$Z_N = \frac{1}{N!} \left(\sum_f e^{-\beta \varepsilon_f} \right)^N = \frac{1}{N!} Z_1^N, \quad (6.13)$$

gde je Z_1 jednočestična statistička suma. Odavde vidimo da se dobijeni izraz za statističku sumu sistema neinteragujućih Boltzmann-ovih čestica poklapa sa izrazom (3.23) za sistem klasičnih neinteragujućih čestica, što potvrđuje naš stav da je Boltzmann-ov sistem čestica po svojim osobinama u stvari klasičan.

Na osnovu dobijenog izraza za Z_N , lako nalazimo veliku statističku sumu

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\sum_f e^{-\beta(\varepsilon_f - \mu)} \right)^N, \quad (6.14)$$

gde prepoznamo razvoj u red eksponencijalne funkcije, tako Ξ možemo predstaviti u konačnoj formi

$$\Xi_{\text{MB}} = \exp \left(\sum_f e^{-\beta(\varepsilon_f - \mu)} \right) = \prod_f \exp \left(e^{-\beta(\varepsilon_f - \mu)} \right). \quad (6.15)$$

Odavde na osnovu formule $\Omega = -kT \ln \Xi$, lako dobijamo izraz za veliki termodinamički potencijal sistema neinteragujućih Boltzmann-ovih čestica

$$\Omega_{\text{MB}} = -kT \sum_f e^{-\beta(\varepsilon_f - \mu)}. \quad (6.16)$$

Za dalja termodinamička izračunavanja potrebno je specificirati sistem tj. za konkretan oblik jednočestičnog hamiltonijana $\hat{\mathcal{H}}_i$, naći jednočestična svojstvena stanja, zajedno sa njima pripadajućim svojstvenim vrednostima energije ε_f .

6.2 Sistem identičnih bozona

Da bismo na adekvatan način uzeli u obzir osobinu identičnosti čestica, vektor stanja kojim opisujemo sistem identičnih čestica, mora biti ili simetričan (ako je u pitanju sistem bozona) ili antisimetričan (ako je u pitanju fermionski sistem). Nezavisno od toga koji sistem identičnih čestica razmatramo, jasno je da bilo kakva permutacija čestica ne sme da proizvede novo kvantno stanje. Pošto vektori stanja koje dobijamo permutacijom

čestica u stanju (6.4) ne ispunjavaju traženi uslov simetrije moramo naći način da od njih formiramo novi vektor koji će zadovoljiti traženu simetriju. To možemo da uradimo tako što ćemo novi vektor stanja da predstavimo u vidu superpozicije svih mogućih vektora stanja nastalih permutacijom čestica. Pošto svi vektori nastali permutovanjem čestica moraju biti ravnopravni (jer predstavljaju isto kvantno stanje) to znači da svi koeficijenti u razvoju moraju biti jednaki.

Ako je u pitanju sistem bozona, pomenutu superpoziciju koja ispunjava uslov simetričnosti, možemo formirati na sledeći način

$$|\Psi_s\rangle = C_s \sum_{i=1}^{N!} \hat{P}_i |k_1\rangle_1 |k_2\rangle_2 \cdots |k_N\rangle_N, \quad (6.17)$$

gde smo sa \hat{P}_i ($i = 1, 2, \dots, N!$) označili operator permutacije iz grupe svih operatora permutacija sistema od N čestica, a sa C_s konstantu normiranja. Imajući u vidu da se u sumi (6.17) pojavljuje $N! / \prod_f n_f!$ grupa od po $\prod_f n_f!$ istih vektora nastalih permutacijom čestica sa istim kvantnim brojevima (gde je kao i ranije, n_f broj ponavljanja kvantnog broja $k_i = f$ u skupu kvantnih brojeva $\{k_1, k_2, \dots, k_N\}$), zaključujemo da će se posmatrana suma svesti na zbir $N! / \prod_f n_f!$ ortogonalnih vektora norme $\prod_f n_f!$. Iz iznete analize, a na osnovu zahteva normiranja

$$\langle \Psi_s | \Psi_s \rangle = |C_s|^2 \left(\prod_f n_f! \right)^2 \frac{N!}{\prod_f n_f!} = 1, \quad (6.18)$$

sledi

$$C_s = \frac{1}{\sqrt{N! \prod_f n_f!}}. \quad (6.19)$$

Iz načina na koji je konstruisan vektor stanja $|\Psi_s\rangle$, vidimo da je on jednoznačno određen skupom brojeva popunjenosti $\{n_f\}$, što znači da je u slučaju sistema bozona energetski nivo $E_{\{n_f\}}$ nedegenerisan

$$g_{\{n_f\}}^{\text{BE}} = 1, \quad (6.20)$$

a vrednosti n_f brojeva popunjenosti mogu, kao i u slučaju sistema Boltzmann-ovih čestica, uzimati bilo koju vrednost iz skupa

$$n_f = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (6.21)$$

Vidimo da u slučaju neinteragujućih bozona, osobina simetričnosti ne uvodi nikakvo ograničenje na moguće vrednosti za brojeve popunjenosti n_f , što znači da se u jednom jednočestičnom kvantnom stanju može naći proizvoljan broj bozona.

Odredjivanje statističke sume (5.81) u slučaju bozona za koje je $g_{\{n_f\}}^{\text{BE}} = 1$ predstavlja složen matematički problem, jer u izrazu

$$Z_N = \sum'_{\{n_f\}} e^{-\beta \sum_f n_f \varepsilon_f}, \quad (6.22)$$

treba voditi računa da bude uvek ispunjeno $\sum_f n_f = N$. Kod Boltzmannovih čestica Z_N je bilo moguće izračunati zahvaljujući srećnoj okolnosti što je oblik formule za degeneraciju omogućio svodjenje izraza za Z_N na stepen multinoma, kod koga je navedeno ograničenje uvek ispunjeno. Medjutim, nalaženje statističke sume je samo korak ka nalaženju velike statističke sume, tako da možemo odmah preći na odredjivanje Ξ , bez prethodnog nalaženja Z_N . U konkretnom slučaju, velika statistička suma je oblika

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu \sum_f n_f} \sum'_{\{n_f\}} e^{-\beta \sum_f n_f \varepsilon_f} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum'_{\{n_f\}} e^{-\beta \sum_f n_f (\varepsilon_f - \mu)}. \end{aligned} \quad (6.23)$$

Pošto Ξ opisuje veliki kanonski ansambl, kod koga broj čestica N nije stalan, vidimo da prilikom sumiranja po $\{n_f\}$ ne moramo voditi računa o uslovu $\sum_f n_f = N$, jer N nije fiksirano već uzima bilo koju vrednost od 0 do ∞ . To znači da suma po svakom od brojeva popunjenosti $\{n_f\} = \{n_1, n_2, \dots, n_f, \dots\}$ prolazi kroz ceo skup dozvoljenih vrednosti, nezavisno od toga koje vrednosti uzimaju ostali brojevi popunjenosti iz istog skupa. Drugim rečima, u izrazu za Ξ , sumiranje po N i $\{n_f\}$ uz uslov $\sum_f n_f = N$, se svodi na nezavisno sumiranje po svakom od brojeva popunjenosti

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum'_{\{n_f\}} \rightarrow \sum_{\{n_f\}} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \sum_{n_f} \cdots, \quad (6.24)$$

tako da (6.23) postaje

$$\Xi = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \sum_{n_f} \cdots \prod_f e^{-\beta n_f (\varepsilon_f - \mu)}$$

$$\begin{aligned}
&= \left(\sum_{n_1} e^{-\beta n_1(\varepsilon_1 - \mu)} \right) \left(\sum_{n_2} e^{-\beta n_2(\varepsilon_2 - \mu)} \right) \dots \left(\sum_{n_f} e^{-\beta n_f(\varepsilon_f - \mu)} \right) \dots \\
&= \prod_f \sum_{n_f} e^{-\beta n_f(\varepsilon_f - \mu)}. \tag{6.25}
\end{aligned}$$

U slučaju bozona svaki od brojeva n_f uzima vrednosti iz skupa celih nene-
gativnih brojeva, pa se suma

$$\sum_{n_f=0}^{\infty} e^{-\beta n_f(\varepsilon_f - \mu)} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_f - \mu)}} = \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_f - \mu)}\right)^{-1}, \tag{6.26}$$

svodi na geometrijski red, koji konvergira samo u slučaju ako je ispunjen
uslov $e^{-\beta(\varepsilon_f - \mu)} < 1$, odnosno $\mu < \varepsilon_f$, za svako f . Tako dobijamo konačan
oblik za veliku statističku sumu sistema neinteragujućih identičnih bozona

$$\Xi_{\text{BE}} = \prod_f \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_f - \mu)}\right)^{-1}. \tag{6.27}$$

Odavde lako sledi izraz za veliki termodinamički potencijal

$$\Omega_{\text{BE}} = kT \sum_f \ln \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_f - \mu)}\right), \tag{6.28}$$

za čije dalje izračunavanje moramo znati spektar svojstvenih vrednosti
jednočestičnih energija ε_f , pri čemu ne treba izgubiti iz vida da za svako
kvantno stanje f mora biti ispunjeno $\mu < \varepsilon_f$.

6.3 Sistem identičnih fermiona

U slučaju fermionskog sistema superpoziciju svih vektora nastalih per-
mutacijom čestica, a koja ispunjava uslov antisimetričnosti, formiramo na
sledeći način

$$|\Psi_a\rangle = C_a \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{p_i} \hat{P}_i |k_1\rangle_1 |k_2\rangle_2 \dots |k_N\rangle_N, \tag{6.29}$$

gde je $(-1)^{p_i}$ tzv. parnost operatora permutacije \hat{P}_i i jednaka je $(-1)^{p_i} = 1$
ako se permutacija \hat{P}_i može realizovati parnim brojem permutacija izmedju
parova čestica, a $(-1)^{p_i} = -1$ ako se realizuje neparnim brojem permutacija

parova čestica.⁵ Dobijena antisimetrična superpozicija se može napisati na pregledniji način u obliku Slater-ove determinante

$$|\Psi_a\rangle = C_a \begin{vmatrix} |k_1\rangle_1 & |k_1\rangle_2 & \cdots & |k_1\rangle_N \\ |k_2\rangle_1 & |k_2\rangle_2 & \cdots & |k_2\rangle_N \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ |k_N\rangle_1 & |k_N\rangle_2 & \cdots & |k_N\rangle_N \end{vmatrix}, \quad (6.30)$$

odakle primećujemo da se dejstvo operatora permutacije para čestica $\hat{P}_{i,k}$ na vektor $|\Psi_a\rangle$ svodi na zamenu mesta dveju kolona čime se menja znak determinante, pa je uslov antisimetričnosti očigledno ispunjen. Pored toga, možemo zaključiti da jednočestični kvantni brojevi k_i moraju uzimati različite vrednosti, jer bi u suprotnom usled jednakosti vrsta Slater-ova determinanta bila jednaka nuli. Na osnovu ovoga sledi da se u kvantnom stanju $k_i = f$ može naći najviše jedna čestica, odnosno u slučaju fermiona n_f može uzeti samo dve vrednosti

$$n_f = 0, 1. \quad (6.31)$$

Dakle, u slučaju fermiona osobina antisimetričnosti ima za posledicu da se u sistemu od N neinteragujućih čestica, u proizvoljnom jednočestičnom kvantnom stanju, može naći najviše jedan fermion. Ovaj stav je poznat kao *Pauli-ev princip* isključivanja.

Vidimo, da skup brojeva popunjenosti $\{n_f\}$, sa vrednostima koje mogu biti 0 ili 1, na jedinstven način određuje antisimetrično stanje $|\Psi_a\rangle$ fermionskog sistema. To znači da je u slučaju sistema fermiona (kao i kod bozona)

⁵Uzmimo na primer sistem od 3 čestice, koji je opisan vektorom $|1\rangle_1|2\rangle_2|3\rangle_3$ (ovde smo uzeli da je $k_1 = 1$, $k_2 = 2$ i $k_3 = 3$). Permutovanjem možemo dobiti ukupno 6 vektora koje superponiramo u antisimetričnu kombinaciju

$$|\Psi_a\rangle = \frac{1}{\sqrt{3!}} \left(|1\rangle_1|2\rangle_2|3\rangle_3 - |1\rangle_1|3\rangle_2|2\rangle_3 - |2\rangle_1|1\rangle_2|3\rangle_3 \right. \\ \left. + |2\rangle_1|3\rangle_2|1\rangle_3 - |3\rangle_1|2\rangle_2|1\rangle_3 + |3\rangle_1|1\rangle_2|2\rangle_3 \right).$$

Svaki od operatora permutacije iz grupe od 6 operatora, može se realizovati uzastopnom primenom operatora permutacije parova čestica $\hat{P}_{i,j}$. Tako se na primer

$$\hat{P}_4|1\rangle_1|2\rangle_2|3\rangle_3 = |2\rangle_1|3\rangle_2|1\rangle_3,$$

može realizovati putem dve uzastopne permutacije parova čestica

$$\hat{P}_4|1\rangle_1|2\rangle_2|3\rangle_3 = \hat{P}_{2,3}\hat{P}_{1,2}|1\rangle_1|2\rangle_2|3\rangle_3 = \hat{P}_{2,3}|2\rangle_1|1\rangle_2|3\rangle_3 = |2\rangle_1|3\rangle_2|1\rangle_3,$$

pa je parnost ove permutacije jednaka jedinici. Ovde treba napomenuti da pomenuta faktorizacija neke permutacije na permutacije parova čestica nije jednoznačna, ali je parnost permutacije nepromenljiva veličina.

energetski nivo $E_{\{n_f\}}$ nedegenerisan

$$g_{\{n_f\}}^{\text{FD}} = 1. \quad (6.32)$$

Konstantu normiranja C_a je lakše odrediti nego u slučaju bozona jer sada nema istih kvantnih brojeva. To znači da se suma (6.29) sastoji od $N!$ ortonormiranih vektora, tako da uslov normiranja

$$\langle \Psi_a | \Psi_a \rangle = |C_a|^2 N! = 1, \quad (6.33)$$

daje

$$C_a = \frac{1}{\sqrt{N!}}. \quad (6.34)$$

Ostaje još da izračunamo veliku statističku sumu. Pošto je za fermione, kao što je bio slučaj i kod bozona, degeneracija energetskih nivoa $E_{\{n_f\}}$ jednaka jedinici, izračunavanje veličine Ξ se svodi na izraz oblika (6.25), samo što sada svaki od brojeva popunjenosti n_f može uzeti samo dve vrednosti $n_f = 0, 1$. To znači da suma po n_f u izrazu (6.25), ima samo dva člana

$$\sum_{n_f=0}^1 e^{-\beta n_f(\varepsilon_f - \mu)} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_f - \mu)}, \quad (6.35)$$

pa za fermionski sistem dobijamo

$$\Xi_{\text{FD}} = \prod_f \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_f - \mu)} \right)^{+1}, \quad (6.36)$$

odakle sledi

$$\Omega_{\text{FD}} = -kT \sum_f \ln \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_f - \mu)} \right). \quad (6.37)$$

Na kraju, možemo primetiti da izraze za veliku statističku sumu za sva tri slučaja (izrazi (6.15), (6.27) i (6.36)) možemo zajedno obuhvatiti formulom

$$\Xi(a) = \prod_f \left(1 + a e^{-\beta(\varepsilon_f - \mu)} \right)^{\frac{1}{a}}, \quad (6.38)$$

a izraze (6.16), (6.28) i (6.37), za veliki termodinamički potencijal formulom

$$\Omega(a) = -\frac{kT}{a} \sum_f \ln \left(1 + a e^{-\beta(\varepsilon_f - \mu)} \right), \quad (6.39)$$

gde parametar a , u zavisnosti od toga koja je vrsta čestica u pitanju, uzima vrednosti

$$a = \begin{cases} 0, & \text{MB} \\ -1, & \text{BE} \\ 1, & \text{FD} . \end{cases} \quad (6.40)$$

Ovde treba napomenuti da slučaj $a = 0$, zapravo predstavlja graničnu vrednost $a \rightarrow 0$, koju za Ξ računamo na osnovu formule $\lim_{x \rightarrow 0} (1 + \alpha x)^{\frac{1}{x}} = e^\alpha$, a za Ω primenom l'Hôpital-ovog pravila.

6.4 Statistika brojeva popunjenosti

U dosadašnjem razmatranju sistema neinteragujućih identičnih čestica videli smo da skup brojeva popunjenosti $\{n_f\}$ jednočestičnih stanja, jednoznačno određuje stanje sistema identičnih bozona i fermiona, koje možemo predstaviti u vidu

$$|n_1, n_2, \dots, n_f, \dots\rangle, \quad (6.41)$$

i kome pripada svojstvena vrednost energije $E_{\{n_f\}} = \sum_f n_f \varepsilon_f$. U slučaju bozona ovaj zapis koristimo za simetričnu kombinaciju (6.17), a u slučaju fermiona za antisimetričnu (6.29). U oba slučaja spektar energije hamiltonijana (6.1) je nedegenerisan, tako da pomenuti vektori obrazuju bazis u prostoru stanja identičnih čestica. Za bozone vektori (6.41) obrazuju bazis u simetričnom potprostoru, gde brojevi popunjenosti n_f uzimaju vrednosti iz skupa nenegativnih celih brojeva, a za fermione bazis u antisimetričnom potprostoru, gde n_f može uzeti samo dve vrednosti $n_f = 0, 1$. Ovako obrazovan prostor se u kvantnoj mehanici zove prostor druge kvantizacije, a odgovarajuća reprezentacija vektora stanja i opservabli – reprezentacija druge kvantizacije. U prostoru druge kvantizacije mogu se opisivati sistemi sa proizvoljnim brojem čestica N , jer ne postoji ograničenje na sumu brojeva n_f koji definišu bazis (6.41).

S druge strane, u slučaju sistema Boltzmann-ovih čestica skup brojeva popunjenosti $\{n_f\}$ ne određuje na jednoznačan način stanje sistema, jer ovom skupu odgovara veći broj linearno nezavisnih vektora, koji formiraju svojstveni potprostor sa svojstvenom vrednošću energije $E_{\{n_f\}}$, čiji je stepen degeneracije dat korigovanom formulom (6.11). To znači da skup $\{n_f\}$ definiše svojstveni potprostor dimenzije $g_{\{n_f\}}^{\text{MB}}$. Dakle, u slučaju Boltzmann-ovih čestica vektori (6.41) ne čine bazis, već to može biti proizvoljan skup ortonormiranih vektora

$$|n_1, n_2, \dots, n_f, \dots, \lambda\rangle, \quad \lambda = 1, 2, \dots, g_{\{n_f\}}^{\text{MB}}; \quad (6.42)$$

u svakom od svojstvenih potprostora kompozitnog hamiltonijana. Ovako definisan bazis definiše ceo prostor stanja, i u njemu možemo opisivati samo sistem Boltzmann-ovih čestica, dok sisteme fermiona i bozona opisujemo samo u jednom njegovom delu: simetričnom u slučaju bozona formiranog od bazisa (6.17), odnosno antisimetričnom u slučaju fermiona formiranog od bazisa (6.29). U analizi koja sledi ravnopravno ćemo koristiti oznaku (6.41) kako za identične čestice (bozone i fermione) tako i za Boltzmann-ove čestice, s tim što ćemo imati u vidu da u slučaju bozona i fermiona (6.41) označava bazisne vektore, a u slučaju Boltzmann-ovih čestica svojstvene potprostore dimenzije $g_{\{n_f\}}^{\text{MB}}$. U svakom slučaju radi se o stanju sa svojstvenom vrednošću energije $E_{\{n_f\}}$.

Uvedimo sada operator broja popunjenosti jednočestičnog kvantnog stanja f , i označimo ga sa \hat{n}_f . Ovaj operator na vektore (6.41) deluje na sledeći način

$$\hat{n}_f |n_1, n_2, \dots, n_f, \dots\rangle = n_f |n_1, n_2, \dots, n_f, \dots\rangle. \quad (6.43)$$

Od ovih operatora možemo formirati operator ukupnog broja čestica

$$\hat{N} = \sum_f \hat{n}_f, \quad (6.44)$$

koji deluje po sledećoj formuli

$$\begin{aligned} \hat{N} |n_1, n_2, \dots, n_f, \dots\rangle &= \left(\sum_f n_f \right) |n_1, n_2, \dots, n_f, \dots\rangle \\ &= N |n_1, n_2, \dots, n_f, \dots\rangle. \end{aligned} \quad (6.45)$$

Vidimo da vektori (6.41), za oba operatora (\hat{n}_f i \hat{N}) predstavljaju svojstvene vektore.

6.4.1 Raspodela verovatnoće po brojevima popunjenosti

Odredimo sada verovatnoću $W(n_g)$, da se u jednočestičnom kvantnom stanju odredjenog kvantnim brojem g (sa pripadajućom energijom ε_g) nadje n_g čestica. U tom cilju nadjimo najpre verovatnoću $W(N, \{n_f\})$, da sistem ima N čestica, a da brojevi popunjenosti pripadaju skupu $\{n_f\}$. Pošto je ova verovatnoća ekvivalentna verovatnoći da sistem ima N čestica i da bude u stanju sa energijom $E_{\{n_f\}}$, traženu verovatnoću možemo dobiti tako što ćemo izraz (5.89) za raspodelu verovatnoće po kvantnim stanjima velikog kanonskog ansambla, pomnožiti odgovarajućim stepenom degeneracije

$g_{\{n_f\}}$ energetskih nivoa $E_{\{n_f\}}$. Na taj način dobijamo

$$W(N, \{n_f\}) = g_{\{n_f\}} \frac{e^{-\beta \sum_f n_f (\varepsilon_f - \mu)}}{\Xi}. \quad (6.46)$$

Da bismo našli traženu verovatnoću $W(n_g)$ (da u jednočestičnom stanju energije ε_g bude n_g čestica, nezavisno od toga koliki je ukupan broj čestica u sistemu) potrebno je da izvršimo sumiranje po svim mogućim vrednostima ostalih brojeva popunjenosti

$$W(n_g) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum'_{\{n_f\} f \neq g} W(N, \{n_f\}) = \frac{\sum_{\{n_f\} f \neq g} g_{\{n_f\}} e^{-\beta \sum_f n_f (\varepsilon_f - \mu)}}{\Xi}, \quad (6.47)$$

gde smo koristili prelaz oblika (6.24). Na osnovu izraza za veliku statističku sumu

$$\Xi = \sum_{\{n_f\}} g_{\{n_f\}} e^{-\beta \sum_f n_f (\varepsilon_f - \mu)} = \sum_{\{n_f\}} g_{\{n_f\}} \prod_f e^{-\beta n_f (\varepsilon_f - \mu)}, \quad (6.48)$$

sledi

$$W(n_g) = \frac{e^{-\beta n_g (\varepsilon_g - \mu)} \sum_{\{n_f\} f \neq g} g_{\{n_f\}} \prod_{f \neq g} e^{-\beta n_f (\varepsilon_f - \mu)}}{\sum_{\{n_f\}} g_{\{n_f\}} \prod_f e^{-\beta n_f (\varepsilon_f - \mu)}}. \quad (6.49)$$

Analizirajmo najpre slučaj Bose-Einstein-ove i Fermi-Dirac-ove statistike, za koje je $g_{\{n_f\}} = 1$. Tada je

$$W(n_g) = \frac{e^{-\beta n_g (\varepsilon_g - \mu)} \prod_{f \neq g} \sum_{n_f} e^{-\beta n_f (\varepsilon_f - \mu)}}{\prod_f \sum_{n_f} e^{-\beta n_f (\varepsilon_f - \mu)}} = \frac{e^{-\beta n_g (\varepsilon_g - \mu)}}{\sum_{n_g} e^{-\beta n_g (\varepsilon_g - \mu)}}. \quad (6.50)$$

U slučaju bozona, na osnovu (6.26), dobijamo

$$W_{\text{BE}}(n_g) = e^{-\beta n_g (\varepsilon_g - \mu)} \left(1 - e^{-\beta (\varepsilon_g - \mu)}\right), \quad (6.51)$$

dok je, na osnovu (6.35), za fermione

$$W_{\text{FD}}(n_g) = e^{-\beta n_g (\varepsilon_g - \mu)} \left(1 + e^{-\beta (\varepsilon_g - \mu)}\right)^{-1}. \quad (6.52)$$

U slučaju Maxwell-Boltzmann-ove statistike je $g_{\{n_f\}} = 1/\prod_f n_f!$ pa formula (6.49) daje

$$\begin{aligned} W_{\text{MB}}(n_g) &= \frac{\frac{1}{n_g!} e^{-\beta n_g(\varepsilon_g - \mu)} \prod_{f \neq g} \sum_{n_f} \frac{1}{n_f!} e^{-\beta n_f(\varepsilon_f - \mu)}}{\prod_f \sum_{n_f} \frac{1}{n_f!} e^{-\beta n_f(\varepsilon_f - \mu)}} \\ &= \frac{\frac{1}{n_g!} e^{-\beta n_g(\varepsilon_g - \mu)}}{\sum_{n_g=0}^{\infty} \frac{1}{n_g!} e^{-\beta n_g(\varepsilon_g - \mu)}}. \end{aligned} \quad (6.53)$$

Izraz u imeniocu predstavlja razvoj u red eksponencijalne funkcije

$$\sum_{n_g=0}^{\infty} \frac{1}{n_g!} e^{-\beta n_g(\varepsilon_g - \mu)} = \exp\left(e^{-\beta(\varepsilon_g - \mu)}\right), \quad (6.54)$$

pa je

$$W_{\text{MB}}(n_g) = \frac{e^{-\beta n_g(\varepsilon_g - \mu)}}{n_g!} \exp\left(-e^{-\beta(\varepsilon_g - \mu)}\right). \quad (6.55)$$

Dobijeni zakon raspodele u matematici je poznat kao Poisson-ova raspodela.⁶

Na kraju analizirajmo kako dodavanje jedne čestice u kvantno stanje sa energijom ε_g zavisi od već prisutnog broja čestica n_g u tom stanju, odnosno posmatrajmo odnos verovatnoća $W(n_g + 1)/W(n_g)$. Pošto je za bozone dati odnos nezavisan od n_g : $W_{\text{BE}}(n_g + 1)/W_{\text{BE}}(n_g) = e^{-\beta(\varepsilon_g - \mu)}$, zaključujemo da verovatnoća dodavanja jedne čestice u dato stanje ne zavisi od toga koliko se čestica već nalazi u tom stanju. Bozoni kao da ispoljavaju tendenciju formiranja grupa čestica. Za razliku od njih, u jednom kvantnom stanju može biti najviše jedan fermion, tako da oni ispoljavaju osobinu odbijanja. U slučaju Boltzmann-ovih čestica je $W_{\text{MB}}(n_g + 1)/W_{\text{MB}}(n_g) = e^{-\beta(\varepsilon_g - \mu)}/(n_g + 1)$, odakle vidimo da je verovatnoća dodavanja jedne čestice u stanje sa energijom ε_g utoliko manja, ukoliko je broj već prisutnih čestica n_g u tom stanju veći.

6.4.2 Srednje vrednosti brojeva popunjenosti

Predjimo sad na određivanje srednjih vrednosti brojeva popunjenosti \hat{n}_f . Pošto je broj čestica sistema proizvoljan radićemo u velikom kanonskom

⁶Za diskretnu promenljivu n ($n = 0, 1, 2, \dots$) kažemo da ima Poisson-ovu raspodelu, ako je raspodela verovatnoće data formulom $W(n) = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda}$, gde je $\lambda > 0$.

ansamblu. Na osnovu formule (5.94) za srednju vrednost imamo

$$\begin{aligned}\langle n_g \rangle \equiv \langle \hat{n}_g \rangle &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum'_{\{n_f\}} g_{\{n_f\}} n_g e^{-\beta \sum_f n_f (\varepsilon_f - \mu)} \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{\{n_f\}} g_{\{n_f\}} n_g e^{-\beta \sum_f n_f (\varepsilon_f - \mu)}.\end{aligned}\quad (6.56)$$

Primetimo da dobijeni izraz možemo napisati u formi

$$\begin{aligned}\langle n_g \rangle &= -\frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_g} \left(\sum_{\{n_f\}} g_{\{n_f\}} e^{-\beta \sum_f n_f (\varepsilon_f - \mu)} \right) \\ &= -\frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \varepsilon_g} = \frac{\partial(-kT \ln \Xi)}{\partial \varepsilon_g},\end{aligned}\quad (6.57)$$

odnosno u konačnom obliku

$$\langle n_g \rangle = \frac{\partial \Omega}{\partial \varepsilon_g}.\quad (6.58)$$

Pošto je Ω za sve tri statistike, dato izrazom (6.39), formula za srednji broj popunjenosti jednočestičnih energetskih nivoa glasi

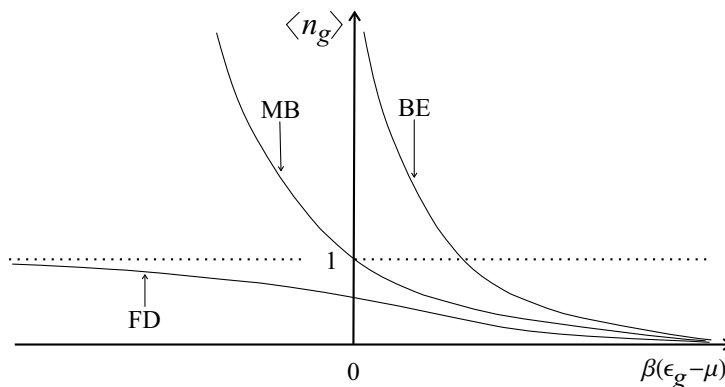
$$\langle n_g \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_g - \mu)} + a}.\quad (6.59)$$

Na Slici 6.1, za sva tri slučaja smo grafički predstavili zavisnost srednjeg broja popunjenosti $\langle n_g \rangle$ od veličine $\beta(\varepsilon_g - \mu)$.

Analizirajmo prvo slučaj $a = 1$, koji odgovara Fermi-Dirac-ovoj statistici

$$\langle n_g \rangle_{\text{FD}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_g - \mu)} + 1}.\quad (6.60)$$

Sa grafika vidimo da je uvek $0 < \langle n_g \rangle_{\text{FD}} < 1$, što je posledica činjenice da n_g može uzeti samo vrednosti 0 i 1. Sem toga $\langle n_g \rangle_{\text{FD}} \rightarrow 0$, kada $\beta(\varepsilon_g - \mu) \rightarrow \infty$ ($\varepsilon_g - \mu(T) \gg kT$). Ovde treba imati na umu da je i sam hemijski potencijal funkcija temperature $\mu(T)$ i da, kao što ćemo nešto niže videti, oblast $\beta(\varepsilon_g - \mu) \rightarrow \infty$ odgovara visokim temperaturama. To znači da je pod navedenim uslovom popunjenost jednočestičnih kvantnih stanja, čije su energije veće od vrednosti hemijskog potencijala na datoj temperaturi $\varepsilon_g > \mu(T)$, veoma mala. S druge strane $\langle n_g \rangle_{\text{FD}} \rightarrow 1$, kada $\beta(\varepsilon_g - \mu) \rightarrow -\infty$, odnosno $\mu(T) - \varepsilon_g \gg kT$. Drugim rečima, za jednočestična kvantna



Slika 6.1: Grafički prikaz zavisnosti srednje vrednosti broja popunjenosti $\langle n_g \rangle$ jednočestičnog kvantnog stanja g (sa pripadajućom energijom ϵ_g) od veličine $\beta(\epsilon_g - \mu)$. Oznaka FD stoji za Fermi-Dirac-ovu statistiku ($a = 1$), BE za Bose-Einstein-ovu ($a = -1$), dok oznaka MB stoji za slučaj Maxwell-Boltzmann-ove statistike ($a = 0$).

stanja sa energijom koja je manja od vrednosti hemijskog potencijala $\epsilon_g < \mu(T)$ i za koja je ispunjeno $\mu(T) - \epsilon_g \gg kT$, možemo reći da su potpuno popunjena. Ova situacija, koja je suprotna prethodnoj, javlja se na niskim temperaturama.

Formula za Bose-Einstein-ovu statistiku za koju je $a = -1$ glasi

$$\langle n_g \rangle_{\text{BE}} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_g - \mu)} - 1}, \quad (6.61)$$

i izvedena je pod uslovom $\epsilon_g > \mu(T)$ (za svaki jednočestični nivo ϵ_g , na proizvoljnoj temperaturi) tako da analiza u ovom slučaju ima smisla samo u oblasti $\beta(\epsilon_g - \mu) > 0$, gde je $\langle n_g \rangle_{\text{BE}}$ analitička funkcija od $\beta(\epsilon_g - \mu)$ i kada je $0 < \langle n_g \rangle_{\text{BE}} < \infty$. Veličina $\langle n_g \rangle_{\text{BE}}$ ispoljava singularno ponašanje kada μ postane jednako ϵ_g . To će se desiti u onom momentu kada μ kao funkcija temperature, dostigne vrednost najnižeg energetskog nivoa ϵ_1 (ako su nivoi ϵ_g poredjani po rastućim vrednostima). Tada $\langle n_g \rangle_{\text{BE}} \rightarrow \infty$, i ova pojava se zove *Bose-Einstein-ova kondenzacija*.

U slučaju Maxwell-Boltzmann-ove statistike ($a = 0$), imamo

$$\langle n_g \rangle_{\text{MB}} = e^{-\beta(\epsilon_g - \mu)}. \quad (6.62)$$

Primitimo, da kada je ispunjen uslov $\beta(\epsilon_g - \mu) \gg 1$ ($\epsilon_g - \mu(T) \gg kT$), formule (6.60) za Fermi-Dirac-ovu, i (6.61) za Bose-Einstein-ovu statistiku, prelaze u formulu (6.62) za Maxwell-Boltzmann-ovu statistiku. U tom slučaju je za sve tri statistike $\langle n_g \rangle \ll 1$. U ovom regionu razlika

između Fermi-Dirac-ove i Bose-Einstein-ove statistike nestaje, tako da sistem možemo tretirati Maxwell-Boltzmann-ovom statistikom koja odgovara klasičnom slučaju. Pošto znamo da sa porastom temperature kvantni efekti iščezavaju i sistem počinje sve više da se ponaša klasično, zaključujemo da uslov $\varepsilon_g - \mu(T) \gg kT$ odgovara ponašanju sistema na visokim temperaturama. Pošto su vrednosti energetskih nivoa ε_g fiksirane (i nezavisne od T) da bi navedeni uslov za $T \gg 0$ bio sigurno zadovoljen, hemijski potencijal $\mu(T)$ na tim temperaturama mora biti negativan $\mu(T) < 0$ i to tako da važi $|\mu(T)| \gg kT$ (odnosno fugacitet treba da ispunjava uslov $z = e^{\beta\mu} \ll 1$). Na nižim temperaturama kada navedeni uslov prestaje da bude ispunjen, razlika između statistika postaje značajna i onda moramo voditi računa o vrsti čestica koje proučavamo, tako da za bozone moramo primeniti Bose-Einstein-ovu statistiku, a za fermione Fermi-Dirac-ovu.

6.4.3 Fluktuacije brojeva popunjenosti

Da bi odredili relativnu fluktuaciju brojeva popunjenosti n_g , pored veličine $\langle n_g \rangle$, potrebno je da znamo i $\langle n_g^2 \rangle$. Po definiciji nalazimo

$$\begin{aligned} \langle n_g^2 \rangle &= \frac{1}{\Xi} \sum_{\{n_f\}} g_{\{n_f\}} n_g^2 e^{-\beta \sum_f n_f (\varepsilon_f - \mu)} \\ &= \frac{1}{\beta^2 \Xi} \frac{\partial^2}{\partial \varepsilon_g^2} \left(\sum_{\{n_f\}} g_{\{n_f\}} e^{-\beta \sum_f n_f (\varepsilon_f - \mu)} \right) = \frac{1}{\beta^2 \Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \varepsilon_g^2}. \end{aligned} \quad (6.63)$$

Kombinacijom sa (6.57) sledi

$$\begin{aligned} \langle n_g^2 \rangle - \langle n_g \rangle^2 &= \frac{1}{\beta^2 \Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \varepsilon_g^2} - \frac{1}{\beta^2 \Xi^2} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \varepsilon_g} \right)^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \varepsilon_g^2} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_g} \left(\frac{\partial (-kT \ln \Xi)}{\partial \varepsilon_g} \right) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle n_g \rangle}{\partial \varepsilon_g}, \end{aligned} \quad (6.64)$$

pa je relativna srednja kvadratna fluktuacija

$$\frac{\langle n_g^2 \rangle - \langle n_g \rangle^2}{\langle n_g \rangle^2} = -\frac{1}{\beta \langle n_g \rangle^2} \frac{\partial \langle n_g \rangle}{\partial \varepsilon_g} = \frac{1}{\beta} \left[\frac{\partial}{\partial \varepsilon_g} \left(\frac{1}{\langle n_g \rangle} \right) \right]. \quad (6.65)$$

Odavde, s obzirom na izraz (6.59), za sve tri statistike dobijamo

$$\frac{\langle n_g^2 \rangle - \langle n_g \rangle^2}{\langle n_g \rangle^2} = e^{\beta(\varepsilon_g - \mu)} = \frac{1}{\langle n_g \rangle} - a. \quad (6.66)$$

Vidimo da je u slučaju Maxwell-Boltzmann-ove statistike ($a = 0$) disperzija brojeva popunjenosti $D(n_g) = \langle n_g^2 \rangle - \langle n_g \rangle^2$ jednaka srednjoj vrednosti $\langle n_g \rangle$, što je inače karakteristika Poisson-ove distribucije, koja opisuje zakon raspodele verovatnoće po brojevima popunjenosti za ovu vrstu statistike. Relativna fluktuacija u ovom slučaju iznosi $\frac{1}{\sqrt{\langle n_g \rangle}}$, pa su fluktuacije brojeva popunjenosti normalne. U Fermi-Dirac-ovom slučaju ($a = 1$) fluktuacije su ispod normalnih $\sqrt{\frac{1}{\langle n_g \rangle} - 1}$, i postaju praktično zanemarljive na niskim temperaturama kada $\langle n_g \rangle \rightarrow 1$. Najzad, u slučaju Bose-Einstein-ove statistike ($a = -1$), fluktuacije su iznad normalnih $\sqrt{\frac{1}{\langle n_g \rangle} + 1}$, i za razliku od Fermi-Dirac-ove statistike ostaju konačne čak i na niskim temperaturama.

7

Kvantni idealni gas

U prethodnom poglavlju detaljno smo izložili metodologiju proučavanja kvantnih sistema sastavljenih od neinteragujućih identičnih kvantnih objekata. Da bi razvijeni metod primenili na neki odredjeni sistem potrebno je da znamo jednočestične energetske nivoe ε_g , koje dobijamo rešavanjem svojstvenog problema jednočestičnog hamiltonijana (6.2). U ovom poglavlju proučićemo kvantne sisteme sastavljene od slobodnih čestica, koje čine gas čestica. Prvo ćemo proučiti sistem sastavljen od identičnih bozona, a potom sistem sastavljen od identičnih fermiona. Najpre je potrebno rešiti svojstveni problem jedne slobodne čestice, a potom preći na analizu gasa čestica. Pošto se efekti Bose-Einstein-ove i Fermi-Dirac-ove statistike uzimaju u obzir tek za sistem čestica, rezultati koje ćemo dobiti za jednu česticu biće nam od pomoći pri proučavanju kako bozona, tako i fermiona.

7.1 Svojstveni problem slobodne čestice

Posmatraćemo slobodnu česticu koja se nalazi u oblasti zapremine V , za koju ćemo radi jednostavnosti pretpostaviti da je oblika kocke, ivica dužine L . Hamiltonijan slobodne čestice ima oblik $\hat{\mathcal{H}} = \hat{p}^2/2m$, pa Schrödinger-ovu jednačinu u koordinatnoj reprezentaciji možemo predstaviti u vidu

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x, y, z) = \varepsilon \Psi(x, y, z), \quad (7.1)$$

gde je ε energija čestice. Ako talasnu funkciju napišemo u obliku proizvoda $\Psi(x, y, z) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)$ gornja jednačina postaje

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi_x(x)} \frac{d^2\psi_x(x)}{dx^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi_y(y)} \frac{d^2\psi_y(y)}{dy^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi_z(z)} \frac{d^2\psi_z(z)}{dz^2} = \varepsilon. \quad (7.2)$$

Pošto članovi na levoj strani predstavljaju funkcije od x, y i z respektivno, njihov zbir će predstavljati konstantnu veličinu, samo ako je svaki od njih takodje konstanta, odnosno

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_x}{dx^2} = \varepsilon_x \psi_x, \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_y}{dy^2} = \varepsilon_y \psi_y, \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi_z}{dz^2} = \varepsilon_z \psi_z, \quad (7.3)$$

uz uslov

$$\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = \varepsilon. \quad (7.4)$$

Primećujemo da se trodimenzioni svojstveni problem slobodne čestice svodi na tri nezavisna jednodimenziona svojstvena problema, duž odgovarajućih koordinatnih osa x, y i z sa pripadajućim energijama $\varepsilon_x, \varepsilon_y$ i ε_z . Odavde lako nalazimo opšte rešenje, recimo prve jednačine, u obliku

$$\psi_x(x) = A_x \sin\left(\frac{\sqrt{2m\varepsilon_x}}{\hbar}x\right) + B_x \cos\left(\frac{\sqrt{2m\varepsilon_x}}{\hbar}x\right). \quad (7.5)$$

Pošto je kretanje čestice ograničeno na oblast zapremine $V = L^3$, zidovi ove oblasti ponašaće se kao neprobojna potencijalna barijera, pa će talasna funkcija biti različita od nule samo u oblasti V , a van nje kao i na njenim granicama biće $\psi_x = 0$. Ako ivice kocke postavimo duž koordinatnih osa, sa temenom u koordinatnom početku, zahtev $\psi_x(0) = 0$ daje $B_x = 0$, dok $\psi_x(L) = 0$ proizvodi

$$\varepsilon_x = \frac{\hbar^2}{8mL^2} n_x^2, \quad n_x = 1, 2, \dots, \quad (7.6)$$

odakle vidimo da je ε_x kvantovana veličina, a kako hamiltonijan sadrži samo kinetičku energiju $\varepsilon_x = \frac{p_x^2}{2m}$ isto važi i za odgovarajuću projekciju impulsa

$$p_x = \frac{\hbar}{2L} n_x, \quad n_x = 1, 2, \dots. \quad (7.7)$$

Smenom (7.6) u (7.5) dobijamo

$$\psi_x = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right), \quad (7.8)$$

gde smo konstantu $A_x = \sqrt{2/L}$ odredili na osnovu uslova normiranja za talasnu funkciju.

Rešenja za funkcije ψ_y i ψ_z dobijamo na sličan način, pa je ukupno rešenje oblika

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z} = \sqrt{\frac{8}{V}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{L}\right), \quad (7.9)$$

dok su moguće vrednosti za energiju

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (7.10)$$

i impuls čestice

$$\vec{p} = \frac{hn_x}{2L} \vec{e}_x + \frac{hn_y}{2L} \vec{e}_y + \frac{hn_z}{2L} \vec{e}_z, \quad (7.11)$$

gde pored broja n_x , i ostali brojevi n_y i n_z , takodje uzimaju vrednosti iz skupa pozitivnih celih brojeva. Iz dobijenog izraza za talasnu funkciju, vidimo da je stanje čestice potpuno određeno skupom kvantnih brojeva n_x, n_y i n_z , ili kvantovanim impulsom čestice \vec{p} oblika (7.11). Takodje, iz izraza za energiju vidimo da većem broju stanja može odgovarati ista vrednost energije, pa su energetske nivoe slobodne čestice degenerisani. Pored toga, razmak izmedju susednih energetskih nivoea je veoma uzak,¹ tako da možemo smatrati da je spektar energije kontinualan i da može uzimati sve vrednosti od 0 do ∞ .

Poslednje zapažanje nam dozvoljava da sa sumiranja neke veličine po kvantnim stanjima predjemo na integraciju po mogućim vrednostima energije čestice. U tom cilju potrebno je odrediti energetsku gustinu stanja, koju možemo dobiti iz formule $\Omega(\varepsilon) = \partial \Gamma(\varepsilon) / \partial \varepsilon$, gde je $\Gamma(\varepsilon)$ ukupan broj kvantnih stanja čija je energija manja ili jednaka nekoj unapred zadatoj vrednosti ε . Traženi broj stanja iznosi

$$\Gamma(\varepsilon) = \sum_{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \leq \frac{8mL^2}{h^2} \varepsilon} 1, \quad (7.12)$$

a pošto brojevi n_x, n_y i n_z mogu uzimati samo pozitivne celobrojne vrednosti, gornju sumu možemo približno dobiti kao $1/8$ zapremine sfere (tj. onog dela koji leži u prvom oktantu) poluprečnika $R = \sqrt{\frac{8mL^2\varepsilon}{h^2}}$, sa centrom u koordinatnom početku koordinatnog sistema, na čije ose nanosimo odgovarajuće vrednosti kvantnih brojeva n_x, n_y i n_z . Na taj način dobijamo

$$\Gamma(\varepsilon) \simeq \frac{1}{8} \left[\frac{4}{3} \left(\frac{8mL^2\varepsilon}{h^2} \right)^{3/2} \pi \right] = \frac{4\pi V}{3h^3} (2m\varepsilon)^{3/2}, \quad (7.13)$$

odakle sledi

$$\Omega(\varepsilon) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}, \quad (7.14)$$

¹Možemo uzeti da je interval izmedju dve susedne vrednosti energije $\Delta\varepsilon \approx h^2/8mL^2$, pa u slučaju elektrona koji se nalazi u kocki ivica dužine $L = 1\text{cm}$ imamo $\Delta\varepsilon \sim 10^{-32}\text{J}$, što je ispod rezolucije mernih instrumenata.

iz čega se može zaključiti da gustina stanja raste sa povećanjem energije čestice. Imajući u vidu da je spektar energije praktično kontinualan, dobijeni rezultat nam dozvoljava, da sumiranje neke veličine $f(\varepsilon_{n_x, n_y, n_z})$ po svim mogućim kvantnim stanjima određenih kvantnim brojevima n_x, n_y i n_z , zamenimo integracijom po celom energetsom prostoru

$$\sum_{n_x, n_y, n_z} f(\varepsilon_{n_x, n_y, n_z}) \rightarrow \int_0^{\infty} \Omega(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (7.15)$$

Ukoliko umesto kvantnih brojeva, stanja indeksiramo impulsima \vec{p} iz skupa (7.11), tada sumiranje neke veličine $f(|\vec{p}|)$ po svim mogućim vrednostima impulsa, možemo zameniti integracijom po celom impulsnom prostoru. Na osnovu veze $\varepsilon(p) = \frac{p^2}{2m}$, iz poslednjeg izraza direktno sledi

$$\sum_{\vec{p}} f(|\vec{p}|) \rightarrow \int_0^{\infty} g(p) f(p) dp = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\infty} f(p) p^2 dp, \quad (7.16)$$

gde veličina $g(p) = \frac{4\pi V}{h^3} p^2$ predstavlja gustinu stanja u impulsnom prostoru, tj. broj kvantnih stanja čiji intenziteti impulsa leže između p i $p + dp$.

7.2 Idealni gas bozona

U ovom odeljku detaljno ćemo proučiti kvantni idealni gas sastavljen od identičnih bozona. Pre toga neophodno je da se bliže upoznamo sa osobinama nekih matematičkih funkcija koje su neophodne za proučavanje ovog kvantnog sistema.

7.2.1 Bose-Einstein-ove funkcije

Funkcije realne promenljive z ($0 \leq z \leq 1$) definisane u vidu integrala

$$G_n^+(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1}}{z^{-1}e^x - 1} dx, \quad (7.17)$$

zovemo Bose-Einstein-ovim funkcijama, gde je $\Gamma(n)$ gama funkcija, a n parametar ($n > 0$ za $0 \leq z < 1$, dok je $n > 1$ za $z = 1$). Za uvedene funkcije važe rekurzivne relacije

$$G_{n-1}^+(z) = z \frac{\partial G_n^+(z)}{\partial z} = \frac{\partial G_n^+(z)}{\partial \ln z}, \quad (7.18)$$

koje se mogu dobiti polazeći od definicionog integrala.²

Za male vrednosti parametra z , funkcije $G_n^+(z)$ možemo izračunati tako što ćemo deo podintegralne funkcije razviti u red po stepenima od z

$$\frac{1}{z^{-1}e^x - 1} = ze^{-x} \frac{1}{1 - ze^{-x}} = ze^{-x} \sum_{k=0}^{\infty} (ze^{-x})^k = \sum_{k=1}^{\infty} (ze^{-x})^k, \quad (7.19)$$

gde smo iskoristili činjenicu da izraz $1/(1 - ze^{-x})$ predstavlja sumu geometrijskog reda, čiji je količnik ze^{-x} . Smenom u (7.17), a potom integracijom dobijenog izraza sledi

$$\begin{aligned} G_n^+(z) &= \frac{1}{\Gamma(n)} \sum_{k=1}^{\infty} z^k \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-kx} dx \\ &= \frac{1}{\Gamma(n)} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^n} \int_0^{\infty} t^{n-1} e^{-t} dt = \frac{1}{\Gamma(n)} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^n} \Gamma(n), \end{aligned} \quad (7.20)$$

tako da je konačno

$$G_n^+(z) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^n} = z + \frac{z^2}{2^n} + \frac{z^3}{3^n} + \dots \quad (7.21)$$

Za $z = 1$ Bose-Einstein-ove funkcije se svode na Riemann-ove funkcije $G_n^+(1) = \zeta(n)$ definisane izrazom

$$\zeta(n) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^n} = 1 + \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} + \dots, \quad (7.22)$$

koje konvergiraju za $n > 1$ i čije najčešće korišćene vrednosti dajemo u Tabeli 7.1.

²Diferenciranjem izraza (7.17), a nakon toga rešavajući dobijeni integral parcijalnom integracijom, nalazimo

$$\begin{aligned} z \frac{\partial G_n^+(z)}{\partial z} &= \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1} z^{-1} e^x}{(z^{-1} e^x - 1)^2} dx = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^{\infty} x^{n-1} d \left(-\frac{1}{z^{-1} e^x - 1} \right) \\ &= -\frac{1}{\Gamma(n)} \frac{x^{n-1}}{z^{-1} e^x - 1} \Big|_0^{\infty} + \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^{\infty} \frac{1}{z^{-1} e^x - 1} d(x^{n-1}) \\ &= \frac{1}{(n-1)\Gamma(n-1)} \int_0^{\infty} \frac{(n-1)x^{n-2}}{z^{-1} e^x - 1} dx = G_{n-1}^+(z). \end{aligned}$$

n	ζ	n	ζ	n	ζ
2	$\pi^2/6 = 1,645$	3	1,202	3/2	2,612
4	$\pi^4/90 = 1,082$	5	1,037	5/2	1,341
6	$\pi^6/945 = 1,017$	7	1,008	7/2	1,127

Tabela 7.1: Riemann-ove funkcije za neke vrednosti celobrojnih i polucelobrojnih argumenata.

7.2.2 Osnovne termodinamičke jednačine

Neka se gas neinteragujućih slobodnih bozona nalazi u zapremini V . U cilju dobijanja jednačina stanja za ovaj sistem podjimo od Kramers-ove relacije (4.33) u koju ćemo uvrstiti izraz (6.28) za veliki termodinamički potencijal

$$PV = -kT \sum_{\vec{p}} \ln \left(1 - e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right)} \right), \quad (7.23)$$

gde smo uzeli u obzir činjenicu da u sistemu slobodnih bozona sa spinom $s = 0$ ulogu kvantnog broja igra impuls čestice³ \vec{p} , kome pripada energija $\varepsilon_{\vec{p}} = p^2/2m$. Na osnovu formule (6.61) ukupan broj čestica u sistemu iznosi

$$N = \sum_{\vec{p}} \langle n_{\vec{p}} \rangle = \sum_{\vec{p}} \frac{1}{e^{\beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right)} - 1}. \quad (7.24)$$

Sada ćemo na osnovu relacije (7.16), sa sumiranja po impulsima preći na integraciju u impulsnom prostoru. Ovde treba primetiti da u slučaju kada $\mu \rightarrow 0$, članovi koji odgovaraju impulsu $\vec{p} = 0$ u svakoj od suma u izrazima (7.23) i (7.24) postižu jako velike vrednosti, a pošto integracija razmatranih članova u impulsnom prostoru u tački $\vec{p} = 0$ ne daje nikakav doprinos, ove članove je neophodno prikazati u vidu odvojenih sabiraka, kako bi prelaz sa sume na integral bio korektan

$$PV = -kT \ln \left(1 - e^{\beta\mu} \right) - \frac{kTV}{h^3} \int_0^\infty \ln \left(1 - e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right)} \right) 4\pi p^2 dp, \quad (7.25)$$

³Pošto kvantni broj spina bozona s pripada skupu celih nenegativnih brojeva, radi jednostavnosti možemo uzeti da je $s = 0$, tako da je stanje čestice potpuno određeno brojevima n_x , n_y i n_z , odnosno kvantovanim impulsom \vec{p} iz odeljka 7.1. Ako uzmemo da je $s \neq 0$ tada je stanje slobodne čestice pored impulsa \vec{p} određeno i vrednošću magnetnog spinskog kvantnog broja m_s (koji za dato s može uzeti $2s + 1$ vrednost) pa bismo pored sumiranja po svim vrednostima impulsa \vec{p} , morali izvršiti i sumiranje po svim vrednostima kvantnog broja m_s . Kao što ćemo videti, sumiranje po ovom kvantnom broju moramo uzeti u obzir kada u pododeljku 7.3.2 budemo razmatrali jednačinu stanja za fermionski sistem, jer kod fermiona s ne može biti jednako nuli.

$$N = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} + \frac{V}{h^3} \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta\left(\frac{p^2}{2m} - \mu\right)} - 1} 4\pi p^2 dp. \quad (7.26)$$

Analizirajmo sada doprinos izdvojenih članova u svakom od izraza. U oblasti visokih temperatura, kada je $\beta\mu(T) \ll 0$ (videti diskusiju na kraju pododeljka 6.4.2), fugacitet $z = e^{\beta\mu}$ uzima veoma male vrednosti $0 \lesssim z \ll 1$, pa u tom slučaju, članovi koji odgovaraju impulsu $\vec{p} = 0$ imaju zanemarljivu vrednost u odnosu na članove koji odgovaraju impulsima $\vec{p} \neq 0$. Kako temperatura opada, z raste, tako da ovi članovi postiču značajne vrednosti koje su uporedive sa članovima izraženih u obliku integrala. U ovoj oblasti, koja odgovara konačnim temperaturama, razmotrimo najpre izraz (7.26). U njemu prvi član odgovara broju čestica u stanju sa nultim impulsom (odnosno energijom $\varepsilon_{\vec{p}=0} = 0$) pa ćemo ga označiti kao

$$N_0 = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} = \frac{1}{z^{-1} - 1}, \quad (7.27)$$

odakle vidimo da na dovoljno niskim temperaturama, kada z postane blisko jedinici, ovaj član postaje jako veliki i ne može se izostaviti. Iz uvedene relacije za N_0 ($0 \leq N_0 \leq N$) možemo odrediti fizički prihvatljive vrednosti koje može uzeti z , za proučavani idealni gas bozona. Rešavajući poslednju jednačinu po z dobijamo

$$z = \frac{N_0}{N_0 + 1}, \quad (7.28)$$

odakle zaključujemo da fugacitet mora biti nenegativna veličina manja od jedinice ($0 \leq z < 1$), a da u slučaju $N_0 \gg 1$, prilazi jedinici $z \rightarrow 1$, preko nižih vrednosti. Ostaje još da analiziramo doprinos prvog člana u izrazu (7.25), kada z uzima vrednosti bliske jedinici $z \lesssim 1$. U ovom slučaju posmatrani član se ponaša na sledeći način: $-kT \ln(1 - z) = kT \ln(1 + N_0) \sim \ln N_0 \leq \ln N$, i može se u termodinamičkom limesu zanemariti u odnosu na drugi član koji je proporcionalan ukupnom broju čestica N . U svakom slučaju, prvi član u (7.25) možemo zanemariti bez obzira na temperaturu sistema, tako da izraze (7.25) i (7.26) posle uvođenja smene $x = \beta p^2/2m$, možemo prepisati u obliku

$$\frac{P}{kT} = -\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{1}{\frac{1}{2}\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^{\frac{1}{2}} \ln(1 - ze^{-x}) dx, \quad (7.29)$$

$$\frac{N - N_0}{V} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \left(\frac{1}{\frac{1}{2}\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}}}{z^{-1}e^x - 1} dx \right). \quad (7.30)$$

Prvi izraz možemo da transformišemo tako što ćemo u integralu koji u njemu figuriše da izvršimo parcijalnu integraciju⁴

$$\frac{P}{kT} = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \left(\frac{1}{\left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}}}{z^{-1}e^x - 1} dx \right). \quad (7.31)$$

Primetimo da izraz u zagradi, na osnovu (7.17) predstavlja Bose-Einstein-ovu funkciju $G_{\frac{5}{2}}^+(z)$, dok u izrazu (7.30) prepoznamo funkciju $G_{\frac{3}{2}}^+(z)$, tako da konačno dobijamo

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{\lambda_T^3} G_{\frac{5}{2}}^+(z), \quad (7.32)$$

$$\frac{N - N_0}{V} = \frac{1}{\lambda_T^3} G_{\frac{3}{2}}^+(z), \quad (7.33)$$

gde je λ_T termalna talasna dužina definisana relacijom (2.88). Dobijene jednačine igraju ključnu ulogu u predstojećoj analizi termodinamičkih osobina proučavanog sistema.

7.2.3 Idealni gas bozona na visokim temperaturama

Da bismo našli termičku jednačinu stanja (tj. odredili vezu između veličina P , V i T) potrebno je da iz formula (7.32) i (7.33) eliminišemo fugacitet z . To možemo da učinimo tako što ćemo jednačinu (7.33) da rešimo po z , a potom dobijeni izraz uvrstimo u (7.32). Ovu transformaciju eksplicitno je moguće sprovesti jedino na dovoljno visokim temperaturama ($z \ll 1$), kada se član N_0 (koji je funkcija od z) može zanemariti u odnosu na N , tako da (7.33) postaje

$$\frac{N}{V} \lambda_T^3 = G_{\frac{3}{2}}^+(z) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^{3/2}} = z + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} + \dots, \quad (7.34)$$

⁴Pomenuti integral rešavamo na sledeći način

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} \ln(1 - ze^{-x}) dx &= \int_0^{\infty} \ln(1 - ze^{-x}) d\left(\frac{1}{3} x^{\frac{3}{2}}\right) \\ &= \frac{2}{3} x^{\frac{3}{2}} \ln(1 - ze^{-x}) \Big|_0^{\infty} - \frac{1}{3} \int_0^{\infty} x^{\frac{3}{2}} d(\ln(1 - ze^{-x})). \end{aligned}$$

Prvi član na desnoj strani jednak je nuli, a drugi posle diferenciranja po x konačno daje

$$\int_0^{\infty} x^{\frac{1}{2}} \ln(1 - ze^{-x}) dx = -\frac{1}{3} \int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}}}{z^{-1}e^x - 1} dx.$$

gde primećujemo da na ovim temperaturama, član na levoj strani, na osnovu formule (5.4), predstavlja malu veličinu. Pod ovim uslovom, dobijenu jednačinu možemo rešiti tako što ćemo z izraziti u vidu reda po novoj promenljivoj $\frac{N}{V}\lambda_T^3$ (tj. primeniti razvoj u red inverzne funkcije)

$$z = \sum_{\ell=1}^{\infty} a_{\ell} \left(\frac{N}{V} \lambda_T^3 \right)^{\ell} = a_1 \left(\frac{N}{V} \lambda_T^3 \right) + a_2 \left(\frac{N}{V} \lambda_T^3 \right)^2 + \dots \quad , \quad (7.35)$$

gde prva tri koeficijenta u ovom razvoju iznose⁵

$$a_1 = 1, \quad a_2 = -\frac{1}{2^{3/2}}, \quad a_3 = \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right). \quad (7.36)$$

Ako sada izraz (7.35) uvrstimo u formulu (7.32) sledi

$$\frac{P}{kT} \lambda_T^3 = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{z^k}{k^{5/2}} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^{5/2}} \left(\sum_{\ell=1}^{\infty} a_{\ell} \left(\frac{N}{V} \lambda_T^3 \right)^{\ell} \right)^k. \quad (7.37)$$

Razvijanjem desne strane dobijamo red po stepenima od $\frac{N}{V}\lambda_T^3$. Prikazujući prva tri člana u razvoju imamo

$$\begin{aligned} \frac{P}{kT} \lambda_T^3 = & a_1 \left(\frac{N}{V} \lambda_T^3 \right) + \left(\frac{a_1^2}{2^{5/2}} + a_2 \right) \left(\frac{N}{V} \lambda_T^3 \right)^2 \\ & + \left(\frac{a_1^3}{3^{5/2}} + 2 \frac{a_1 a_2}{2^{5/2}} + a_3 \right) \left(\frac{N}{V} \lambda_T^3 \right)^3 + \dots, \end{aligned} \quad (7.38)$$

odnosno

$$PV = NkT \left[1 - \frac{1}{4\sqrt{2}} \left(\frac{N}{V} \lambda_T^3 \right) - \left(\frac{2}{9\sqrt{3}} - \frac{1}{8} \right) \left(\frac{N}{V} \lambda_T^3 \right)^2 - \dots \right]. \quad (7.39)$$

⁵U opštem slučaju ako su poznati koeficijenti A_k u razvoju $x = \sum_{k=1}^{\infty} A_k z^k$, tada koeficijente a_{ℓ} u razvoju inverzne funkcije $z = \sum_{\ell=1}^{\infty} a_{\ell} x^{\ell}$, možemo izračunati tako što ćemo drugi red uvrstiti u prvi: $x = \sum_{k=1}^{\infty} A_k \left(\sum_{\ell=1}^{\infty} a_{\ell} x^{\ell} \right)^k$ a potom, nakon sredjivanja desne strane po rastućim stepenima promenljive x , izjednačiti izraze uz odgovarajuće stepene sa obe strane jednakosti. Ovde navodimo vrednosti za prva tri koeficijenta

$$a_1 = \frac{1}{A_1}, \quad a_2 = -\frac{A_2}{A_1^3}, \quad a_3 = 2 \frac{A_2^2}{A_1^5} - \frac{A_3}{A_1^4}.$$

Iz dobijene jednačine stanja vidimo da se na veoma visokim temperaturama ($T \rightarrow \infty$, $\lambda_T \rightarrow 0$) jednačina stanja svodi na klasičnu jednačinu (2.90). Pri tom možemo da primetimo, da korekcije koje potiču usled kvantnih efekata zavise od odnosa termalne talasne dužine λ_T prema srednjem rastojanju između čestica $(V/N)^{1/3}$ i imaju negativan predznak, što znači da kvantna jednačina stanja daje nešto manju vrednost za pritisak nego klasična jednačina. Ovo se može obrazložiti time, da i pored toga što u sistemu nema interakcija, kao da postoji neka vrsta uzajamnog privlačenja između bozona (koja je čisto kvantne prirode, i izvire iz simetričnog oblika vektora stanja bozonskog sistema) koja smanjuje intenzitet udara čestica o zidove suda, što dovodi do smanjenja pritiska.

Zapazimo da iz formule (7.32) i Kramers-ove relacije $\Omega = -PV$ možemo veliki termodinamički potencijal da predstavimo u obliku

$$\Omega = -\frac{kTV}{\lambda_T^3} G_{\frac{5}{2}}^+(z), \quad (7.40)$$

odakle, na osnovu formule (4.53), sledi

$$U = \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \beta \Omega \right)_{z,V} = -V G_{\frac{5}{2}}^+(z) \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{\lambda_T^3} \right) = \frac{3}{2} kT \frac{V}{\lambda_T^3} G_{\frac{5}{2}}^+(z). \quad (7.41)$$

Imajući u vidu (7.32), u delu izraza na desnoj strani prepoznamo pritisak sistema, tako da kalorička jednačina stanja ima formu

$$U = \frac{3}{2} PV. \quad (7.42)$$

Iz dobijene formule možemo primetiti da unutrašnja energija ima isti oblik zavisnosti od pritiska i zapremine kao klasična formula, koji sledi iz izraza (2.85) i (2.90).

Da bi unutrašnju energiju izrazili u funkciji temperature, dobijenu kaloričku jednačinu ćemo kombinovati sa termičkom jednačinom (7.39), odakle sledi

$$U = \frac{3}{2} NkT \left[1 - \frac{1}{4\sqrt{2}} \left(\frac{N}{V} \lambda_T^3 \right) - \left(\frac{2}{9\sqrt{3}} - \frac{1}{8} \right) \left(\frac{N}{V} \lambda_T^3 \right)^2 - \dots \right]. \quad (7.43)$$

Ovde primećujemo da je unutrašnja energija idealnog gasa bozona manja nego u klasičnom slučaju (uporediti sa formulom (2.85)). Napomenimo da dobijena formula važi na visokim temperaturama (jer termička jednačina koju smo koristili pri njenom izvodjenju važi u toj oblasti), za razliku od formule (7.42) za koju to ograničenje ne važi.

Pažljivim diferenciranjem poslednjeg izraza po temperaturi, dobijamo izraz za toplotni kapacitet

$$C_V = \frac{3}{2}Nk \left[1 + \frac{1}{8\sqrt{2}} \left(\frac{N}{V} \lambda_T^3 \right) + \left(\frac{4}{9\sqrt{3}} - \frac{1}{4} \right) \left(\frac{N}{V} \lambda_T^3 \right)^2 + \dots \right]. \quad (7.44)$$

Očigledno je da u klasičnom limitu $\lambda_T \rightarrow 0$, toplotni kapacitet prelazi u svoju klasičnu vrednost $C_V = \frac{3}{2}Nk$. Na nešto nižim temperaturama (ali dovoljno visokim da bi analizirana formula još uvek važila) korekcije usled kvantnih efekata utiču na povećanje toplotnog kapaciteta. Pošto po trećem zakonu termodinamike $C_V \rightarrow 0$, kada $T \rightarrow 0$, zaključujemo da je $C_V(T)$ nemonotona funkcija i da za neku konačnu vrednost temperature prolazi kroz maksimalnu vrednost.

7.2.4 Bose-Einstein-ova kondenzacija

U analizi ponašanja idealnog gasa bozona na nižim temperaturama ($z \lesssim 1$) moramo uzeti u obzir član N_0 u formuli (7.33) koji smo na visokim temperaturama mogli da zanemarimo. Pošto N_0 označava broj bozona u stanju sa impulsom $\vec{p} = 0$, tada će broj bozona koji se nalaze u stanjima sa impulsima $\vec{p} \neq 0$, biti

$$N' = N - N_0, \quad (7.45)$$

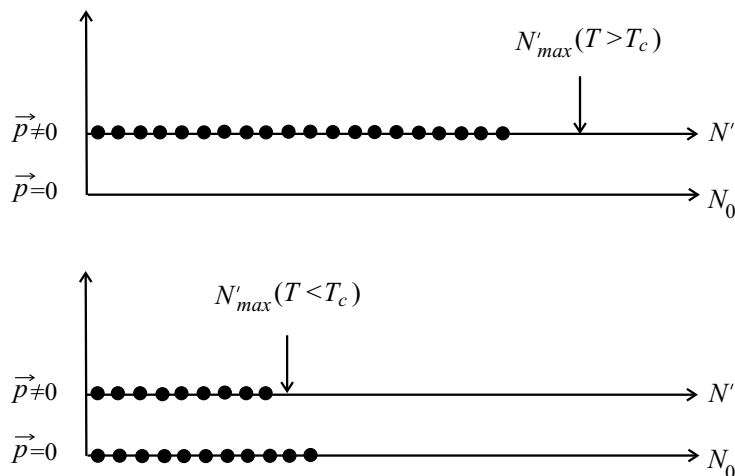
gde je N ukupan broj čestica. Sada jednačinu (7.33) možemo predstaviti u formi

$$N' = \frac{V}{\lambda_T^3} G_{\frac{3}{2}}^+(z), \quad (7.46)$$

odakle vidimo da N' zavisi od z , koje može uzeti vrednosti između 0 i 1. U ovom intervalu $G_{\frac{3}{2}}^+(z)$ je monotono rastuća funkcija (videti formulu (7.21)), tako da isti zaključak važi i za funkciju $N'(z)$. U tački $z = 1$ funkcija $G_{\frac{3}{2}}^+(z)$ dostiže maksimalnu vrednost $G_{\frac{3}{2}}^+(1) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$, što znači da maksimalan broj bozona koji mogu biti u ekscitovanim stanjima iznosi

$$N'_{max} = N'(z = 1) = \frac{V}{\lambda_T^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right). \quad (7.47)$$

Razmotrimo sada uticaj temperature na razmeštaj čestica po kvantnim stanjima. Iz poslednjeg izraza vidimo da je $N'_{max}(T)$ monotono rastuća funkcija temperature, tako da će na temperaturama koje su iznad neke kritične vrednosti $T > T_c$ biti $N'_{max}(T) > N$, gde je N ukupan broj čestica u sistemu. Vrednosti za z koje odgovaraju ovom temperaturnom regionu



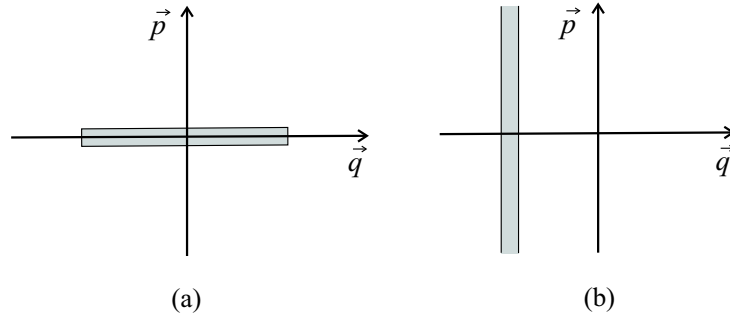
Slika 7.1: Distribucija bozona po kvantnim stanjima u funkciji veličine $N'_{max}(T)$. Gornji crtež prikazuje situaciju iznad T_c , kada ima dovoljno mesta da sve čestice budu smeštene u stanja sa impulsima $\vec{p} \neq 0$, dok na temperaturama ispod T_c (donji crtež) samo deo čestica može biti u ekscitovanim stanjima, a ostatak se mora smestiti na osnovni nivo $\vec{p} = 0$.

nalazimo rešavanjem jednačine (7.46) odakle, zbog monotonog ponašanja funkcije $G_{\frac{3}{2}}^+(z)$ i odnosa $N' \leq N < N'_{max}$, sledi da za $T > T_c$ fugacitet $z(T)$ mora biti strogo manji od jedinice. Dalje, na osnovu formule (7.27) sledi da je za $z < 1$ broj čestica N_0 konačan pa se u poredjenju sa ukupnim brojem čestica $N \gg 1$ može zanemariti $N' = N - N_0 \approx N$, odakle zaključujemo da se u ovoj temperaturnoj oblasti praktično svi bozoni nalaze u ekscitovanim stanjima sa impulsima $\vec{p} \neq 0$ (Slika 7.1).

Postavlja se pitanje šta će se desiti ako temperaturu snizimo ispod kritične vrednosti $T < T_c$ tako da maksimalan broj čestica koje se mogu smestiti u stanja sa impulsima $\vec{p} \neq 0$, postane manji od ukupnog broja čestica u sistemu, tj. $N'_{max}(T) < N$. Tada će samo deo bozona biti u stanjima $\vec{p} \neq 0$, a preostali bozoni će se nužno smestiti u osnovno stanje $\vec{p} = 0$ (koje može da primi neograničen broj bozona). Dakle, od ukupnog broja bozona $N = N' + N_0$ samo deo $N' = N'_{max}$ će biti u ekscitovanim stanjima, dok će se ostatak

$$N_0 = N - N'_{max} = N - \frac{V}{\lambda_T^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right), \quad (7.48)$$

smestiti na osnovni nivo. Ako vrednost za N_0 uvrstimo u (7.28) možemo za region $T < T_c$ da odredimo tačnu vrednost fugaciteta kao funkciju tem-



Slika 7.2: Osenčena oblast predstavlja deo faznog prostora koji obuhvata sva moguća mikrostanja kondenzovanih čestica u slučaju: (a) Bose-Einstein-ove kondenzacije koja se odigrava u impulsnom prostoru (b) uobičajene prostorne kondenzacije, koja se javlja pri prelasku sistema iz gasovite u tečnu fazu.

perature

$$z = 1 - \frac{1}{N \left[1 - \frac{V}{N} \frac{1}{\lambda_T^3} \zeta \left(\frac{3}{2} \right) \right] + 1}, \quad (7.49)$$

odakle vidimo da za $N \gg 1$ dobijamo $z = 1$, tako da u ovoj oblasti z praktično ima konstantnu vrednost.

Pojava akumuliranja čestica bozona na osnovni nivo poznata je kao *Bose-Einstein-ova kondenzacija*. Uslov za ovu pojavu je $N'_{max}(T) < N$, odnosno

$$\frac{V}{\lambda_T^3} \zeta \left(\frac{3}{2} \right) < N. \quad (7.50)$$

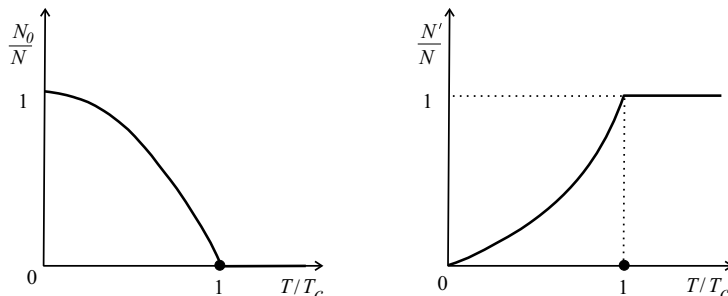
Ako broj čestica N i zapreminu V posmatramo kao konstantne veličine, navedeni uslov možemo izraziti u vidu

$$T < \frac{h^2}{2\pi m k} \left(\frac{N}{V} \frac{1}{\zeta \left(\frac{3}{2} \right)} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (7.51)$$

Oдавde zaključujemo da će do fenomena Bose-Einstein-ove kondenzacije doći kada temperatura padne ispod kritične vrednosti

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi m k} \left(\frac{N}{V} \frac{1}{\zeta \left(\frac{3}{2} \right)} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (7.52)$$

koja se naziva temperatura kondenzacije ili temperatura degeneracije, za koju vidimo da zavisi od mase čestica m i njihove gustine $\frac{N}{V}$. Za sam idealni gas bozona ispod ove temperature kažemo da je degenerisan. Dakle, na



Slika 7.3: Zavisnost brojeva N_0/N i N'/N u funkciji redukovane temperature T/T_c . Na $T = 0$ sve čestice su u osnovnom stanju. Sa porastom temperature njihov broj opada i čestice se sele na više nivoa, da bi na kritičnoj temperaturi (i iznad nje) osnovni nivo bio potpuno prazan, a sve čestice prešle u ekscitovana stanja.

temperaturama ispod kritične vrednosti $T < T_c$, u sistemu će postojati dve “faze”: *normalna* koju čini $N' = N'_{max}$ bozona koji se nalaze u ekscitovanim stanjima i *kondenzovana* koju čini $N_0 = N - N'_{max}$ bozona koji se nalaze u osnovnom stanju. U prostornom smislu obe faze su pomešane, tj. ne postoji deo prostora u kome bi se grupisali bozoni sa impulsom $\vec{p} = 0$ i deo prostora u kome bi se grupisali bozoni sa impulsom $\vec{p} \neq 0$. Drugim rečima, sistem je homogen po celoj svojoj zapremini jer se pomenuta kondenzacija događa u impulsnom, a ne u koordinatnom prostoru i ne treba je mešati sa kondenzacijom koja nastaje pri faznom prelazu iz gasovite u tečnu fazu sistema tečnost-gas (Slika 7.2).

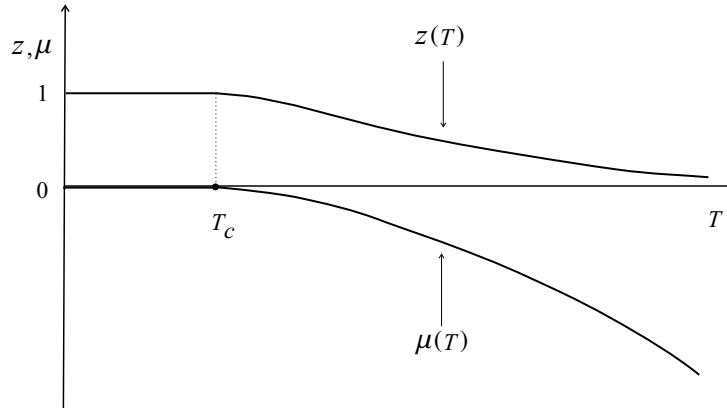
Odredimo sada udeo broja bozona N_0/N koji su u osnovnom stanju i udeo bozona N'/N , koji su u ekscitovanim stanjima, u odnosu na ukupan broj čestica N . Na temperaturama koje su ispod kritične $T < T_c$, važi $N' = N'_{max} = \frac{V}{\lambda_T^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$, pa ako odavde uz pomoć formule (7.52) eliminišemo zapreminu dobijamo

$$\frac{N'}{N} = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}, \quad (7.53)$$

a kako je $N_0 = N - N'$, sledi

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (7.54)$$

Dobijene veličine u funkciji od temperature prikazane su na Slici 7.3. Vidi-mo da sa snižavanjem temperature raste broj kondenzovanih bozona i da su na $T = 0$ praktično svi bozoni kondenzovani. S druge strane, u oblasti $T > T_c$ svi bozoni su u ekscitovanim stanjima, a osnovni nivo je prazan.



Slika 7.4: Zavisnost fugaciteta z i hemijskog potencijala μ idealnog gasa bozona, od temperature. U oblasti $T \leq T_c$, obe funkcije su konstantne $z = 1$, $\mu = 0$, a na temperaturama iznad T_c monotono opadaju i to tako da $z(T)$ leži u intervalu $0 < z < 1$, dok je hemijski potencijal negativan $\mu(T) < 0$.

Ispitajmo još ponašanje veličine z u funkciji od temperature (Slika 7.4). Iz formule (7.49) znamo da je u intervalu $0 \leq T \leq T_c$ fugacitet z praktično jednak jedinici. Na temperaturama $T > T_c$ je $N' \approx N$ pa iz jednačine (7.46) sledi

$$G_{\frac{3}{2}}^+(z) = \frac{N}{V} \lambda_T^3 = \frac{N h^3}{V (2\pi m k)^{3/2}} \frac{1}{T^{3/2}}. \quad (7.55)$$

Odavde vidimo da kada T raste, $G_{\frac{3}{2}}^+(z)$ opada. Pošto je $G_{\frac{3}{2}}^+(z)$ monotona funkcija, zaključujemo da i z mora da opada sa porastom temperature ($dz/dT < 0$). U graničnom slučaju visokih temperatura ($\lambda_T \rightarrow 0$) imamo $G_{\frac{3}{2}}^+(z) \ll 1$, pa s obzirom na formulu (7.21) u ovoj oblasti važi $G_{\frac{3}{2}}^+(z) \simeq z$, što u kombinaciji sa poslednjim izrazom, daje asimptotsku formu za fugacitet

$$z = \frac{N}{V} \lambda_T^3 \sim T^{-3/2}. \quad (7.56)$$

Primetimo da se uslov $z \ll 1$ poklapa sa kriterijumom $\lambda_T^3 \ll \frac{V}{N}$ koji određuje prelaz sa kvantnog na klasičan opis sistema.

Na osnovu ustanovljenog ponašanja funkcije $z(T)$ možemo odrediti i ponašanje hemijskog potencijala $\mu(T)$ u funkciji temperature. Pošto u intervalu $0 \leq T \leq T_c$ fugacitet ima vrednost $z = e^{\beta\mu} = 1$, sledi $\mu = 0$. Da bismo odredili ponašanje hemijskog potencijala na temperaturama $T > T_c$ izrazimo μ u funkciji od z : $\mu = kT \ln z$. Diferenciranjem ovog izraza po T ,

dobijamo

$$\frac{d\mu}{dT} = k \ln z + \frac{kT}{z} \frac{dz}{dT}. \quad (7.57)$$

Kako su oba člana s desne strane negativna (prvi jer je $z < 1$, a drugi zato što je z monotono opadajuća funkcija od T) biće $d\mu/dT < 0$, pa zaključujemo da je $\mu(T)$ negativna monotono opadajuća funkcija temperature. Na veoma visokim temperaturama μ se, imajući u vidu asimptotsku formu za z , ponaša na sledeći način

$$\mu = kT \ln z \simeq kT \ln \left(\frac{N}{V} \lambda_T^3 \right) \sim -T \ln T, \quad (7.58)$$

odakle primećujemo da na visokim temperaturama hemijski potencijal uzima jako velike negativne vrednosti i to tako da važi $\beta\mu(T) \rightarrow -\infty$, kao što smo zaključili u pododeljku 6.4.2.

7.2.5 Idealni gas bozona na niskim temperaturama

Diskutujemo najpre termičku jednačina stanja. U oblasti $0 \leq T \leq T_c$ pošto je $z = 1$, iz jednačine (7.32) možemo odrediti zavisnost pritiska od temperature

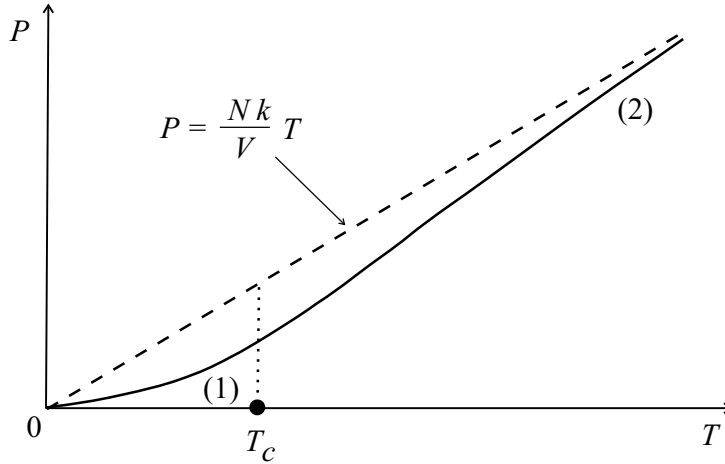
$$P = k \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \zeta \left(\frac{5}{2} \right) T^{\frac{5}{2}}, \quad (7.59)$$

odakle vidimo da u ovoj temperaturskoj oblasti pritisak ne zavisi od zapremine, što znači da kompresibilnost sistema divergira $K_T \rightarrow \infty$. Ako pritisak izrazimo u funkciji redukovane temperature T/T_c , dobijamo

$$P(T) = \frac{\zeta \left(\frac{5}{2} \right)}{\zeta \left(\frac{3}{2} \right)} \frac{NkT_c}{V} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{5}{2}} = 0,5134 \frac{NkT_c}{V} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{5}{2}} < \frac{NkT}{V}. \quad (7.60)$$

Na temperaturama ispod kritične vrednosti T_c , pritisak koji daje kvantna jednačina stanja, manji je od onog koji dobijamo na osnovu klasične jednačine. Za $T = T_c$ pritisak je skoro dva puta manji u odnosu na klasičan slučaj. Ovo se može obrazložiti time, da pored smanjenja pritiska usled efektivnog privlačenja bozona koje proističe iz simetričnog oblika vektora stanja i koje je karakteristično na svim temperaturama, na niskim temperaturama usled postojanja Bose-Einstein-ove kondenzacije sve veći broj bozona se nalazi u stanju sa impulsom $\vec{p} = 0$, čime se broj udara o zidove suda dodatno smanjuje, pa samim tim i pritisak.

U oblasti $T > T_c$ jednačina (7.59) više ne važi jer je sad $z < 1$, i za ovu oblast jednačinu stanja možemo dobiti eliminacijom veličine z iz izraza



Slika 7.5: Jednačina stanja idealnog gasa bozona u (P, T) dijagramu. Puna kriva odgovara kvantnoj jednačini stanja (7.62) koja se na niskim temperaturama (oblast (1) na slici), može predstaviti u eksplicitnom obliku (7.59), dok na visokim temperaturama (oblast (2) na slici) ima oblik (7.39). Isprekidana linija označena strelicom, prikazuje klasičnu jednačinu stanja, u koju prelazi kvantna jednačina u limesu $T \rightarrow \infty$.

(7.32) i (7.33). Pošto je u ovoj oblasti $N_0 \approx 0$, jednačinu (7.33) možemo napisati u obliku

$$G_{\frac{3}{2}}^+(z) = \frac{N}{V} \lambda_T^3. \quad (7.61)$$

Medjutim, u oblasti konačnih temperatura izraz na desnoj strani ne predstavlja malu veličinu, tako da ne možemo koristiti inverzan razvoj tipa (7.35) kako bismo z eksplicitno izrazili u funkciji veličine $\frac{N}{V} \lambda_T^3$ i potom ga eliminisali iz izraza (7.32). U ovoj situaciji preostaje nam da jednačinu (7.61) najpre numerički rešimo po z , a zatim tako dobijeno rešenje uvrstimo u jednačinu (7.32), koja se uz pomoć (7.61), može napisati u implicitnom obliku

$$P = \frac{NkT}{V} \left(\frac{G_{\frac{5}{2}}^+(z)}{G_{\frac{3}{2}}^+(z)} \right), \quad (7.62)$$

koji podseća na klasičnu jednačinu stanja. Na veoma visokim temperaturama poslednja jednačina dobija oblik (7.39). Sada posedujemo sve elemente da u (P, T) dijagramu damo grafički prikaz jednačine stanja duž cele temperaturske skale (Slika 7.5).

Razmotrimo sada unutrašnju energiju i toplotni kapacitet kao funkcije

temperature. Kombinacijom (7.42) i (7.62) dobijamo implicitnu formulu

$$U = \frac{3}{2} NkT \left(\frac{G_{5/2}^+(z)}{G_{3/2}^+(z)} \right), \quad (7.63)$$

koja važi na svim temperaturama, odakle možemo zaključiti da se unutrašnja energija, kao funkcija od T , ponaša na isti način kao i pritisak. Uvrštavajući (7.59) u (7.42) možemo odrediti eksplicitan izraz

$$U = \frac{3}{2} kV \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \zeta \left(\frac{5}{2} \right) T^{\frac{5}{2}}, \quad (7.64)$$

za unutrašnju energiju kao funkciju od T u oblasti $T \leq T_c$.

Implicitnu formulu za toplotni kapacitet (koja važi za proizvoljno T) nalazimo polazeći od izraza za unutrašnju energiju⁶

$$C_V = Nk \left(\frac{15}{4} \frac{G_{5/2}^+(z)}{G_{3/2}^+(z)} - \frac{9}{4} \frac{G_{3/2}^+(z)}{G_{1/2}^+(z)} \right). \quad (7.65)$$

⁶Diferenciranjem (7.63) po T (uz konstantno V i N) sledi

$$C_V = \frac{3}{2} Nk \left(\frac{G_{5/2}^+(z)}{G_{3/2}^+(z)} + T \frac{\frac{\partial G_{5/2}^+(z)}{\partial T} G_{3/2}^+(z) - G_{5/2}^+(z) \frac{\partial G_{3/2}^+(z)}{\partial T}}{\left(G_{3/2}^+(z) \right)^2} \right).$$

Ako sa parcijalnog diferenciranja Bose-Einstein-ovih funkcija po T predjemo na diferenciranje po z , i uz to se poslužimo rekurzivnom relacijom (7.18) dobijamo

$$C_V = \frac{3}{2} Nk \left(\frac{G_{5/2}^+(z)}{G_{3/2}^+(z)} + \frac{T}{z} \frac{\partial z}{\partial T} \left(1 - \frac{G_{5/2}^+(z) G_{1/2}^+(z)}{\left(G_{3/2}^+(z) \right)^2} \right) \right).$$

U cilju eliminacije izvoda $\partial z / \partial T$, diferencirajmo (7.61) po fugacitetu

$$\frac{\partial G_{3/2}^+(z)}{\partial z} = \frac{N}{V} \frac{\partial \lambda_T^3}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{3}{2T} \left(\frac{N}{V} \lambda_T^3 \right) \frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{3G_{3/2}^+(z)}{2T} \frac{\partial T}{\partial z}$$

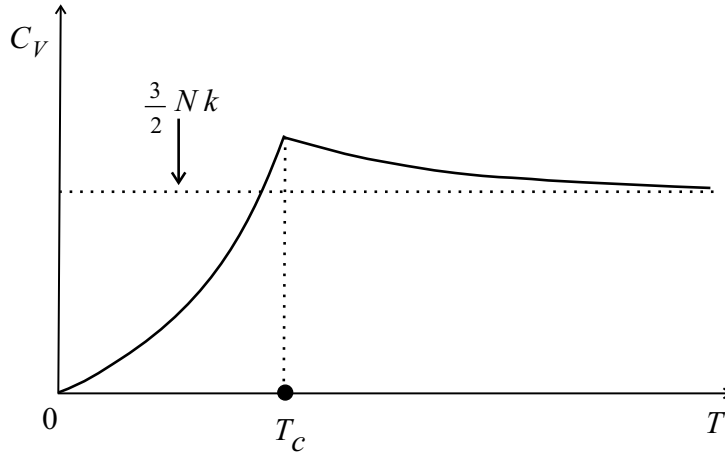
i iskoristimo činjenicu, da na osnovu rekurzivne relacije (7.18), važi

$$\frac{\partial G_{3/2}^+(z)}{\partial z} = \frac{1}{z} G_{1/2}^+(z),$$

pa je

$$\frac{T}{z} \frac{\partial z}{\partial T} = -\frac{3}{2} \frac{G_{3/2}^+(z)}{G_{1/2}^+(z)},$$

što smenom u poslednji izraz za C_V , konačno daje (7.65).



Slika 7.6: Grafički prikaz zavisnosti toplotnog kapaciteta C_V idealnog gasa bozona od temperature.

U oblasti $T \leq T_c$, toplotni kapacitet možemo izraziti u eksplicitnoj formi, diferenciranjem izraza (7.64) po temperaturi

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{15}{4} kV \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \zeta \left(\frac{5}{2} \right) T^{\frac{3}{2}} = \frac{15}{4} \frac{\zeta \left(\frac{5}{2} \right)}{\zeta \left(\frac{3}{2} \right)} Nk \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \\ &= 1,9252 Nk \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}}, \end{aligned} \quad (7.66)$$

odakle vidimo da se na niskim temperaturama toplotni kapacitet ponaša po zakonu $C_V \sim T^{3/2}$, i da u skladu sa trećim zakonom termodinamike $C_V \rightarrow 0$, kada $T \rightarrow 0$ (Slika 7.6). Na kritičnoj temperaturi $T = T_c$ toplotni kapacitet, ima veću vrednost nego što daje klasična formula $C_V = 1,9252 Nk > \frac{3}{2} Nk$. Detaljna analiza opšte formule (7.65) pokazuje da je $C_V(T)$ neprekidna funkcija, koja u tački $T = T_c$ ima maksimum, dok izvod $\partial C_V / \partial T$ u istoj tački trpi skok. Pored toga, u oblasti $T > T_c$ toplotni kapacitet je monotono opadajuća funkcija, koja na jako visokim temperaturama prilazi klasičnoj vrednosti $\frac{3}{2} Nk$ u skladu sa formulom (7.44).

Našu diskusiju ponašanja idealnog gasa bozona završićemo analizom entropije u oblasti $T \leq T_c$. Stavljajući $z = 1$ u formulu (7.40) nalazimo veliki termodinamički potencijal

$$\Omega = -\frac{kTV}{\lambda_T^3} \zeta \left(\frac{5}{2} \right), \quad (7.67)$$

odakle vidimo da Ω ne zavisi od μ (hemijski potencijal u ovoj oblasti je jednak nuli) već samo od T i V . Sada jednostavno, na osnovu formule

(4.32), nalazimo entropiju

$$S = \frac{5}{2} k \frac{V}{\lambda_T^3} \zeta\left(\frac{5}{2}\right). \quad (7.68)$$

Iz dobijene formule vidimo da se na niskim temperaturama entropija ponaša po zakonu $S \sim T^{3/2}$, tako da u skladu sa trećim zakonom termodinamike $S \rightarrow 0$, kada $T \rightarrow 0$. S obzirom na relaciju (7.47) entropiju možemo predstaviti u funkciji broja bozona N' , koji se nalaze u ekscitovanim stanjima

$$S = \frac{5}{2} k \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} N'. \quad (7.69)$$

Odavde primećujemo da je na temperaturama ispod T_c entropija proporcionalna broju bozona koji se nalaze u ekscitovanim stanjima sa impulsima $\vec{p} \neq 0$, dok bozoni sa impulsom $\vec{p} = 0$ ne daju nikakav doprinos entropiji. Na $T = 0$ svi bozoni se nalaze u stanju sa impulsom $\vec{p} = 0$ čime prestaje svako kretanje, tako da sistem postaje potpuno uredjen i njegova entropija postaje jednaka nuli.

7.3 Idealni gas fermiona

Pre nego što predjemo na proučavanje kvantnog idealnog gasa sastavljenog od identičnih fermiona daćemo kraći pregled osobina matematičkih funkcija koje će biti neophodne za teorijsko razmatranje ovog sistema.

7.3.1 Fermi-Dirac-ove funkcije

U jednačinama koje opisuju gas identičnih fermiona pojavljuju se funkcije realne promenljive z ($0 \leq z < \infty$), definisane izrazom

$$G_n^-(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{z^{-1}e^x + 1} dx, \quad (7.70)$$

i zovu se Fermi-Dirac-ove funkcije. Ovde je kao i ranije $\Gamma(n)$ gama funkcija, a $n > 0$ parametar. Primetimo da se uvedene funkcije razlikuju od funkcija $G_n^+(z)$ samo po znaku jedinice u imeniocu integrala, a lako se da proveriti da i za njih važe rekursivne relacije istog oblika

$$G_{n-1}^-(z) = z \frac{\partial G_n^-(z)}{\partial z} = \frac{\partial G_n^-(z)}{\partial \ln z}. \quad (7.71)$$

Za male vrednosti z , deo podintegralne funkcije možemo razviti u red na sledeći način

$$\begin{aligned} \frac{1}{z^{-1}e^x + 1} &= ze^{-x} \frac{1}{1 - (-ze^{-x})} = ze^{-x} \sum_{k=0}^{\infty} (-ze^{-x})^k \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} (ze^{-x})^k. \end{aligned} \quad (7.72)$$

Zamenom ovog izraza u (7.70), sledi

$$G_n^-(z) = \frac{1}{\Gamma(n)} \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} z^k \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-kx} dx, \quad (7.73)$$

odakle nakon izvršene integracije dobijamo

$$G_n^-(z) = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \frac{z^k}{k^n} = z - \frac{z^2}{2^n} + \frac{z^3}{3^n} - \dots. \quad (7.74)$$

U tački $z = 1$ Fermi-Dirac-ove funkcije možemo povezati sa Riemann-ovim funkcijama, dodavanjem i oduzimanjem dvostruke sume po parnim indeksima

$$\begin{aligned} G_n^-(1) &= \left(\sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \frac{1}{k^n} + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k)^n} \right) - 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k)^n} \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^n} - \frac{2}{2^n} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^n} = \left(1 - \frac{1}{2^{n-1}} \right) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^n}, \end{aligned} \quad (7.75)$$

odnosno

$$G_n^-(1) = \left(1 - \frac{1}{2^{n-1}} \right) \zeta(n). \quad (7.76)$$

Da bi proučili ponašanje funkcije $G_n^-(z)$ u oblasti velikih vrednosti parametra z , transformisaćemo (7.70) na sledeći način

$$\begin{aligned} \Gamma(n)G_n^-(z) &= \int_0^{\infty} \frac{x^{n-1}}{e^{x-\ln z} + 1} dx \\ &= \int_0^{\ln z} x^{n-1} \left(1 - \frac{1}{e^{\ln z - x} + 1} \right) dx + \int_{\ln z}^{\infty} \frac{x^{n-1}}{e^{x-\ln z} + 1} dx \\ &= \frac{(\ln z)^n}{n} - \int_0^{\ln z} \frac{x^{n-1}}{e^{\ln z - x} + 1} dx + \int_{\ln z}^{\infty} \frac{x^{n-1}}{e^{x-\ln z} + 1} dx, \end{aligned} \quad (7.77)$$

pa ako u prvi integral uvedemo smenu $t = \ln z - x$, a u drugi $t = x - \ln z$, sledi

$$\Gamma(n)G_n^-(z) = \frac{(\ln z)^n}{n} - \int_0^{\ln z} \frac{(\ln z - t)^{n-1}}{e^t + 1} dt + \int_0^{\infty} \frac{(\ln z + t)^{n-1}}{e^t + 1} dt. \quad (7.78)$$

U prvom integralu podintegralna funkcija ima značajne vrednosti samo za malo t dok za veće vrednosti (a posebno u oblasti $t \approx \ln z \gg 1$) brzo pada ka nuli, tako da gornju granicu možemo zameniti beskonačnom vrednošću, a potom oba integrala napisati zajedno

$$\Gamma(n)G_n^-(z) = \frac{(\ln z)^n}{n} + (\ln z)^{n-1} \int_0^{\infty} \frac{(1 + t/\ln z)^{n-1} - (1 - t/\ln z)^{n-1}}{e^t + 1} dt. \quad (7.79)$$

Izraz u brojiocu podintegralne funkcije možemo da razvijemo u binomni red⁷

$$\left(1 + \frac{t}{\ln z}\right)^{n-1} - \left(1 - \frac{t}{\ln z}\right)^{n-1} = \sum_{k=0}^{\infty} \binom{n-1}{k} \left[\left(\frac{t}{\ln z}\right)^k - \left(-\frac{t}{\ln z}\right)^k \right], \quad (7.80)$$

odakle vidimo da se članovi sa parnim indeksima $k = 2\ell$ ($\ell = 0, 1, 2, \dots$) poništavaju, tako da ostaju samo članovi sa neparnim indeksima $k = 2\ell + 1$

$$\left(1 + \frac{t}{\ln z}\right)^{n-1} - \left(1 - \frac{t}{\ln z}\right)^{n-1} = 2 \sum_{\ell=0}^{\infty} \binom{n-1}{2\ell+1} \left(\frac{t}{\ln z}\right)^{2\ell+1}. \quad (7.81)$$

Uvrštavanjem nadjenog izraza u (7.79) nalazimo

$$G_n^-(z) = \frac{(\ln z)^n}{n\Gamma(n)} + \frac{2}{\Gamma(n)} \sum_{\ell=0}^{\infty} \binom{n-1}{2\ell+1} \left(\int_0^{\infty} \frac{t^{2\ell+1}}{e^t + 1} dt \right) (\ln z)^{n-2\ell-2}. \quad (7.82)$$

U integralu prepoznamo izraz $\Gamma(2\ell+2)G_{2\ell+2}^-(1)$ koji možemo na osnovu (7.76) da predstavimo preko Riemann-ove funkcije

$$G_n^-(z) = \frac{(\ln z)^n}{\Gamma(n+1)} + \frac{2}{\Gamma(n)} \sum_{\ell=0}^{\infty} \binom{n-1}{2\ell+1} \Gamma(2\ell+2) \left(1 - \frac{1}{2^{2\ell+1}}\right) \times \zeta(2\ell+2) (\ln z)^{n-2\ell-2}, \quad (7.83)$$

⁷Izraz u obliku stepena binoma $(1+x)^\alpha$ (α je realan broj) razvija se u stepeni red po formuli

$$(1+x)^\alpha = \sum_{k=0}^{\infty} \binom{\alpha}{k} x^k,$$

gde je $\binom{\alpha}{k} = \frac{1}{k!} \prod_{j=\alpha-k+1}^{\alpha} j = \frac{\alpha(\alpha-1)\dots(\alpha-k+1)}{k!}$, uz $\binom{\alpha}{0} = 1$.

tako da nakon sredjivanja koeficijenata u sumi konačno dobijamo

$$G_n^-(z) = \frac{(\ln z)^n}{\Gamma(n+1)} \left[1 + 2 \sum_{\ell=0}^{\infty} \left(\prod_{j=n-2\ell-1}^n j \right) \left(1 - \frac{1}{2^{2\ell+1}} \right) \right. \\ \left. \times \zeta(2\ell+2) (\ln z)^{-2\ell-2} \right]. \quad (7.84)$$

U svim praktičnim izračunavanjima, koja će biti od interesa, dovoljno je uzeti samo prvi član u sumi

$$G_n^-(z) = \frac{(\ln z)^n}{\Gamma(n+1)} \left(1 + \frac{n(n-1)\pi^2}{6} \frac{1}{(\ln z)^2} + \dots \right). \quad (7.85)$$

Formula koja u oblasti velikih vrednosti z daje razvoj u red funkcije $G_n^-(z)$ po stepenima od $\ln z$, u literaturi je poznata kao *Sommerfeld-ova lema*, i biće od velikog značaja prilikom analize ponašanja fermionskog gasa u niskotemperaturskoj oblasti.

7.3.2 Osnovne termodinamičke jednačine

Da bismo odredili jednačine stanja idealnog gasa identičnih fermiona sa spinom s , sledićemo proceduru koju smo sproveli za gas bozona. Stanje fermiona je sada pored impulsa \vec{p} određeno i magnetnim spinskim kvantnim brojem m_s . Na osnovu Kramers-ove relacije i izraza (6.37) za veliki termodinamički potencijal, sledi

$$PV = kT \sum_{\vec{p}} \sum_{m_s=-s}^s \ln \left(1 + e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right)} \right), \quad (7.86)$$

dok ukupan broj čestica u sistemu iznosi

$$N = \sum_{\vec{p}} \sum_{m_s=-s}^s \langle n_{\vec{p}, m_s} \rangle = \sum_{\vec{p}} \sum_{m_s=-s}^s \frac{1}{e^{\beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right)} + 1}. \quad (7.87)$$

Pošto članovi koje sumiramo ne zavise od m_s , sumiranje po ovom kvantnom broju se svodi na množenje suma po impulsima težinskim faktorom

$$g = 2s + 1, \quad (7.88)$$

koji odgovara broju mogućih vrednosti projekcija spina, a sumiranje po impulsima možemo na osnovu (7.16) da zamenimo integracijom po impulsnom prostoru, tako da prethodni izrazi postaju

$$PV = g \frac{kTV}{h^3} \int_0^\infty \ln \left(1 + e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right)} \right) 4\pi p^2 dp, \quad (7.89)$$

$$N = g \frac{V}{h^3} \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta \left(\frac{p^2}{2m} - \mu \right)} + 1} 4\pi p^2 dp. \quad (7.90)$$

Primitimo da ovde nema potrebe za izdvajanjem članova koji odgovaraju impulsu $\vec{p} = 0$, zato što u razmatranim sumama ovi članovi imaju konačnu vrednost, za bilo koju vrednost hemijskog potencijala μ , odnosno fugaciteta $z = e^{\beta\mu}$ (koji sada može uzimati vrednosti: $0 \leq z < \infty$), pa se mogu zanemariti u odnosu na ostale članove u obe sume. Posle uvođenja smene $x = \beta p^2/2m$, analizirani izrazi postaju

$$\begin{aligned} \frac{P}{kT} &= g \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{1}{\frac{1}{2}\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^{\frac{1}{2}} \ln(1 + ze^{-x}) dx \\ &= g \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \left(\frac{1}{\frac{3}{2}\frac{1}{2}\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{3}{2}}}{z^{-1}e^x + 1} dx \right), \end{aligned} \quad (7.91)$$

$$\frac{N}{V} = g \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \left(\frac{1}{\frac{1}{2}\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}}}{z^{-1}e^x + 1} dx \right), \quad (7.92)$$

gde je u prvoj formuli pri dobijanju druge jednakosti izvršena parcijalna integracija. Izrazi u zagradama, na osnovu formule (7.70) predstavljaju Fermi-Dirac-ove funkcije, tako da konačno dobijamo

$$\frac{P}{kT} = \frac{g}{\lambda_T^3} G_{\frac{5}{2}}^-(z), \quad (7.93)$$

$$\frac{N}{V} = \frac{g}{\lambda_T^3} G_{\frac{3}{2}}^-(z). \quad (7.94)$$

Navedene jednačine predstavljaju polazne formule za analizu termodinamičkih osobina fermionskog sistema.

7.3.3 Idealni gas fermiona na visokim temperaturama

U cilju nalaženja termičke jednačine stanja potrebno je da iz formula (7.93) i (7.94) eliminišemo fugacitet z . U visokotemperaturskoj oblasti ($z \ll 1$) traženu jednačinu stanja možemo dobiti u eksplicitnoj formi. U ovom slučaju jednačinu (7.94) možemo napisati u vidu

$$\frac{N}{gV} \lambda_T^3 = G_{\frac{3}{2}}^-(z) = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \frac{z^k}{k^{3/2}} = z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} - \dots, \quad (7.95)$$

koju možemo rešiti po z , tako što ćemo primeniti razvoj u red inverzne funkcije

$$z = \sum_{\ell=1}^{\infty} a_{\ell} \left(\frac{N}{gV} \lambda_T^3 \right)^{\ell} = a_1 \left(\frac{N}{gV} \lambda_T^3 \right) + a_2 \left(\frac{N}{gV} \lambda_T^3 \right)^2 + \dots, \quad (7.96)$$

gde prva tri koeficijenta u konkretnom slučaju uzimaju vrednosti

$$a_1 = 1, \quad a_2 = \frac{1}{2^{3/2}}, \quad a_3 = \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{3^{3/2}} \right). \quad (7.97)$$

Ako sada red (7.96) uvrstimo u izraz (7.93) sledi

$$\frac{P}{gkT} \lambda_T^3 = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \frac{z^k}{k^{5/2}} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1}}{k^{5/2}} \left(\sum_{\ell=1}^{\infty} a_{\ell} \left(\frac{N}{gV} \lambda_T^3 \right)^{\ell} \right)^k. \quad (7.98)$$

Razvijanjem desne strane dobijamo red po stepenima od $\frac{N}{gV} \lambda_T^3$. Prikazujući prva tri člana u razvoju imamo

$$\begin{aligned} \frac{P}{gkT} \lambda_T^3 = & a_1 \left(\frac{N}{gV} \lambda_T^3 \right) - \left(\frac{a_1^2}{2^{5/2}} - a_2 \right) \left(\frac{N}{gV} \lambda_T^3 \right)^2 \\ & + \left(\frac{a_1^3}{3^{5/2}} - 2 \frac{a_1 a_2}{2^{5/2}} + a_3 \right) \left(\frac{N}{gV} \lambda_T^3 \right)^3 - \dots, \end{aligned} \quad (7.99)$$

odnosno

$$PV = NkT \left[1 + \frac{1}{4\sqrt{2}} \left(\frac{N}{gV} \lambda_T^3 \right) - \left(\frac{2}{9\sqrt{3}} - \frac{1}{8} \right) \left(\frac{N}{gV} \lambda_T^3 \right)^2 + \dots \right]. \quad (7.100)$$

Iz dobijenog izraza vidimo da korekcije koje potiču usled kvantnih efekata imaju isti oblik kao u slučaju gasa bozona, samo sa naizmeničnim znakom. Pošto je prvi korekcionni član pozitivan, to znači da je pritisak gasa fermiona

veći nego u klasičnom slučaju. Razlog za ovo leži u tome jer se fermioni pokoravaju Pauli-evom principu, što znači da se dva fermiona ne mogu naći u istom kvantnom stanju (opisanog kvantnim brojevima \vec{p} i m_s), pa kao da između njih postoji neka vrsta odbijanja (koja je kvantnomehaničke prirode) što dovodi do povećanja intenziteta udara fermiona o zidove suda i uzrokuje povećanje pritiska. Takodje, možemo da primetimo da na veoma visokim temperaturama ($T \rightarrow \infty$, $\lambda_T \rightarrow 0$) korekcije usled kvantnih efekata postaju beznačajne, pa se jednačina stanja (7.100) svodi na klasičnu jednačinu (2.90).

Nadjimo sada kaloričku jednačinu. Najpre je potrebno da nadjemo veliki termodinamički potencijal. Iz formule (7.93) sledi

$$\Omega = -PV = -g \frac{kTV}{\lambda_T^3} G_{\frac{5}{2}}^-(z). \quad (7.101)$$

Odavde nalazimo unutrašnju energiju

$$U = \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \beta \Omega \right)_{z,V} = \frac{3}{2} gkT \frac{V}{\lambda_T^3} G_{\frac{5}{2}}^-(z), \quad (7.102)$$

koja se u kombinaciji sa (7.93), može predstaviti u formi

$$U = \frac{3}{2} PV, \quad (7.103)$$

odakle vidimo da se dobijena kvantna jednačina poklapa sa klasičnom.

Da bismo unutrašnju energiju izrazili u funkciji temperature potrebno je da znamo termičku jednačinu. Na visokim temperaturama termička jednačina ima oblik (7.100), pa iz (7.103) sledi

$$U = \frac{3}{2} NkT \left[1 + \frac{1}{4\sqrt{2}} \left(\frac{N}{gV} \lambda_T^3 \right) - \left(\frac{2}{9\sqrt{3}} - \frac{1}{8} \right) \left(\frac{N}{gV} \lambda_T^3 \right)^2 + \dots \right]. \quad (7.104)$$

Diferenciranjem dobijenog izraza po temperaturi (pri konstantnim V i N) nalazimo toplotni kapacitet

$$C_V = \frac{3}{2} Nk \left[1 - \frac{1}{8\sqrt{2}} \left(\frac{N}{gV} \lambda_T^3 \right) + \left(\frac{4}{9\sqrt{3}} - \frac{1}{4} \right) \left(\frac{N}{gV} \lambda_T^3 \right)^2 - \dots \right]. \quad (7.105)$$

Dobijene formule pokazuju da u limesu $\lambda_T \rightarrow 0$, kako unutrašnja energija, tako i toplotni kapacitet prelaze u svoje klasične vrednosti. Na nešto nižim temperaturama korekcije usled kvantnih efekata dovode do povećanja unutrašnje energije i smanjenja toplotnog kapaciteta u odnosu na klasične vrednosti.

7.3.4 Fermi-eva temperatura i Fermi-eva energija

Odredimo najpre ponašanje hemijskog potencijala μ na niskim temperaturama. Podjimo od jednačine (7.94). Pošto je u ovoj oblasti $z \gg 1$, funkciju $G_{\frac{3}{2}}^-(z)$ možemo razviti u red po formuli (7.85), zaustavljajući se na prvom korekcionom članu

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \frac{g}{\lambda_T^3} \frac{(\ln z)^{3/2}}{\Gamma(\frac{5}{2})} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{(\ln z)^2} + \dots \right) \\ &= \frac{4\pi g}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} (kT \ln z)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{(\ln z)^2} + \dots \right). \end{aligned} \quad (7.106)$$

U limesu $z \rightarrow \infty$ ($T \rightarrow 0$) korekcionni član jednak je nuli, tako da možemo naći vrednost hemijskog potencijala na nultoj temperaturi

$$\mu_0 = kT \ln z = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{4\pi g V} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (7.107)$$

Da bi odredili zavisnost $\mu(T) = kT \ln z$ na temperaturama različitim od nule $0 < T \ll \infty$, napišimo (7.106) u obliku

$$1 = \left(\frac{\mu(T)}{\mu_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu(T)} \right)^2 + \dots \right). \quad (7.108)$$

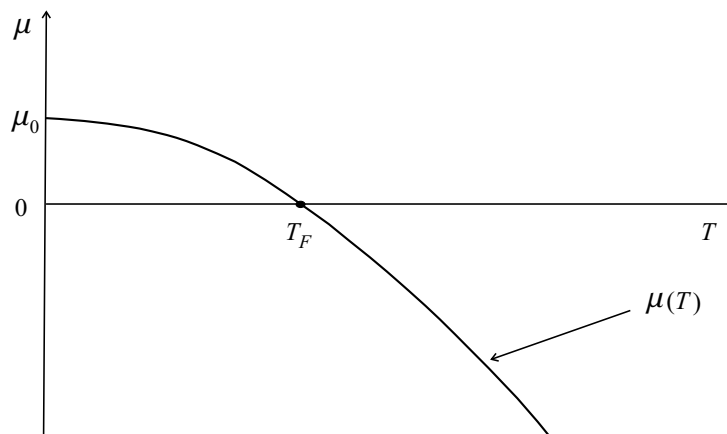
U korekcionom članu možemo staviti $\mu(T) \simeq \mu_0$, a potom poslednji izraz prepisati u obliku

$$\mu(T) = \mu_0 \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right)^{-2/3}. \quad (7.109)$$

Pošto u niskotemperaturskoj oblasti $kT \ll \mu_0$, izraz u zagradi možemo aproksimirati po formuli $(1+x)^{-2/3} \approx 1 - \frac{2}{3}x$, sledi

$$\mu(T) = \mu_0 \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right), \quad (7.110)$$

odakle vidimo da je hemijski potencijal na niskim temperaturama pozitivna veličina koja opada sa porastom temperature. Pošto se na jako visokim temperaturama Fermi-Dirac-ove i Bose-Einstein-ove funkcije ponašaju na isti način $G_n^-(z) \simeq G_n^+(z) \simeq z$ možemo zaključiti da će se i hemijski potencijali ponašati na isti način, tj. po formuli (7.58) koju smo izveli za bozonski sistem, i po kojoj je μ u ovoj oblasti negativna veličina. To znači da na



Slika 7.7: Zavisnost hemijskog potencijala idealnog gasa fermiona od temperature. U blizini apsolutne nule hemijski potencijal je pozitivan i ponaša se u skladu s formulom (7.110), na Fermi-evoj temperaturi je $\mu(T_F) = 0$, a iznad T_F hemijski potencijal je negativan i u asimptotskoj oblasti $T \rightarrow \infty$ ponaša se po zakonu (7.58).

nekoj konačnoj temperaturi T_F koja se zove *Fermi-eva temperatura*, hemijski potencijal mora biti jednak nuli $\mu(T_F) = 0$ (Slika 7.7). Iz poslednjeg obrasca nalazimo

$$T_F = \frac{\sqrt{12} \mu_0}{\pi k} \approx \frac{\mu_0}{k}, \quad (7.111)$$

pa se Fermi-eva temperatura obično definiše odnosom $\mu_0 = kT_F$. Dodajmo još da na osnovu veze izmedju hemijskog potencijala i fugaciteta $z = e^{\mu(T)/kT}$, a na bazi ustanovljene zavisnosti $\mu(T)$, možemo zaključiti da je $z(T_F) = 1$ i da u graničnim slučajevima važi: $z \rightarrow \infty$ kada $T \rightarrow 0$, odnosno $z \rightarrow 0$ kada $T \rightarrow \infty$.

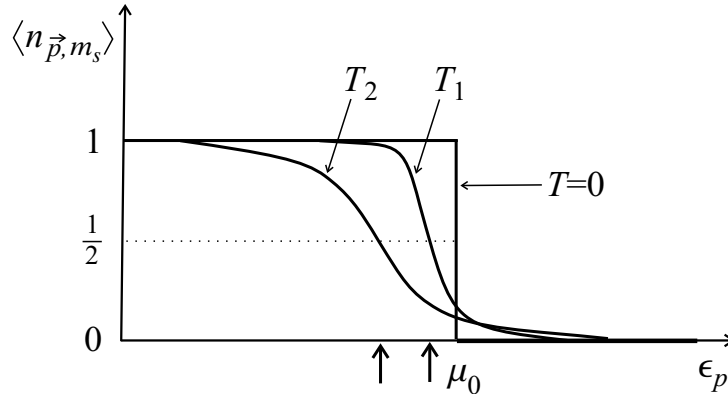
Razmotrimo sada srednje vrednosti brojeva popunjenosti kvantnih stanja na temperaturama $T \ll T_F$. Imajući u vidu da je kvantno stanje fermiona određeno impulsom \vec{p} i projekcijom spina m_s , na osnovu formule (6.60) imamo

$$\langle n_{\vec{p}, m_s} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu(T))} + 1}, \quad (7.112)$$

gde se $\mu(T)$ ponaša po formuli (7.110). Analizirajmo najpre slučaj $T = 0$ kada je $\mu_0 = \mu(0)$, odakle sledi

$$\langle n_{\vec{p}, m_s} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p - \mu_0)} + 1}. \quad (7.113)$$

Iz dobijene formule vidimo da u limesu $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) postoji sledeća



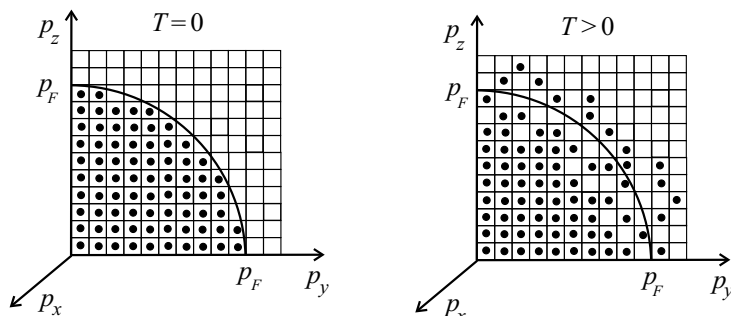
Slika 7.8: Srednje vrednosti brojeva popunjenosti jednočestičnih kvantnih stanja idealnog gasa fermiona na različitim temperaturama. Na $T = 0$ stanja sa energijama ispod Fermi-evog nivoa $\mu_0 = \mu(0)$ su popunjena a ona iznad prazna. Na temperaturama iznad nule $0 < T_1 < T_2$ dolazi do prelaska čestica sa nižih na više energetske nivoe. Strelice na energetskoj osi označavaju vrednosti hemijskih potencijala na tim temperaturama: $\mu(T_1) > \mu(T_2)$. Iz formule (7.112) sledi da za proizvoljno $T > 0$ stanja sa energijom $\varepsilon_p = \mu(T)$ imaju popunjenost $\langle n_{\vec{p}, m_s} \rangle = 1/2$.

raspodela fermiona po kvantnim stanjima

$$\langle n_{\vec{p}, m_s} \rangle = \begin{cases} 1 & \varepsilon_p < \mu_0 \\ 0 & \varepsilon_p > \mu_0 \end{cases} \quad (7.114)$$

Dakle nivoi čija je energija manja od μ_0 su popunjeni, a nivoi sa energijom iznad μ_0 nepopunjeni (Slika 7.8). Ova raspodela odgovara tzv. potpuno degenerisanom gasu fermiona, jer se sve čestice poštujući Pauli-ev princip nalaze u jednočestičnim stanjima sa najnižom energijom. Inače za fermionski gas kažemo da je degenerisan ako se nalazi na temperaturama koje su znatno ispod Fermi-eve, pa se T_F naziva i temperatura degeneracije. Iz poslednje formule vidimo da energija koja odgovara popunjenom nivou sa najvećom energijom iznosi $\varepsilon_F = \mu_0$ i zove se *Fermi-eva energija*. U impulsnom prostoru energija ε_F određuje Fermi-evu sferu sa poluprečnikom $p_F = \sqrt{2m\mu_0} = h \left(\frac{3N}{4\pi gV} \right)^{\frac{1}{3}}$ unutar koje se nalaze vrhovi vektora koji određuju popunjena kvantna stanja (Slika 7.9). U sistemu koji sadrži N fermiona ispod Fermi-evog nivoa nalazi se tačno N popunjenih kvantnih stanja, tako da osnovnom stanju (stanje na $T = 0$) odgovara energija

$$E_0 = \sum_{|\vec{p}| < p_F} \sum_{m_s = -s}^s \varepsilon_p = \frac{gV}{h^3} \int_0^{p_F} \frac{p^2}{2m} 4\pi p^2 dp = \frac{2\pi gV}{5mh^3} p_F^5 = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \quad (7.115)$$



Slika 7.9: Shematski prikaz popunjenosti kvantnih stanja u impulsnom prostoru. Crtež levo prikazuje slučaj $T = 0$ kada su sva stanja unutar Fermi-eve sfere popunjena, a ona van nje prazna. Na $T > 0$ fermioni koji leže ispod Fermi-eve sfere prelaze u stanja iznad Fermi-eve sfere.

Na temperaturama različitim od nule srednje vrednosti brojeva popunjenosti računamo po formuli (7.112), odakle vidimo da će fermioni sa nivoa čija je energija ispod ε_F prelaziti na nivoe čija je energija iznad ε_F . Drugim rečima, nivoi ispod Fermi-evog počeeće da se “prazne”, a oni iznad počeeće da se “pune”, i to tako što će fermioni sa nivoa koji su neposredno ispod ε_F , prelaziti na nivoe koji su neposredno iznad ε_F .

7.3.5 Idealni gas fermiona na niskim temperaturama

Na proizvoljnoj temperaturi jednačinu stanja možemo, na osnovu formula (7.93) i (7.94), da izrazimo u implicitnom obliku

$$P = \frac{NkT}{V} \left(\frac{G_{\frac{5}{2}}^-(z)}{G_{\frac{3}{2}}^-(z)} \right). \quad (7.116)$$

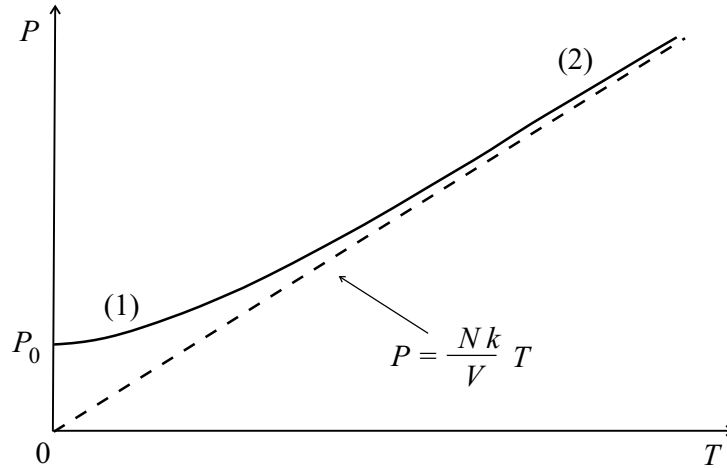
U niskotemperaturskoj oblasti na osnovu formule (7.85) važi

$$G_{\frac{5}{2}}^-(z) = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} (\ln z)^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \frac{1}{(\ln z)^2} + \dots \right), \quad (7.117)$$

$$G_{\frac{3}{2}}^-(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\ln z)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{(\ln z)^2} + \dots \right), \quad (7.118)$$

pa je

$$P = \frac{2N}{5V} kT \ln z \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \frac{1}{(\ln z)^2} + \dots \right) \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{1}{(\ln z)^2} + \dots \right)^{-1}. \quad (7.119)$$



Slika 7.10: Jednačina stanja idealnog gasa fermiona u (P, T) dijagramu. Puna kriva odgovara kvantnoj jednačini stanja (7.116) u implicitnom obliku, koja u oblasti (1), koja odgovara niskim temperaturama, ima formu (7.120), a u oblasti (2), koja odgovara visokim temperaturama je oblika (7.100). Isprekidana linija označena strelicom, prikazuje klasičnu jednačinu stanja, u koju prelazi kvantna jednačina kada $T \rightarrow \infty$.

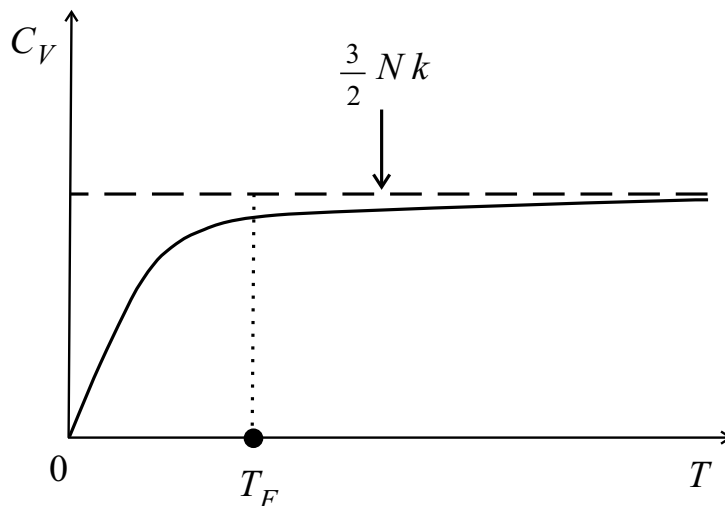
Na desnoj strani prepoznamo hemijski potencijal $\mu(T) = kT \ln z$ za koji znamo da se ponaša po zakonu (7.110), dok poslednji član možemo aproksimirati po formuli $(1+x)^{-1} \approx 1-x$, jer je: $1/(\ln z)^2 = (kT/\mu(T))^2 \approx (kT/\mu_0)^2 \ll 1$. Nakon sredjivanja dobijamo termičku jednačinu stanja na niskim temperaturama

$$P = \frac{2N}{5V} \mu_0 \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right). \quad (7.120)$$

Primetimo da na $T = 0$ pritisak ima nenultu vrednost

$$P_0 = \frac{2N}{5V} \mu_0. \quad (7.121)$$

Ovaj rezultat je očekivan, s obzirom da se fermioni pokoravaju Pauli-evom principu, pa na $T = 0$ pored kvantnog stanja sa impulsom $\vec{p} = 0$ popunjavaju i sva stanja sa impulsom $\vec{p} \neq 0$ unutar Fermi-eve sfere, što znači da i na ovoj temperaturi postoji neko kretanje koje uzrokuje pritisak na zidove suda u kome se fermionski sistem nalazi. Podsetimo se da je u slučaju gasa bozona na $T = 0$ pritisak jednak nuli, jer za njih ne važi Pauli-ev princip, pa se svi bozoni mogu naći u stanju sa impulsom $\vec{p} = 0$. Na bazi dobijenih rezultata na Slici 7.10 dat je grafički prikaz jednačine stanja u (P, T) dijagramu.



Slika 7.11: Grafički prikaz zavisnosti toplotnog kapaciteta C_V idealnog gasa fermiona od temperature.

Analizirajmo sada kaloričku jednačinu. Kombinacijom (7.103) i (7.120), za oblast $T \ll T_F$ nalazimo unutrašnju energiju

$$U = \frac{3}{5} N \mu_0 \left(1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\mu_0} \right)^2 + \dots \right), \quad (7.122)$$

odakle vidimo da na $T = 0$ sistem poseduje energiju $U_0 = \frac{3}{5} N \mu_0 \equiv \frac{3}{5} N \varepsilon_F$ koja se poklapa sa energijom osnovnog stanja (7.115). Odavde lako sledi izraz za toplotni kapacitet

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} Nk \left(\frac{kT}{\mu_0} \right) = \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{T}{T_F}, \quad (7.123)$$

koji se na niskim temperaturama $T \ll T_F$ ponaša kao linearna funkcija temperature $C_V \sim T$ i jednak je nuli na $T = 0$. Ponašanje C_V na višim temperaturama možemo odrediti polazeći od opšteg izraza za unutrašnju energiju

$$U = \frac{3}{2} NkT \left(\frac{G_{5/2}^-(z)}{G_{3/2}^-(z)} \right), \quad (7.124)$$

koji sledi iz (7.103) i (7.116). Odavde diferenciranjem po temperaturi (sledeći postupak primenjen u slučaju gasa bozona) sledi

$$C_V = Nk \left(\frac{15}{4} \frac{G_{5/2}^-(z)}{G_{3/2}^-(z)} - \frac{9}{4} \frac{G_{3/2}^-(z)}{G_{1/2}^-(z)} \right). \quad (7.125)$$

Na Slici 7.11 na osnovu dobijenih rezultata dat je grafički prikaz zavisnosti ove veličine od temperature.

Na kraju nadjimo entropiju na niskim temperaturama. Da bismo odredili S po formuli (4.32) potrebno je najpre da odredimo Ω u funkciji od T , V i μ . U oblasti niskih temperatura, iz (7.101) i (7.117) dobijamo

$$\begin{aligned}\Omega &= -\frac{8\pi(2m)^{3/2}}{15h^3} gV (kT \ln z)^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \frac{1}{(\ln z)^2} + \dots \right) \\ &= -\frac{8\pi(2m)^{3/2}}{15h^3} gV \mu^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 + \dots \right). \quad (7.126)\end{aligned}$$

Diferencirajući dobijeni izraz po T (pri konstantnim V i μ) nalazimo

$$S = \frac{2\pi^3(2m)^{3/2}}{3h^3} gV \mu^{1/2} k^2 T. \quad (7.127)$$

Stavljajući $\mu \simeq \mu_0 = kT_F$, i eliminišući zapreminu uz pomoć (7.107) sledi

$$S = \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{T}{T_F}, \quad (7.128)$$

odakle vidimo da se entropija na niskim temperaturama ponaša po istom zakonu kao i toplotni kapacitet C_V , i da u skladu sa trećim zakonom termodinamike $S \rightarrow 0$ kada $T \rightarrow 0$.

8

Elementi fizičke kinetike

U dosadašnjem izlaganju statističke mehanike bavili smo se proučavanjem sistema koji se nalaze u stanju termodinamičke ravnoteže ili učestvuju u kvazistatičkim procesima, kod kojih se makroskopski parametri sistema menjaju veoma sporo, tako da u svakom trenutku možemo smatrati da je sistem u ravnotežnom stanju. Funkcija raspodele, a samim tim i srednje vrednosti fizičkih veličina, u termodinamički ravnotežnim stanjima ne zavise eksplicitno od vremena. U slučajevima kada se sistem ne nalazi u stanju ravnoteže njegovo makroskopsko stanje će se menjati tokom vremena. Pri ovim procesima makroskopske vrednosti relevantnih fizičkih veličina, zavise od vremena, a u mnogim slučajevima i od prostornih koordinata. U ovim i sličnim situacijama potrebno je formulisati odgovarajuće jednačine iz kojih će biti moguće odrediti posmatrane veličine, kao funkcije vremena i prostornih koordinata. Deo statističke mehanike koji se bavi proučavanjem neravnotežnih procesa termodinamičkih sistema, zove se fizička kinetika. Osnovni zadatak fizičke kinetike sastoji se u formiranju tzv. kinetičkih jednačina, iz kojih je moguće odrediti funkciju raspodele, a na osnovu nje i druge fizičke veličine, koje su od interesa za proučavani proces u kome učestvuje posmatrani sistem.

Teorijskom proučavanju sistema koji učestvuju u neravnotežnim procesima, u najopštijem slučaju možemo pristupiti analizom vremenski zavisne funkcije raspodele celog sistema, za koju znamo da zadovoljava Liouvilleovu jednačinu. Međutim, u mnogim slučajevima koji su od praktičnog interesa, moguće je primeniti nešto jednostavniji pristup, koji se zasniva na proučavanju jednočestične funkcije raspodele. Ispostavlja se da ovaj metod daje zadovoljavajuće rezultate, ako se radi o sistemima koji se nalaze u stanju koje nije daleko od termodinamički ravnotežnog stanja, ili učestvuju u procesima koji ne odstupaju značajno od kvazistatičkih.

8.1 Jednočestični fazni prostor

Posmatrajmo sistem od N identičnih čestica koji smo reprezentovali faznom tačkom u $6N$ -dimenzionom faznom prostoru (Γ prostor). Pošto je stanje svake od N čestica iz sistema definisano odgovarajućim impulsom \vec{p}_i i koordinatom \vec{r}_i , stanje jedne čestice možemo reprezentovati tačkom u prostoru od 6 dimenzija (tri impulsne i tri prostorne), koji se zove jednočestični fazni prostor ili μ prostor. Stanje N -čestičnog sistema u μ prostoru reprezentujemo skupom od N tačaka, pri čemu koordinate svake reprezentativne tačke odgovaraju položaju \vec{r}_i i impulsu \vec{p}_i svake od čestica u sistemu. Usled kretanja čestica dolazi do vremenske promene prostornih koordinata \vec{r}_i svake čestice, a usled interakcije posmatrane čestice sa ostalim česticama do promene impulsa \vec{p}_i , pri čemu će svaka od N reprezentativnih faznih tačaka u μ prostoru obrazovati svoju trajektoriju. Ukoliko se radi o sistemu interagujućih čestica trajektorije pojedinih faznih tačaka u μ prostoru zavisice od trajektorija ostalih tačaka, a ako je u pitanju neinteragujući sistem, putanje će biti nezavisne, jer nema korelacija između čestica.

Ako se sistem od N identičnih čestica nalazi u neravnotežnom stanju, tada funkcija raspodele $f^{(N)}(\vec{p}_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{p}_N, \vec{r}_N, t)$ eksplicitno zavisi od vremena, gde smo za generalisane koordinate uzeli vektore položaja. Pri prelasku na μ prostor umesto N -čestične funkcije raspodele, uvodi se jednočestična funkcija raspodele $f(\vec{p}, \vec{r}, t)$, koju dobijamo integracijom N -čestične funkcije raspodele po faznom prostoru $N - 1$ čestica (recimo po svim česticama sem prve)

$$f(\vec{p}, \vec{r}, t) \equiv f(\vec{p}_1, \vec{r}_1, t) = \int_{\Gamma_{N-1}} f^{(N)}(\vec{p}_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{p}_N, \vec{r}_N, t) d\Gamma_{N-1}. \quad (8.1)$$

Da bismo odredili fizički smisao jednočestične funkcije podjimo od uslova normiranja za funkciju raspodele celog sistema¹

$$\frac{1}{N} \int_{\mu} \left(\int_{\Gamma_{N-1}} f^{(N)}(\vec{p}_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{p}_N, \vec{r}_N, t) d\Gamma_{N-1} \right) d\mu = 1, \quad (8.2)$$

¹Ovde koristimo činjenicu da u faznom prostoru sistema od N prostorno nelokalizovanih identičnih čestica (koje ispunjavaju ceo prostor) važi

$$d\Gamma_N = \frac{\prod_{i=1}^N d\vec{p}_i d\vec{r}_i}{N! h^{3N}} = \frac{1}{N} \frac{d\vec{p}_1 d\vec{r}_1}{h^3} \frac{\prod_{i=2}^N d\vec{p}_i d\vec{r}_i}{(N-1)! h^{3N-1}} = \frac{1}{N} d\Gamma_1 d\Gamma_{N-1} = \frac{1}{N} d\mu d\Gamma_{N-1},$$

gde smo sa $d\mu = d\Gamma_1$ označili element zapremine jednočestičnog faznog prostora. U daljem tekstu ćemo, kao što je to uobičajeno u literaturi kada je u pitanju μ prostor, preći na sistem jedinica u kome je $h = 1$, odnosno $d\mu \equiv d\vec{p} d\vec{r}$.

odakle sledi

$$\int_{\mu} f(\vec{p}, \vec{r}, t) d\mu = \int \int f(\vec{p}, \vec{r}, t) d\vec{r} d\vec{p} = N. \quad (8.3)$$

Pošto tačke u pojedinim delovima jednočestičnog faznog prostora, reprezentuju dinamička stanja pojedinih čestica iz sistema, a kako je njihov broj u celom μ prostoru jednak ukupnom broju čestica u sistemu N , iz dobijenog izraza zaključujemo da $f(\vec{p}, \vec{r}, t)$ možemo shvatiti kao vremenski promenljivu gustinu broja čestica u μ prostoru, odnosno kao broj čestica sa impulsom \vec{p} i koordinatom \vec{r} , koje se u trenutku t , nalaze u elementu jednočestičnog faznog prostora $d\mu = d\vec{p} d\vec{r}$. Odavde sledi da veličine

$$n(\vec{r}, t) = \int f(\vec{p}, \vec{r}, t) d\vec{p}, \quad n(\vec{p}, t) = \int f(\vec{p}, \vec{r}, t) d\vec{r}, \quad (8.4)$$

možemo tumačiti kao prostornu gustinu čestica, odnosno gustinu čestica u impulsnom prostoru, respektivno. Ako je $A(\vec{p}, \vec{r}, t)$, aditivna mikroskopska fizička veličina koja se odnosi na jednu česticu (na primer, njena kinetička energija ili impuls), tada veličina

$$\begin{aligned} \langle A(\vec{r}, t) \rangle &= \frac{\int A(\vec{p}, \vec{r}, t) f(\vec{p}, \vec{r}, t) d\vec{p}}{\int f(\vec{p}, \vec{r}, t) d\vec{p}} \\ &= \frac{1}{n(\vec{r}, t)} \int A(\vec{p}, \vec{r}, t) f(\vec{p}, \vec{r}, t) d\vec{p}, \end{aligned} \quad (8.5)$$

koju dobijamo usrednjavanjem po svim mogućim vrednostima impulsa u proizvoljnoj tački koordinatnog dela prostora, predstavlja makroskopsku vrednost veličine A , u tački \vec{r} i trenutku t .

Da bi za konkretan fizički sistem odredili jednočestičnu funkciju raspodele, potrebno je najpre formirati kinetičku jednačinu koju ona, kao funkcija navedenih veličina, treba da zadovoljava. U slučaju gasa sa proizvoljnim tipom interakcije izmedju čestica, sa matematičke tačke gledišta problem izgleda jako složeno, pa se pribegava izvesnim pojednostavljenjima, pri čemu se obično analiziraju dve krajnje situacije. U jednoj se posmatra gas čestica čija je gustina jako velika, a u drugoj jako razredjeni gas. Kinetička jednačina iz koje odredjujemo jednočestičnu funkciju raspodele za gas velike gustine predstavljena je master jednačinom, a jednačina iz koje odredjujemo $f(\vec{p}, \vec{r}, t)$ u slučaju malih gustina, Boltzmann-ovom jednačinom. Najpre ćemo proučiti aproksimaciju velikih gustina.

8.2 Master jednačina

Posmatrajmo gas čestica čija je prostorna gustina čestica $n = N/V$ dovoljno velika, tako da je srednje rastojanje izmedju čestica $\bar{d} \sim n^{-1/3}$ manje

od radijusa dejstva r_d čestice, $\bar{d} \lesssim r_d$. To znači da u svakom trenutku, proizvoljna čestica iz sistema istovremeno interaguje sa velikim brojem susednih čestica, tako da praktično ne utiče na distribuciju ostalih čestica, čime se problem određivanja funkcije raspodele celog sistema svodi na analizu kretanja jedne čestice u polju ostalih čestica. Zbog neprekidnog kretanja čestica iz ostatka sistema, polje koje oseća posmatrana čestica stalno fluktuiira, tako da kretanje posmatrane čestice možemo smatrati slučajnim procesom.

Opisani proces kretanja fazne tačke kroz μ prostor podseća na kretanje Brown-ove čestice² koji je karakterističan za niz procesa u kojima vršimo posmatranje vremenske evolucije neke slučajne veličine x . U slučaju gasa identičnih čestica, x predstavlja koordinate fazne tačke u μ prostoru, a u slučaju Brown-ove čestice, koja se kreće kroz neki medij, prostorne koordinate čestice (jednu ili više, u zavisnosti od dimenzije medija). Uopštavajući razmatranje (umesto jednočestične funkcije raspodele) posmatračemo gustinu verovatnoće $f(x, t)$ proizvoljne slučajne promenljive x u funkciji vremena. Odgovarajuća elementarna verovatnoća, da slučajna promenljiva x u trenutku t bude u oblasti dx , biće

$$dw(x, t) = f(x, t) dx . \quad (8.6)$$

Pošto je proces kretanja čestice kroz prostor promenljive x slučajan, definišimo verovatnoću prelaza

$$dw'_{1 \rightarrow 2} = W(x_1, t_1 \rightarrow x_2, t_2) dx_2 , \quad (8.7)$$

da se čestica koja se u trenutku t_1 nalazila u tački x_1 , u nekom kasnijem trenutku t_2 nadje u oblasti dx_2 oko tačke x_2 . U navedenoj definiciji funkcija $W(x_1, t_1 \rightarrow x_2, t_2)$ predstavlja gustinu verovatnoće prelaza, pri čemu x_1, t_1 i t_2 treba shvatiti kao parametre a x_2 kao promenljivu. Pošto verovatnoća $w'_{1 \rightarrow 2}$ mora biti normirana po x_2 , važiće

$$\int W(x_1, t_1 \rightarrow x_2, t_2) dx_2 = 1 . \quad (8.8)$$

Ovako definisana gustina verovatnoće prelaza u tačku x_2 u trenutku t_2 potpuno je određena vrednošću x_1 u t_1 i ne zavisi od položaja i trenutaka

²Termin nosi ime po škotskom botaničaru Robertu Brown-u, koji je posmatrajući kretanje čestica polenovog praha u vodenoj sredini, uočio da se one nalaze u stalnom neregularnom kretanju, čiji oblik putanje podseća na putanju slučajnog šetača. Uzrok ovom kretanju leži u neprekidnom, manje više slučajnom, bombardovanju Brown-ove čestice molekulima vode, odnosno fluida u kome se nalazi.

koji su prethodili trenutku t_1 .³ Drugim rečima, verovatnoća prelaza ne zavisi od prethodne istorije kretanja čestice (pre trenutka t_1), pa kažemo da su čestice koje učestvuju u tim procesima bez memorije. Za kretanje čestice kod koga su samo sukcesivni koraci korelisani kažemo da predstavlja *Markov-ljev* proces.

Primetimo da izraz (8.7) određuje uslovnu verovatnoću, jer smo pretpostavili da se čestica u trenutku t_1 sigurno nalazila u tački x_1 . Ako želimo da odredimo totalnu elementarnu verovatnoću prelaza, odnosno verovatnoću da se čestica trenutku t_1 nadje u tački x_1 (koja pripada oblasti dx_1), i da u nekom kasnijem trenutku t_2 bude u tački x_2 (koja pripada oblasti dx_2), izraz (8.7) treba pomnožiti elementarnom verovatnoćom $dw(x_1, t_1)$ nalaženja čestice u t_1 oko x_1 , odnosno

$$dw_{1 \rightarrow 2} = dw(x_1, t_1)dw'_{1 \rightarrow 2} = f(x_1, t_1) dx_1 W(x_1, t_1 \rightarrow x_2, t_2) dx_2. \quad (8.9)$$

Integracijom dobijenog izraza po svim mogućim početnim položajima x_1 , dobićemo elementarnu verovatnoću nalaženja čestice u trenutku t_2 u tački x_2 , odnosno

$$dw(x_2, t_2) = \int_{x_1} dw_{1 \rightarrow 2} = \left(\int f(x_1, t_1) W(x_1, t_1 \rightarrow x_2, t_2) dx_1 \right) dx_2, \quad (8.10)$$

odakle, s obzirom na relaciju (8.6), nalazimo

$$f(x_2, t_2) = \int f(x_1, t_1) W(x_1, t_1 \rightarrow x_2, t_2) dx_1. \quad (8.11)$$

Posmatrajmo dva uzastopna prelaza: najpre $(x_1, t_1) \rightarrow (x_2, t_2)$, a potom $(x_2, t_2) \rightarrow (x_3, t_3)$. Za prvi prelaz važi relacija (8.11), a za drugi

$$f(x_3, t_3) = \int f(x_2, t_2) W(x_2, t_2 \rightarrow x_3, t_3) dx_2. \quad (8.12)$$

Uvrštavanjem (8.11) u (8.12) dobijamo

$$f(x_3, t_3) = \int f(x_1, t_1) \left(\int W(x_1, t_1 \rightarrow x_2, t_2) W(x_2, t_2 \rightarrow x_3, t_3) dx_2 \right) dx_1, \quad (8.13)$$

odakle čitamo

$$W(x_1, t_1 \rightarrow x_3, t_3) = \int W(x_1, t_1 \rightarrow x_2, t_2) W(x_2, t_2 \rightarrow x_3, t_3) dx_2. \quad (8.14)$$

³Ukoliko bi to bio slučaj tada bi u definiciji funkcije raspodele za verovatnoću prelaza morali da naznačimo i zavisnost od argumenata koji su prethodili početnom trenutku $W(\dots; x_{-1}, t_{-1}; x_0, t_0 : x_1, t_1 \rightarrow x_2, t_2)$.

Dobijena jednačina se zove jednačina *Smoluchowskog*. Vidimo da smo prelaz $(x_1, t_1) \rightarrow (x_3, t_3)$ razložili na niz procesa, koji se sastoje iz dva uzastopna koraka: najpre korak $(x_1, t_1 \rightarrow x_2, t_2)$, a potom $(x_2, t_2 \rightarrow x_3, t_3)$, gde je x_2 proizvodna tačka, a t_2 fiksni trenutak ($t_1 < t_2 < t_3$). Pored toga, primećujemo da je verovatnoća prelaza, koji se sastoji iz dva uzastopna koraka, jednaka proizvodu verovatnoća pojedinih koraka, što znači da su ta dva koraka statistički nezavisna. Drugim rečima, na verovatnoću činjenja koraka $(x_2, t_2 \rightarrow x_3, t_3)$ ne utiče činjenica da je on usledio nakon koraka $(x_1, t_1 \rightarrow x_2, t_2)$ i posledica je Markov-ljevog karaktera kretanja čestice.

Razmotrimo još uslove pod kojima inverzija početnog x_1 i krajnjeg stanja x_2 ne utiče na gustinu verovatnoće prelaza, odnosno uslove pod kojima važi *princip detaljnog balansa*

$$W(x_1, t_1 \rightarrow x_2, t_2) = W(x_2, t_1 \rightarrow x_1, t_2). \quad (8.15)$$

Očigledno je da će navedena simetrija biti zadovoljena ukoliko su mikroskopski zakoni koji određuju kretanje čestica sistema invarijantni u odnosu na promenu znaka vremena $t \rightarrow -t$ (o inverziji vremena više reči biće u odeljku 8.7). U slučaju klasičnih sistema zakoni kretanja opisani su Hamilton-ovim jednačinama (1.3), a ako su u pitanju kvantni sistemi Schrödinger-ovom jednačinom (5.27). U oba slučaja zakoni kretanja su invarijantni u odnosu na inverziju vremena, ako je sistem konzervativan (izolovan, ili se nalazi u vremenski nezavisnom spoljašnjem polju), pri čemu za kvantne sisteme navedena invarijantnost važi samo ako se radi o česticama bez spina.

Predjimo sada na formiranje jednačine koja određuje vremensku evoluciju funkcije $f(x, t)$. Podjimo od izraza (8.11), koji za dva veoma bliska vremenska trenutka $t_1 = t$ i $t_2 = t + \tau$, ima formu

$$f(x_2, t + \tau) = \int f(x_1, t) W(x_1, t \rightarrow x_2, t + \tau) dx_1. \quad (8.16)$$

Pretpostavićemo da je τ mala veličina, tako da funkciju $W(x_1, t \rightarrow x_2, t + \tau)$ možemo razviti u red

$$W(x_1, t \rightarrow x_2, t + \tau) = W(x_1, t \rightarrow x_2, t) + \frac{\partial W(x_1, t, \rightarrow x_2, t)}{\partial t} \tau. \quad (8.17)$$

Stavljajući $t_1 = t_2$ u relaciju (8.11), a na osnovu osobine (2.23), prvi član u poslednjem razvoju predstavlja Dirac-ovu δ funkciju

$$W(x_1, t \rightarrow x_2, t) = \delta(x_1 - x_2), \quad (8.18)$$

a izvod možemo predstaviti na sledeći način

$$\frac{\partial W(x_1, t, \rightarrow x_2, t)}{\partial t} = \frac{W(x_1, t \rightarrow x_2, t + \delta t) - W(x_1, t \rightarrow x_2, t)}{\delta t}, \quad (8.19)$$

pri čemu $\delta t \rightarrow 0$. Ako uvedemo veličinu

$$P(t; x_1 \rightarrow x_2) = \frac{W(x_1, t \rightarrow x_2, t + \delta t)}{\delta t}, \quad (8.20)$$

koja predstavlja gustinu verovatnoće po jediničnom intervalu vremena, da čestica u trenutku t izvrši “trenutni” prelaz iz tačke x_1 u tačku x_2 , imamo

$$\frac{\partial W(x_1, t, \rightarrow x_2, t)}{\partial t} = P(t; x_1 \rightarrow x_2) - \frac{1}{\delta t} \delta(x_1 - x_2). \quad (8.21)$$

Smenom (8.18) i (8.21) u (8.17) sledi

$$W(x_1, t \rightarrow x_2, t + \tau) = \left(1 - \frac{\tau}{\delta t}\right) \delta(x_1 - x_2) + \tau P(t; x_1 \rightarrow x_2). \quad (8.22)$$

Pošto na osnovu (8.8), gustina verovatnoće prelaza mora biti normirana na jedinicu za svaku vrednost veličine τ , nalazimo

$$\left(1 - \frac{\tau}{\delta t}\right) = 1 - \tau \int P(t; x_1 \rightarrow x_2) dx_2, \quad (8.23)$$

pa (8.22) postaje

$$\begin{aligned} W(x_1, t \rightarrow x_2, t + \tau) &= \left[1 - \tau \int P(t; x_1 \rightarrow x'_2) dx'_2\right] \delta(x_1 - x_2) \\ &+ \tau P(t; x_1 \rightarrow x_2). \end{aligned} \quad (8.24)$$

Smenom dobijenog izraza u (8.16), nakon integracije po x_1 , sledi

$$\begin{aligned} f(x_2, t + \tau) &= f(x_2, t) - \tau \int f(x_2, t) P(t; x_2 \rightarrow x'_2) dx'_2 \\ &+ \tau \int f(x_1, t) P(t; x_1 \rightarrow x_2) dx_1. \end{aligned} \quad (8.25)$$

Pustimo sada da $\tau \rightarrow 0$. Imajući u vidu da je

$$\frac{\partial f(x_2, t)}{\partial t} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{f(x_2, t + \tau) - f(x_2, t)}{\tau}, \quad (8.26)$$

i da poslednja dva integrala možemo objediniti (jer koordinate x'_2 i x_1 predstavljaju promenljive po kojima se integriše), nalazimo traženu jednačinu

$$\frac{\partial f(x_2, t)}{\partial t} = \int \left[f(x_1, t) P(t; x_1 \rightarrow x_2) - f(x_2, t) P(t; x_2 \rightarrow x_1) \right] dx_1. \quad (8.27)$$

Dobijena jednačina se zove *jednačina kinetičkog balansa* ili *master jednačina*. Prvi član predstavlja vremenski priraštaj gustine verovatnoće nalaženja čestice u tački x_2 usled “priliva” čestica iz ostatka prostora u tačku

x_2 , a drugi smanjenje usled “odliva” čestica iz tačke x_2 u ostali deo prostora. Na prvi pogled dobijena jednačina deluje jednostavno, ali u opštem slučaju verovatnoće prelaza $P(t; x_1 \rightarrow x_2)$ mogu zavisiti od broja čestica, odnosno funkcije $f(x_2, t)$, pa u najopštijem vidu master jednačina predstavlja složenu integro-diferencijalnu jednačinu.

Jednačina (8.27) izvedena je za funkciju raspodele u prostoru kontinualne (klasične) slučajne promenljive. Ako x uzima vrednosti iz diskretnog skupa, moramo sa klasičnog preći na kvantnomehanički opis. Imajući u vidu da $f(x_2, t)$ predstavlja broj čestica koje se u trenutku t nalaze u mikrostanju x_2 , potrebno je $f(x_2, t)$ zameniti brojem čestica $N_i(t)$ koje se u trenutku t , nalaze u kvantnom stanju i , a verovatnoće prelaza $P(t; x_1 \rightarrow x_2)$ zameniti veličinama $P_{ki}(t)$, koje odgovaraju verovatnoćama prelaza čestica u jedinici vremena iz stanja k u stanje i . Dakle, u kvantnom slučaju master jednačina ima oblik

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = \sum_{k \neq i} \left[N_k(t)P_{ki}(t) - N_i(t)P_{ik}(t) \right]. \quad (8.28)$$

Razmotrimo uslove pod kojima se sistem nalazi u stacionarnom stanju, pri čemu ćemo analizu sprovesti za diskretan slučaj (isti zaključci će važiti i u slučaju kontinualne promenljive). U ovom stanju brojevi N_i ne zavise eksplicitno od vremena, pa iz (8.28) sledi $\sum_{k \neq i} N_k P_{ki} = \sum_{k \neq i} N_i P_{ik}$. Ova relacija opisuje stanje, u kome suma prelaza koji se dese u jedinici vremena iz ostalih stanja u i -to stanje, mora biti balansirana sumom svih prelaza iz i -og stanja u sva ostala stanja. Ukoliko je taj balans ispunjen za svaki par stanja $N_k P_{ki} = N_i P_{ik}$, kažemo da je sistem u stanju detaljnog balansa, koje ne treba poistovećivati s principom detaljnog balansa. Naime, princip detaljnog balansa predstavlja jači zahtev, i podrazumeva jednakost verovatnoća prelaza $P_{ik} = P_{ki}$, za koji znamo da je ispunjen ako su mikroskopski zakoni kretanja reverzibilni na inverziju vremena, odnosno ako je posmatrani sistem konzervativan.

Primenu master jednačine ilustrovaćemo na uprošćenom modelu idealnog gasa. Pretpostavićemo da se gas sastoji od N neinteragujućih atoma, pri čemu se svaki od njih može naći u jednom od dva jednočestična kvantna stanja sa energijama ε_1 i ε_2 . Pretpostavićemo da se gas nalazi u kontaktu s toplotnim rezervoarom, usled čega dolazi do prelaza atoma iz jednog u drugo kvantno stanje. Budući da prelazi između nivoa ε_1 i ε_2 nisu uzrokovani međusobnom interakcijom atoma, već spoljašnjim uticajem, pretpostavićemo da verovatnoće prelaza P_{12} i P_{21} ne zavise od broja atoma N_1 i N_2 koji se nalaze u stanjima sa energijom ε_1 i ε_2 , kao ni vremena, tako da P_{12} i P_{21} možemo smatrati konstantnim veličinama. Pošto se radi

o energetski neizolovanom sistemu, neće važiti princip detaljnog balansa $P_{12} \neq P_{21}$. Imajući u vidu učinjene pretpostavke, master jednačina ima oblik

$$\frac{dN_1}{dt} = N_2 P_{21} - N_1 P_{12}, \quad (8.29)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 P_{12} - N_2 P_{21}, \quad (8.30)$$

uz uslov

$$N_1 + N_2 = N, \quad (8.31)$$

gde je N ukupan broja atoma. Ako potražimo rešenje u obliku $N_i = n_i e^{\alpha t}$, gde su n_i i α konstante, nalazimo

$$(\alpha + P_{12}) n_1 - P_{21} n_2 = 0, \quad (8.32)$$

$$P_{12} n_1 - (\alpha + P_{21}) n_2 = 0. \quad (8.33)$$

Da bi dobijeni sistem homogenih jednačina po n_1 i n_2 imao nenulto rešenje, mora biti $\alpha(\alpha + P_{12} + P_{21}) = 0$, odakle nalazimo dva korena $\alpha_1 = 0$ i $\alpha_2 = -(P_{12} + P_{21})$. Vrednost $\alpha_1 = 0$ daje $n_2 = n_1 P_{12}/P_{21}$ pa je $N_1^* = n_1$ i $N_2^* = n_1 P_{12}/P_{21}$. Dobijeno rešenje opisuje ravnotežno stanje, jer brojevi N_1^* i N_2^* ne zavise od vremena. Konstantu n_1 možemo odrediti iz uslova (8.31), odakle sledi

$$N_1^* = \frac{P_{21}}{P_{12} + P_{21}} N, \quad N_2^* = \frac{P_{12}}{P_{12} + P_{21}} N. \quad (8.34)$$

Drugi koren $\alpha_2 = -(P_{12} + P_{21})$, proizvodi $n_2 = -n_1 = -n$, odakle je

$$N_1 = n e^{-(P_{12} + P_{21})t}, \quad N_2 = -n e^{-(P_{12} + P_{21})t}. \quad (8.35)$$

Medjutim, dobijena rešenja ne zadovoljavaju uslov (8.31) (jer daju $N_1 + N_2 = 0$), već mogu predstavljati samo deo opšteg rešenja koje opisuje odstupanje od ravnotežnog stanja (8.34), u koje treba da predje traženo opšte rešenje u limesu $t \rightarrow \infty$. Dakle, pošto je sistem jednačina (8.29)-(8.30) linearan, opšte rešenje koje zadovoljava navedene zahteve, možemo prikazati u obliku kombinacije rešenja (8.34) i (8.35), odnosno

$$N_1(t) = \frac{P_{21}}{P_{12} + P_{21}} N + n e^{-t/\tau}, \quad N_2(t) = \frac{P_{12}}{P_{12} + P_{21}} N - n e^{-t/\tau}. \quad (8.36)$$

Veličina $\tau = 1/(P_{12} + P_{21})$ predstavlja vreme relaksacije, a vrednost konstante n odredjujemo iz početnih uslova. Ako je trenutku $t = 0$ popunjenost nivoa iznosila $N_1 = N_1(0)$ i $N_2 = N_2(0)$ nalazimo $n = N_1(0) - N_1^* =$

$-N_2(0) + N_2^*$, odakle vidimo da n opisuje odstupanje brojeva popunjenosti u početnom trenutku u odnosu na ravnotežno stanje

$$N_1(0) = N_1^* + n, \quad N_2(0) = N_2^* - n. \quad (8.37)$$

Na kraju analizirajmo odnos verovatnoća prelaza P_{12} i P_{21} . Na osnovu Maxwell-Boltzmann-ove formule (6.62), za brojeve popunjenosti u ravnotežnom stanju važi $N_i^* = e^{-(\varepsilon_i - \mu)/kT}$, pa iz relacije (8.34) nalazimo

$$\frac{P_{21}}{P_{12}} = e^{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT}. \quad (8.38)$$

Odavde primećujemo da ako je $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT \gg 1$ tada je $P_{12} \ll P_{21}$, pa vreme relaksacije približno iznosi $\tau \approx 1/P_{21}$.

Razmatrani model idealnog gasa, u kome se atomi mogu naći u dva kvantna stanja, može se uopštiti na realniji slučaj atoma sa proizvoljnim brojem ($i = 1, 2, \dots, \infty$) jednočestičnih kvantnih stanja energija ε_i . Pretpostavljajući da se sistem atoma nalazi u ravnoteži sa elektromagnetnim zračenjem, Einstein je uvodeći hipotezu o stimulisanoj emisiji, uz pretpostavku o postojanju stanja detaljnog balansa, dao poznato kinetičko izvodjenje Planck-ovog zakona zračenja.

8.3 Fokker-Planck-ova jednačina

Sada ćemo analizirati jedan specijalan slučaj master jednačine kada verovatnoće prelaza u jedinici vremena, brzo padaju ka nuli sa povećanjem rastojanja između tačaka x_1 i x_2 , između kojih se dešava prelaz. Pošto x_1 određuje početni, a x_2 krajnji položaj, možemo uvesti veličinu $\xi = x_2 - x_1$ koja opisuje relativan položaj tačke x_2 u odnosu na x_1 , pa verovatnoće prelaza $P(t; x_1 \rightarrow x_2)$ i $P(t; x_2 \rightarrow x_1)$ koje figurišu u jednačini (8.27), možemo izraziti u funkciji nove promenljive

$$P(t; x_1 \rightarrow x_2) = P(t; x_2 - \xi \rightarrow x_2) \equiv P(t; x_2 - \xi, \xi), \quad (8.39)$$

$$P(t; x_2 \rightarrow x_1) = P(t; x_2 \rightarrow x_2 - \xi) \equiv P(t; x_2, -\xi). \quad (8.40)$$

Sada master jednačinu možemo napisati u vidu⁴

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(f(x - \xi, t) P(t; x - \xi, \xi) - f(x, t) P(t; x, -\xi) \right) d\xi. \quad (8.41)$$

⁴Ovde smo umesto oznake x_2 koja stoji u izrazu (8.27), koristili oznaku x . Pored toga, treba primetiti da ako se podintegralna promenljiva x_1 u jednačini (8.27) menjala u granicama $(-\infty, +\infty)$ novouvedena promenljiva $\xi = x - x_1$ će se menjati u granicama $(+\infty, -\infty)$, međjutim zbog $dx_1 = -d\xi$ možemo promeniti redosled granica, pa ćemo kao konačan rezultat dobiti ξ koje se menja u granicama $(-\infty, +\infty)$.

Dalje ćemo pretpostaviti da verovatnoće prelaza $P(t; x, \xi)$ imaju izražen maksimum za male vrednosti rastojanja $\xi \approx 0$, a da sa porastom veličine ξ veoma brzo padaju ka nuli. To znači da se trenutna promena položaja čestice u jediničnom intervalu vremena može odvijati samo u vidu malih koraka. Na osnovu učinjene pretpostavke, prvi član pod integralom možemo razviti u red po argumentu $x - \xi$, u okolini tačke x , zadržavajući se na kvadratnom članu

$$f(x - \xi, t)P(t; x - \xi, \xi) = f(x, t)P(t; x, \xi) - \frac{\partial f(x, t)P(t; x, \xi)}{\partial x} \xi + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f(x, t)P(t; x, \xi)}{\partial x^2} \xi^2, \quad (8.42)$$

pa (8.41) postaje

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = & \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, t)P(t; x, \xi) d\xi - \frac{\partial}{\partial x} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi f(x, t)P(t; x, \xi) d\xi \\ & + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 f(x, t)P(t; x, \xi) d\xi - \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, t)P(t; x, -\xi) d\xi. \end{aligned} \quad (8.43)$$

Poslednji integral se posle uvođenja smene $\xi' = -\xi$ poništava sa prvim integralom, pa nakon uvođenja veličina

$$\mu_1(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \xi P(t; x, \xi) d\xi, \quad \mu_2(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 P(t; x, \xi) d\xi, \quad (8.44)$$

dobijamo traženu Fokker-Planck-ovu jednačinu

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} [\mu_1(x, t)f(x, t)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [\mu_2(x, t)f(x, t)]. \quad (8.45)$$

Analizirajmo slučaj kada nema spoljašnjeg polja. Tada su prostor i vreme homogeni, pa verovatnoće prelaza u jedinici vremena $P(t; x, \xi)$, ne zavise od prostorne koordinate x i trenutka prelaza t već samo od apsolutne vrednosti relativnog rastojanja $P(t; x, \xi) \equiv P(|\xi|)$. U ovom slučaju, iz jednačine (8.44) sledi $\mu_1 = 0$ (jer je podintegralna funkcija neparna) a veličina μ_2 (koju možemo shvatiti kao srednju vrednost kvadrata pomeraja čestice u jedinici vremena $\mu_2 = \langle \Delta x^2 \rangle / \Delta t$, gde je $\Delta x = x_2 - x_1 = \xi$) će biti konstantna $\mu_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 P(|\xi|) d\xi = b$, tako da (8.45) prelazi u difuzionu jednačinu

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2}, \quad (8.46)$$

gde je $D = b/2$ koeficijent difuzije. Ako x shvatimo kao prostornu koordinatu Brown-ove čestice, koja se kroz gasovitu ili tečnu sredinu kreće bez trenja (jer smo pretpostavili da na čestice sistema ne deluju spoljašnje sile), gornja jednačina opisuje proces kretanja Brown-ove čestice. Neka se u početnom trenutku čestica nalazila u tački x_0 , tada rešenje difuzione jednačine ima oblik Gauss-ove raspodele

$$f(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}}, \quad (8.47)$$

i može se dobiti primenom Fourier-ove transformacije na jednačinu (8.46).⁵ Iz Gauss-ove raspodele sledi $\langle x \rangle = x_0$ i $\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = 2Dt$. Poslednji izraz, karakterističan je za difuzione procese, i tvrdi da je srednja vrednost kvadrata pomeraja Brown-ove čestice u odnosu na početni položaj $\langle \Delta x^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - x_0^2$, proporcionalna proteklom vremenu $\langle \Delta x^2 \rangle \sim t$. Napomenimo da isti rezultat sledi i iz fizičke interpretacije koeficijenta μ_2 , ukoliko se čestica nalazi van dejstva spoljašnjeg polja.

8.4 Boltzmann-ova kinetička jednačina

Predjimo sada na razmatranje gasa čestica čija je prostorna gustina čestica dovoljno mala, tako da je srednje rastojanje između čestica mnogo

⁵Fourier-ova transformacija funkcije $f(x, t)$ definisana je sledećom formulom: $\tilde{f}(k, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, t) e^{ikx} dx$, gde je $i = \sqrt{-1}$ imaginarna jedinica. Primenjujući Fourier-ovu transformaciju na (8.46) dobijamo

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} e^{ikx} dx = D \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} e^{ikx} dx.$$

Na levoj strani parcijalni izvod po vremenu može izaći ispred integrala, a integral na desnoj strani možemo dva puta parcijalno integraliti (uz uslov $f(x, t) \rightarrow 0$, kada $x \rightarrow \pm\infty$), nakon čega poslednji izraz postaje

$$\frac{\partial \tilde{f}(k, t)}{\partial t} = -Dk^2 \tilde{f}(k, t).$$

Odavde sledi rešenje u obliku $\tilde{f}(k, t) = A_k e^{-Dk^2 t}$, gde je A_k integraciona konstanta koju odredjujemo iz početnog uslova. Pošto je u $t = 0$ čestica bila u tački x_0 , početni uslov možemo izraziti preko Dirac-ove δ funkcije $f(x, 0) = \delta(x - x_0)$, odakle je $\tilde{f}(k, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, 0) e^{ikx} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - x_0) e^{ikx} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx_0}$, pa je $A_k = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx_0}$. Primenjujući inverznu Fourier-ovu transformaciju na funkciju $\tilde{f}(k, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx_0 - Dk^2 t}$, po formuli $f(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{f}(k, t) e^{-ikx} dk = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ik(x-x_0) - Dk^2 t} dk$, nakon svodjenja poslednjeg izraza na integral oblika (3.26), lako sledi (8.47).

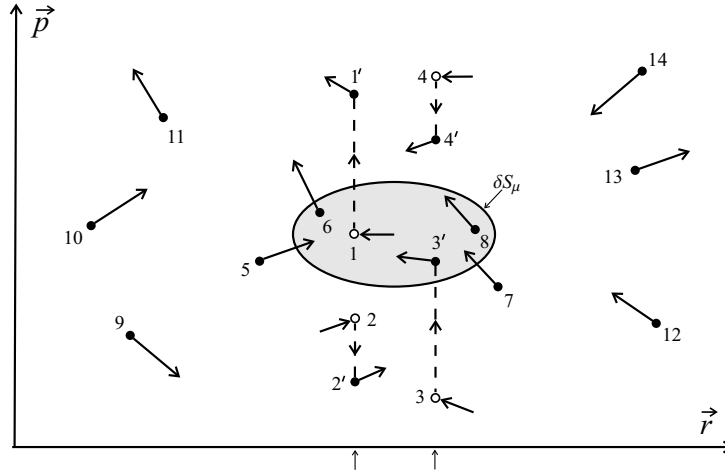
veće u odnosu na radijus dejstva čestice, $\bar{d} \gg r_d$. Pošto se čestice kreću konačnim brzinama, to znači da je vremenski interval u toku koga posmatrana čestica interaguje sa ostalim česticama iz sistema mnogo manji od vremenskog intervala između dve interakcije, $\delta t_{int} \ll \tau$. Zbog pretpostavke o maloj gustini, verovatnoća da uočena čestica u toku vremena δt_{int} interaguje sa većim brojem čestica je mala, pa možemo smatrati da se interakcije u sistemu dešavaju u vidu kratkotrajnih binarnih sudara. Pošto se između dva sudara posmatrana čestica nalazi van domašaja dejstva ostalih čestica, na nju praktično ne deluju unutrašnje sile i ona će se kretati samo pod dejstvom spoljašnjih sila (ako se sistem nalazi u spoljašnjem polju). U odsustvu spoljašnjih sila, putanja čestice između dve interakcije biće pravolinijska, sa konstantnim impulsom, a rezultujuća putanja nakon većeg broja sudara izgledaće u obliku cik-cak linije.

Analizirajmo u μ prostoru kretanje fazne tačke koja reprezentuje jednu česticu, za vreme sudara sa nekom od ostalih čestica iz sistema. Neka je \vec{p}_1 impuls posmatrane čestice neposredno pre sudara, a \vec{p}'_1 odmah posle sudara. Pošto je vreme sudara kratko $\delta t_{int} \ll \tau$, promena impulsa će se dešavati na veoma kratkom putu sa praktično konstantnim vektorom položaja čestice \vec{r}_1 , pa možemo smatrati da do promene $\vec{p}_1 \rightarrow \vec{p}'_1$ dolazi trenutno. U μ prostoru to znači da fazna tačka koja opisuje česticu koja je pretrpela sudar, trenutno menja koordinate iz (\vec{p}_1, \vec{r}_1) u (\vec{p}'_1, \vec{r}_1) (ovde treba uočiti da u trenutku sudara do promene koordinata u μ prostoru dolazi zbog promene impulsa, dok je prostorna koordinata konstantna). Vidimo da u trenutku sudara, fazna tačka nestaje iz dela μ prostora koji obuhvata tačku (\vec{p}_1, \vec{r}_1) i pojavljuje se u drugom delu faznog prostora oko tačke (\vec{p}'_1, \vec{r}_1) . Dakle, u μ prostoru postoje izvori i ponori faznih tačaka, uzrokovani binarnim sudarima između čestica.

Predjimo sada na formiranje diferencijalne jednačine, koja pod navedenim pretpostavkama, određuje vremensku evoluciju jednočestične funkcije raspodele. Posmatrajmo u μ prostoru proizvoljnu zatvorenu površ δS_μ koja obuhvata zapreminu $\delta\mu$ (Slika 8.1). Broj faznih tačaka u oblasti $\delta\mu$, koji istovremeno predstavlja i broj čestica čiji impulsi i koordinate leže u $\delta\mu$, iznosiće $N_{\delta\mu} = \int_{\delta\mu} f(\vec{p}, \vec{r}, t) d\mu$. Vremensku promenu broja faznih tačaka u posmatranoj oblasti μ prostora, možemo opisati jednačinom

$$\frac{\partial N_{\delta\mu}}{\partial t} = \int_{\delta\mu} \frac{\partial f(\vec{p}, \vec{r}, t)}{\partial t} d\mu = - \oint_{\delta S_\mu} f \vec{u} \cdot d\vec{S}_\mu - \frac{\delta N_-}{\delta t} + \frac{\delta N_+}{\delta t}. \quad (8.48)$$

Prvi član na desnoj strani, predstavlja broj faznih tačaka, koje u jedinici vremena *kontinualno* proteknu kroz površ δS_μ , faznom brzinom $\vec{u} = (\dot{\vec{p}}, \dot{\vec{r}})$. Ovaj član odgovara kretanju onih čestica kroz μ prostor, koje u datom



Slika 8.1: Kretanje faznih tačaka kroz μ prostor u veoma kratkom vremenskom intervalu $\delta t \rightarrow 0$. Svaka tačka reprezentuje po jednu česticu iz sistema, koji se u konkretnom slučaju sastoji od 14 čestica. Osenčena oblast predstavlja deo zapremine $\delta\mu$, jednočestičnog faznog prostora (koju zatvara površ δS_μ) u kojoj vršimo posmatranje promene broja faznih tačaka za vreme δt . Fazne tačke, označene brojevima 5, 6 i 7, kontinualno prolaze kroz površ δS_μ i opisane su prvim članom u izrazu (8.48). Čestice 1 i 2 se sudaraju, i pri tome njihove reprezentativne tačke trenutno napuštaju oblasti označene belim kružićima i prelaze u nove oblasti 1' i 2', pri čemu fazna tačka 1 napušta oblast $\delta\mu$, čime se broj faznih tačaka u $\delta\mu$ smanjuje. Ovaj proces opisan je drugim članom u (8.48). Slično se događja i sa česticama 3 i 4, pri čemu reprezentativna tačka 3 čestice nakon sudara trenutno ulazi u oblast $\delta\mu$ i daje doprinos povećanju broja faznih tačaka u $\delta\mu$ (treći član u (8.48)). Strelice na \vec{r} osi označavaju prostorne koordinate u kojima se događaju opisani sudari. Ostale reprezentativne tačke, označene brojevima od 8 do 14, u toku vremena δt , ili ostaju u oblasti $\delta\mu$ (tačka 8) ili van nje (tačke od 9 do 14) pa ne daju doprinos promeni broja faznih tačaka u $\delta\mu$, za posmatrani vremenski interval.

veoma kratkom intervalu vremena nisu doživele sudar, a protiču kroz površ δS_μ . Ostala dva člana predstavljaju odstupanje od jednačine kontinuiteta i opisuju efekat promene broja faznih tačaka u posmatranoj oblasti usled sudara. Pri tome fazne tačke ne protiču kroz površ δS_μ , već *trenutno* nastaju i nestaju u oblasti $\delta\mu$. Član $-\frac{\delta N_-}{\delta t}$ opisuje trenutno smanjenje broja faznih tačaka, koje reprezentuju čestice čije su fazne koordinate pre sudara pripadale datoj oblasti i napustile je nakon sudara, a član $\frac{\delta N_+}{\delta t}$ odgovara trenutnom priraštaju broja faznih tačaka u datoj oblasti, koje reprezentuju one čestice čije fazne tačke nakon sudara izranjaju u oblasti $\delta\mu$, a pre sudara su bile van nje. Po teoremi o srednjoj vrednosti leva strana poslednjeg izraza iznosi $\int_{\delta\mu} \frac{\partial f}{\partial t} d\mu = \overline{\frac{\partial f}{\partial t}} \delta\mu$. Ako $\delta\mu \rightarrow 0$, sažimajući se oko

proizvoljne tačke (\vec{p}, \vec{r}) , izraz (8.48) postaje

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{1}{\delta\mu} \oint_{\delta S_\mu} f \vec{u} \cdot d\vec{S}_\mu - \frac{1}{\delta\mu} \frac{\delta N_-}{\delta t} + \frac{1}{\delta\mu} \frac{\delta N_+}{\delta t}. \quad (8.49)$$

Prvi član s desne strane po definiciji predstavlja divergenciju vektora $f\vec{u}$ u μ prostoru i iznosi

$$\operatorname{div}(f\vec{u}) = \frac{\partial}{\partial \vec{p}}(f\dot{\vec{p}}) + \frac{\partial}{\partial \vec{r}}(f\dot{\vec{r}}) = \dot{\vec{p}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} + \dot{\vec{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + f \left(\frac{\partial \dot{\vec{p}}}{\partial \vec{p}} + \frac{\partial \dot{\vec{r}}}{\partial \vec{r}} \right). \quad (8.50)$$

Član u zagradi je, na osnovu Hamilton-ovih jednačina (1.3), identički jednak nuli, pa je

$$\operatorname{div}(f\vec{u}) = \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}}, \quad (8.51)$$

gde je $\vec{F} = \dot{\vec{p}}$ sila koja deluje na česticu koja se nalazi u tački faznog prostora (\vec{p}, \vec{r}) , a $\vec{p} = m\dot{\vec{r}}$ impuls čestice. Između dva sudara interakcija između čestica je zanemarljiva i čestica se može ubrzavati samo pod dejstvom spoljašnje sile, tako da je prvi član različit od nule samo ako postoji spoljašnje polje. Uvrštavanjem (8.51) u (8.49) dobijamo

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} + \frac{\vec{p}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} = -\frac{1}{\delta\mu} \frac{\delta N_-}{\delta t} + \frac{1}{\delta\mu} \frac{\delta N_+}{\delta t}. \quad (8.52)$$

Ostaje nam još da izračunamo članove na desnoj strani koji opisuju broj faznih tačaka koje nestaju (odnosno nastaju) u jedinici vremena i u jediničnoj oblasti faznog prostora, usled trenutne promene impulsa čestica pri binarnim sudarima. U tom cilju uvedimo gustinu verovatnoće interakcije u jedinici vremena

$$W \left[(\vec{p}_1, \vec{r}_1), (\vec{p}_2, \vec{r}_2) \rightarrow (\vec{p}'_1, \vec{r}'_1), (\vec{p}'_2, \vec{r}'_2) \right], \quad (8.53)$$

koja određuje elementarnu verovatnoću po jediničnom intervalu vremena

$$dw = W \left[(\vec{p}_1, \vec{r}_1), (\vec{p}_2, \vec{r}_2) \rightarrow (\vec{p}'_1, \vec{r}'_1), (\vec{p}'_2, \vec{r}'_2) \right] d\mu'_1 d\mu'_2, \quad (8.54)$$

da se dve čestice, koje su se pre interakcije nalazile u različitim delovima jednočestičnog faznog prostora $d\mu_1 = d\vec{p}_1 d\vec{r}_1$ i $d\mu_2 = d\vec{p}_2 d\vec{r}_2$, nakon interakcije nadju u elementima $d\mu'_1 = d\vec{p}'_1 d\vec{r}'_1$ i $d\mu'_2 = d\vec{p}'_2 d\vec{r}'_2$. U slučaju

razredjenog gasa, interakcije se svode na binarne sudare, pri čemu do interakcije dolazi samo ako se čestice praktično nalaze u istom delu koordinatnog prostora $\vec{r}_1 \simeq \vec{r}_2 \simeq \vec{r}'_1 \simeq \vec{r}'_2$, pa izraz (8.53) ima sledeću strukturu

$$\begin{aligned} W \left[(\vec{p}_1, \vec{r}_1), (\vec{p}_2, \vec{r}_2) \rightarrow (\vec{p}'_1, \vec{r}'_1), (\vec{p}'_2, \vec{r}'_2) \right] &= \\ &= P(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}'_1) \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}'_2), \end{aligned} \quad (8.55)$$

gde funkcija $P(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}'_1, \vec{p}'_2)$ opisuje gustinu verovatnoće preraspodele impulsa para čestica koje se sudaraju u oblasti $d\vec{r}_1$, a δ označava Dirac-ovu funkciju.⁶

Ukupan broj sudara u jedinici vremena $\frac{\delta N_s}{\delta t}$, koji se desi između čestica koje se nalaze u oblastima $d\mu_1$ i $d\mu_2$, dobijamo množenjem izraza (8.54) brojem parova dN_{12} koji se može obrazovati od čestica iz posmatranih oblasti. Zbog male gustine gasa pretpostavićemo da nema korelacija između čestica (ovo je tzv. “hipoteza molekularnog haosa”),⁷ pa je $dN_{12} = dN_1 dN_2$, gde je $dN_1 = f(\vec{p}_1, \vec{r}_1, t) d\mu_1$ broj čestica u prvoj oblasti, a $dN_2 = f(\vec{p}_2, \vec{r}_2, t) d\mu_2$ broj čestica u drugoj oblasti, tako da je

$$\begin{aligned} \frac{\delta N_s}{\delta t} &= f(\vec{p}_1, \vec{r}_1, t) d\mu_1 f(\vec{p}_2, \vec{r}_2, t) d\mu_2 \\ &\quad \times W \left[(\vec{p}_1, \vec{r}_1), (\vec{p}_2, \vec{r}_2) \rightarrow (\vec{p}'_1, \vec{r}'_1), (\vec{p}'_2, \vec{r}'_2) \right] d\mu'_1 d\mu'_2. \end{aligned} \quad (8.56)$$

⁶Pošto se sudar događa trenutno, možemo smatrati da spoljašnje polje ne menja ukupan impuls para čestica koje učestvuju u sudaru $\vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{p}'_1 + \vec{p}'_2$, već može doći samo do preraspodele impulsa unutar para čestica. Ako je još sudar elastičan, važiće i zakon održanja ukupne kinetičke energije, zbog čega je $\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2 = \vec{p}'_1{}^2 + \vec{p}'_2{}^2$, pa $P(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}'_1, \vec{p}'_2)$ možemo dalje rastaviti na nesingularni P_{ns} i singularni deo, opisan Dirac-ovim δ funkcijama

$$P(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) = P_{ns}(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) \delta(\vec{p}_1 + \vec{p}_2 - \vec{p}'_1 - \vec{p}'_2) \delta(\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2 - \vec{p}'_1{}^2 - \vec{p}'_2{}^2).$$

⁷Ako uzmemo u obzir korelacije između čestica koje se istovremeno nalaze u oblastima $d\mu_1$ i $d\mu_2$, tada broj različitih parova između čestica iz tih oblasti iznosi $dN_{12} = f^{(2)}(\vec{p}_1, \vec{r}_1, \vec{p}_2, \vec{r}_2, t) d\mu_1 d\mu_2$, gde je

$$f^{(2)}(\vec{p}_1, \vec{r}_1, \vec{p}_2, \vec{r}_2, t) = \int_{\Gamma_{N-2}} f^{(N)}(\vec{p}_1, \vec{r}_1, \dots, \vec{p}_N, \vec{r}_N, t) d\Gamma_{N-2},$$

dvočestična funkcija raspodele, normirana po sličnom principu kao jednočestična funkcija

$$\int \int f^{(2)}(\vec{p}_1, \vec{r}_1, \vec{p}_2, \vec{r}_2, t) d\mu_1 d\mu_2 = N(N-1) \simeq N^2.$$

U odsustvu korelacija važi: $f^{(2)}(\vec{p}_1, \vec{r}_1, \vec{p}_2, \vec{r}_2, t) = f(\vec{p}_1, \vec{r}_1, t) f(\vec{p}_2, \vec{r}_2, t)$, odnosno $dN_{12} = f(\vec{p}_1, \vec{r}_1, t) f(\vec{p}_2, \vec{r}_2, t) d\mu_1 d\mu_2$.

Broj sudara koji pretrpe čestice koje se nalaze u delu jednočestičnog faznog prostora $d\mu_1$ (odnosno čestice sa impulsima $(\vec{p}_1, \vec{p}_1 + d\vec{p}_1)$, i prostornim koordinatama $(\vec{r}_1, \vec{r}_1 + d\vec{r}_1)$), nalazimo integracijom poslednjeg izraza po svim ostalim delovima tog prostora, tj. po μ_2, μ'_1 i μ'_2 . Ovaj broj istovremeno predstavlja i broj faznih tačaka $\frac{\delta N_-}{\delta t}$ koje u jedinici vremena trenutno napuste oblast $d\mu_1$. Smenom (8.55) u (8.56), vodeći računa o prisustvu δ funkcija, nakon navedene integracije nalazimo

$$\frac{\delta N_-}{\delta t} = d\mu_1 \int \int \int f(\vec{p}_1, \vec{r}_1, t) f(\vec{p}_2, \vec{r}_1, t) P(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) d\vec{p}_2 d\vec{p}'_1 d\vec{p}'_2, \quad (8.57)$$

odnosno

$$\frac{1}{d\mu_1} \frac{\delta N_-}{\delta t} = \int \int \int f_1 f_2 P(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) d\vec{p}_2 d\vec{p}'_1 d\vec{p}'_2, \quad (8.58)$$

gde smo uveli oznake $f_1 = f(\vec{p}_1, \vec{r}_1, t)$, $f_2 = f(\vec{p}_2, \vec{r}_1, t)$.

Istovremeno sa procesom $(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}'_1, \vec{p}'_2)$ koji dovodi do smanjenja broja faznih tačaka u oblasti $d\mu_1$, dešava se proces $(\vec{p}'_1, \vec{p}'_2 \rightarrow \vec{p}_1, \vec{p}_2)$ suprotnog smera, koji ima za posledicu trenutni priraštaj broja faznih tačaka u istoj oblasti. Fazne tačke koje nastaju u $d\mu_1$, reprezentuju one čestice, koje nakon sudara imaju impuls \vec{p}_1 . Analognim rezonovanjem dobijamo

$$\frac{1}{d\mu_1} \frac{\delta N_+}{\delta t} = \int \int \int f'_1 f'_2 P(\vec{p}'_1, \vec{p}'_2 \rightarrow \vec{p}_1, \vec{p}_2) d\vec{p}_2 d\vec{p}'_1 d\vec{p}'_2, \quad (8.59)$$

gde je sada $f'_1 = f(\vec{p}'_1, \vec{r}_1, t)$ i $f'_2 = f(\vec{p}'_2, \vec{r}_1, t)$. Ovde treba naglasiti da prostorna koordinata u svim jednočestičnim funkcijama raspodele f_1, f_2, f'_1 i f'_2 , koje figurišu u (8.58) i (8.59), ima istu vrednost \vec{r}_1 . Kombinacijom poslednja dva izraza nalazimo

$$\frac{1}{d\mu_1} \left(\frac{\delta N_+}{\delta t} - \frac{\delta N_-}{\delta t} \right) = \int \int \int \left[f'_1 f'_2 P(\vec{p}'_1, \vec{p}'_2 \rightarrow \vec{p}_1, \vec{p}_2) - f_1 f_2 P(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) \right] d\vec{p}_2 d\vec{p}'_1 d\vec{p}'_2. \quad (8.60)$$

Razmotrimo odnos verovatnoća $P(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}'_1, \vec{p}'_2)$ i $P(\vec{p}'_1, \vec{p}'_2 \rightarrow \vec{p}_1, \vec{p}_2)$ sa aspekta simetrije. Ako je u pitanju sistem identičnih čestica, očigledno je da permutacija čestica pre ili posle sudara neće promeniti vrednost funkcije P , odnosno važiće

$$P(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) = P(\vec{p}_2, \vec{p}_1 \rightarrow \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) = P(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}'_2, \vec{p}'_1). \quad (8.61)$$

S druge strane, ukoliko je sistem izolovan, ili se nalazi u vremenski nezavisnom spoljašnjem polju, važiće princip detaljnog balansa, tj. procesi $P(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}'_1, \vec{p}'_2)$ i $P(\vec{p}'_1, \vec{p}'_2 \rightarrow \vec{p}_1, \vec{p}_2)$ će biti simetrični

$$P(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) = P(\vec{p}'_1, \vec{p}'_2 \rightarrow \vec{p}_1, \vec{p}_2). \quad (8.62)$$

U slučaju razredjenog gasa princip detaljnog balansa ostaje na snazi čak i u slučaju kada je spoljašnje polje vremenski zavisno. Naime, u trenutku sudara možemo smatrati da su unutrašnje sile beskonačno velike u poređenju sa spoljašnjim silama, koje se u odnosu na unutrašnje mogu zanemariti. Navedena simetrija važi u slučaju kada čestice smatramo materijalnim tačkama. Medjutim, pošto čestice imaju svoju unutrašnju strukturu lako se možemo uveriti da ako čestice nisu sferno simetričnog oblika, navedena simetrija sudara će biti narušena, pa u tom slučaju princip detaljnog balansa neće važiti. Imajući u vidu navedena ograničenja, na osnovu relacija (8.60) i (8.62), izraz (8.52) možemo u tački (\vec{p}_1, \vec{r}_1) napisati u obliku

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \vec{F}_1 \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{p}_1} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}_1} = \iint (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) P(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) d\vec{p}_2 d\vec{p}'_1 d\vec{p}'_2. \quad (8.63)$$

Dobijena jednačina se zove *Boltzmann-ova kinetička (transportna) jednačina*, u kojoj je nepoznata veličina jednočestična funkcija raspodele. Iz strukture izraza (8.63) vidimo da je to komplikovana nelinearna integro-diferencijalna jednačina. Integral koji figuriše na desnoj strani jednačine zove se Boltzmann-ov kolizioni integral.

8.5 H–teorema

Boltzmann-ova jednačina daje vremensku evoluciju jednočestične funkcije raspodele u μ prostoru. Da bi opisao proces postizanja ravnotežnog stanja, Boltzmann je uveo tzv. *H*–funkciju, definišući je na sledeći način

$$H(t) = \int_{\mu} f(\vec{p}, \vec{r}, t) \ln f(\vec{p}, \vec{r}, t) d\mu, \quad (8.64)$$

gde se integracija vrši po celom μ prostoru. Boltzmann-ova *H*–teorema tvrdi da ako funkcija $f(\vec{p}, \vec{r}, t)$ zadovoljava kinetičku jednačinu (8.63), tada je $dH(t)/dt \leq 0$, odnosno $H(t)$ ne može da raste s vremenom. Da bi dokazali navedeno tvrdjenje umesto promenljivih \vec{p} i \vec{r} po kojima se integrali stavimo \vec{p}_1 i \vec{r}_1 , a zatim diferencirajmo $H(t)$ po vremenu

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int_{\mu_1} \frac{\partial f_1}{\partial t} (\ln f_1 + 1) d\mu_1. \quad (8.65)$$

Parcijalni izvod pod integralom možemo izraziti iz Boltzmann-ove jednačine (8.63), na osnovu čega sledi

$$\begin{aligned} \frac{dH(t)}{dt} = & - \int \int \left(\vec{F}_1 \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{p}_1} + \frac{\vec{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}_1} \right) (\ln f_1 + 1) d\vec{r}_1 d\vec{p}_1 \\ & + \int \cdots \int (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) P(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) (\ln f_1 + 1) d\vec{r}_1 d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 d\vec{p}'_1 d\vec{p}'_2. \end{aligned} \quad (8.66)$$

Prvi član predstavlja integral po zapremini jednočestičnog faznog prostora i može se, uz pomoć relacije (8.51) i Gauss-ove teoreme, transformisati u površinski. Ako na granicama te površi (tj. za veliko \vec{r}_1 i \vec{p}_1) važi $f(\vec{p}_1, \vec{r}_1, t) \rightarrow 0$, tada ovaj član postaje jednak nuli, pa je

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int \cdots \int (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) P(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) (\ln f_1 + 1) d\vec{r}_1 d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 d\vec{p}'_1 d\vec{p}'_2 \quad (8.67)$$

Ako u ovom izrazu izvršimo permutaciju $\vec{p}_1 \rightleftharpoons \vec{p}_2$, imamo

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int \cdots \int (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) P(\vec{p}_2, \vec{p}_1 \rightarrow \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) (\ln f_2 + 1) d\vec{r}_1 d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 d\vec{p}'_1 d\vec{p}'_2 \quad (8.68)$$

Sabiranjem zadnje dve jednačine, imajući u vidu osobinu (8.61), dobijamo

$$\begin{aligned} \frac{dH(t)}{dt} = & \frac{1}{2} \int \cdots \int (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) P(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) \\ & \times (\ln f_1 + \ln f_2 + 2) d\vec{r}_1 d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 d\vec{p}'_1 d\vec{p}'_2. \end{aligned} \quad (8.69)$$

Dalje, u (8.69) možemo izvršiti dve permutacije: $\vec{p}_1 \rightleftharpoons \vec{p}'_1$ i $\vec{p}_2 \rightleftharpoons \vec{p}'_2$, odakle nalazimo

$$\begin{aligned} \frac{dH(t)}{dt} = & \frac{1}{2} \int \cdots \int (f_1 f_2 - f'_1 f'_2) P(\vec{p}'_1, \vec{p}'_2 \rightarrow \vec{p}_1, \vec{p}_2) \\ & \times (\ln f'_1 + \ln f'_2 + 2) d\vec{r}_1 d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 d\vec{p}'_1 d\vec{p}'_2. \end{aligned} \quad (8.70)$$

Sabiranjem (8.69) i (8.70), a na osnovu principa detaljnog balansa (8.62), dobijamo

$$\frac{dH(t)}{dt} = \frac{1}{4} \int \cdots \int (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \ln \frac{f_1 f_2}{f'_1 f'_2} P(\vec{p}_1, \vec{p}_2 \rightarrow \vec{p}'_1, \vec{p}'_2) d\vec{r}_1 d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 d\vec{p}'_1 d\vec{p}'_2. \quad (8.71)$$

Pošto za proizvoljno x i y uvek važi $(x - y) \ln(y/x) \leq 0$, zaključujemo da je $dH(t)/dt \leq 0$, čime smo dokazali H -teoremu.

Ako uvedemo veličinu $S(t) = -kH(t)$, budući da je $dH(t)/dt \leq 0$ biće $dS(t)/dt \geq 0$, pa se $S(t)$ može se prihvatiti kao definicija za entropiju

sistema koji nije u ravnotežnom stanju. U razvijenom obliku Boltzmann-ova definicija entropije glasi

$$S(t) = -k \int_{\mu} f(\vec{p}, \vec{r}, t) \ln f(\vec{p}, \vec{r}, t) d\mu. \quad (8.72)$$

Ovde treba obratiti pažnju na razliku između Gibbs-ove definicije entropije (1.34) u kojoj figuriše funkcija raspodele celog sistema, i Boltzmann-ove definicije u kojoj figuriše jednočestična funkcija raspodele. Pored toga, Gibbs-ova entropija se ne menja sa vremenom i može se primeniti na proizvoljan sistem u stanju termodinamičke ravnoteže, dok je primena vremenski promenljive Boltzmann-ove entropije u suštini ograničena samo na jako razredjene neravnotežne gasove.

8.6 Lokalno ravnotežna Maxwell-ova raspodela

Razmotrimo stanje u kome jednočestična entropija, definisana izrazom (8.72), ima maksimalnu vrednost. Uslov za to je $dS(t)/dt = 0$, odakle na osnovu izraza (8.71), dobijamo

$$f_1 f_2 = f'_1 f'_2. \quad (8.73)$$

Napomenimo da se navedeni uslov odnosi na određeni vremenski trenutak i na jednu tačku u prostoru (jer vreme i prostorna koordinata imaju istu vrednost u svim funkcijama f_1 , f_2 , f'_1 i f'_2), pa u tom smislu poslednja relacija predstavlja uslov lokalne ravnoteže. Da bi bliže odredili oblik funkcije $f(\vec{p}, \vec{r}, t)$, uslov (8.73) možemo napisati u formi

$$\ln f_1 + \ln f_2 = \ln f'_1 + \ln f'_2. \quad (8.74)$$

Vidimo da se zbir logaritama jednočestičnih funkcija u toku sudara održava, odnosno veličina $\ln f$ predstavlja aditivni integral kretanja u odnosu na stanje pre i posle sudara, i može se izraziti preko ostalih takvih integrala kretanja.

Ako su u pitanju elastični sudari, pored mase i impulsa, i kinetička energija će biti integral kretanja, pa u tom slučaju $\ln f$ možemo predstaviti u vidu linearne kombinacije

$$\ln f(\vec{p}, \vec{r}, t) = a(\vec{r}, t) + \vec{b}(\vec{r}, t) \cdot \vec{p} + c(\vec{r}, t) \frac{\vec{p}^2}{2m}. \quad (8.75)$$

Izraz na desnoj strani možemo transformisati do potpunog kvadrata, pa jednočestičnu funkciju možemo prikazati u obliku

$$f = e^{\alpha - \frac{\beta}{2m}(\vec{p} - \vec{q})^2}, \quad (8.76)$$

gde je $\alpha = a - m\vec{b}^2/2c$, $\beta = -c$ i $\vec{q} = -m\vec{b}/c$, čime se problem određivanja jednočestične funkcije svodi na nalaženje funkcija $\alpha(\vec{r}, t)$, $\beta(\vec{r}, t)$ i $q_i(\vec{r}, t)$ ($\vec{r} = \sum_{i=1}^3 x_i \vec{e}_i$, $\vec{q} = \sum_{i=1}^3 q_i \vec{e}_i$), koje određujemo iz Boltzmann-ove jednačine (8.63), koju mora da zadovolji funkcija f . U stanju lokalne ravnoteže, zbog uslova (8.73), jednačina (8.63) u proizvoljnoj tački (\vec{p}, \vec{r}) ima oblik

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^3 \left(F_i \frac{\partial f}{\partial p_i} + \frac{p_i}{m} \frac{\partial f}{\partial x_i} \right) = 0, \quad (8.77)$$

gde su p_i i F_i komponente vektora $\vec{p} = \sum_{i=1}^3 p_i \vec{e}_i$ i $\vec{F} = \sum_{i=1}^3 F_i \vec{e}_i$. Izračunavanjem potrebnih parcijalnih izvoda funkcije f , slede jednačine koje treba da zadovolje tražene funkcije⁸

$$\sum_{i=1}^3 F_i q_i = -\frac{m}{\beta} \frac{\partial}{\partial t} \left(\alpha - \beta \frac{q^2}{2m} \right), \quad (8.78)$$

$$F_i = \left(\frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{1}{\beta} \frac{\partial \beta}{\partial t} q_i \right) + \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\alpha - \beta \frac{q^2}{2m} \right), \quad (8.79)$$

$$\frac{m}{\beta} \frac{\partial \beta}{\partial t} \delta_{ik} = \frac{\partial q_i}{\partial x_k} + \frac{\partial q_k}{\partial x_i}, \quad (8.80)$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial x_i} = 0. \quad (8.81)$$

Iz poslednje relacije primećujemo da β ne zavisi od prostornih koordinata, već samo od vremena $\beta(t)$. Fizički smisao funkcija α , β i \vec{q} možemo odrediti

⁸ Ako izraz (8.76) napišemo u obliku $f = e^{\alpha - \frac{\beta}{2m} \sum_k (p_k^2 - 2p_k q_k + q_k^2)}$, imamo

$$\frac{\partial f}{\partial t} = f \left[\frac{\partial \alpha}{\partial t} - \frac{1}{2m} \frac{\partial \beta}{\partial t} (p^2 - 2 \sum_k p_k q_k + q^2) + \frac{\beta}{m} \sum_k \frac{\partial q_k}{\partial t} (p_k - q_k) \right],$$

$$\frac{\partial f}{\partial p_i} = -f \frac{\beta}{m} (p_i - q_i),$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = f \left[\frac{\partial \alpha}{\partial x_i} - \frac{1}{2m} \frac{\partial \beta}{\partial x_i} (p^2 - 2 \sum_k p_k q_k + q^2) + \frac{\beta}{m} \sum_k \frac{\partial q_k}{\partial x_i} (p_k - q_k) \right],$$

gde je $q^2 = \sum_k q_k^2$ i $p^2 = \sum_k p_k^2$. Smenom nadjenih izvoda u (8.77) i svodjenjem dobijenog izraza na oblik

$$\gamma^{(0)} + \sum_i \gamma_i^{(1)} p_i + \sum_{i \leq k} \gamma_{ik}^{(2)} p_i p_k + \sum_i \gamma_i^{(3)} p_i p^2 = 0,$$

a zatim izjednačavanjem koeficijenata $\gamma^{(0)}$, $\gamma_i^{(1)}$, $\gamma_{ik}^{(2)}$ i $\gamma_i^{(3)}$, sa nulom (jer Boltzmann-ova jednačina mora biti zadovoljena za proizvoljne vrednosti komponenti impulsa p_i) slede redom navedene jednačine (8.78)–(8.81).

iz sledećeg razmatranja. Podjimo od izraza (8.4), za lokalnu prostornu gustinu čestica

$$n(\vec{r}, t) = \int f(\vec{p}, \vec{r}, t) d\vec{p} = e^\alpha \int e^{-\frac{\beta}{2m}(\vec{p}-\vec{q})^2} d\vec{p}. \quad (8.82)$$

Poslednji integral se nakon smene $\vec{u} = \vec{p} - \vec{q}$ svodi na proizvod tri integrala po komponentama vektora \vec{u} i njegova vrednost iznosi

$$\int e^{-\frac{\beta}{2m}(\vec{p}-\vec{q})^2} d\vec{p} = \int e^{-\frac{\beta}{2m}\vec{u}^2} d\vec{u} = \prod_{i=1}^3 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}u_i^2} du_i = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}, \quad (8.83)$$

na osnovu čega nalazimo

$$e^\alpha = n \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (8.84)$$

Dalje, nadjimo po formuli (8.5), srednju vrednost impulsa čestice

$$\begin{aligned} \langle \vec{p} \rangle &= \frac{1}{n} \int \vec{p} f(\vec{p}, \vec{r}, t) d\vec{p} = \frac{e^\alpha}{n} \int \vec{p} e^{-\frac{\beta}{2m}(\vec{p}-\vec{q})^2} d\vec{p} \\ &= \frac{e^\alpha}{n} \left(\int \vec{u} e^{-\frac{\beta}{2m}\vec{u}^2} d\vec{u} + \vec{q} \int e^{-\frac{\beta}{2m}\vec{u}^2} d\vec{u} \right) = \vec{q}, \end{aligned} \quad (8.85)$$

gde smo uveli smenu $\vec{u} = \vec{p} - \vec{q}$, pa je prvi integral u drugoj liniji, zbog neparnosti podintegralne funkcije jednak nuli, a drugi na osnovu izraza (8.83) i (8.84) iznosi $ne^{-\alpha}$, što kao konačan rezultat daje $\vec{q} = \langle \vec{p} \rangle$. Dakle, u svakoj tački \vec{r} , postoji lokalni srednji impuls \vec{q} , koji odgovara makroskopskom kretanju čestica gasa i u opštem slučaju je funkcija vremena. Veličinu \vec{q} možemo interpretirati kao impuls centra masa malog delića gasa koji se u trenutku t nalazi u tački \vec{r} , a $\vec{p} - \vec{q}$ kao impuls posmatrane čestice u sistemu reference vezanom za ovaj delić. Sa gledišta statističke mehanike, $\vec{p} - \vec{q}$ predstavlja impuls termalnog kretanja čestice u odnosu na makroskopski pokretni medij impulsa \vec{q} , pa u sistemu reference vezanom za pokretni medij možemo definisati kinetičku energiju termalnog kretanja čestice $\varepsilon_k = (\vec{p} - \vec{q})^2/2m$, čija srednja vrednost iznosi

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_k \rangle &= \frac{e^\alpha}{n} \int \frac{(\vec{p} - \vec{q})^2}{2m} e^{-\frac{\beta}{2m}(\vec{p}-\vec{q})^2} d\vec{p} = \frac{2\pi e^\alpha}{mn} \int_0^\infty u^4 e^{-\frac{\beta}{2m}u^2} du \\ &= \frac{2\pi e^\alpha}{\beta n} \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty x^{\frac{3}{2}} e^{-x} dx = \frac{2}{\beta\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta}, \end{aligned} \quad (8.86)$$

gde smo najpre uveli smenu $\vec{u} = \vec{p} - \vec{q}$ i prešli na sferne koordinate, a potom dobijeni integral smenom $x = \beta u^2/2m$ sveli na gama funkciju, i najzad iskoristili izraz (8.84) u cilju eliminacije veličine α . Po zakonu o jednakoj raspodeli energije po stepenima slobode imamo $\langle \varepsilon_k \rangle = \frac{3}{2}kT$, odakle zaključujemo da je

$$\beta(t) = \frac{1}{kT(t)}. \quad (8.87)$$

Primetimo da pošto β zavisi samo od vremena ali ne i prostornih koordinata, isti zaključak će važiti i za temperaturu $T(t)$, koja će imati istu vrednost u svim prostornim tačkama, ali se može menjati sa vremenom.

Konačno, na osnovu izraza (8.84) i (8.87), funkciju (8.76) možemo predstaviti u vidu

$$f(\vec{p}, \vec{r}, t) = \frac{n(\vec{r}, t)}{[2\pi mk T(t)]^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{[\vec{p}-\vec{q}(\vec{r}, t)]^2}{2mk T(t)}}. \quad (8.88)$$

Na osnovu dobijenih rezultata poslednju formulu možemo interpretirati kao opšti oblik Maxwell-ove raspodele po jednočestičnim impulsima \vec{p} , u tački \vec{r} i trenutku t , sa lokalnom srednjom vrednošću gustine $n(\vec{r}, t)$ i impulsa $\vec{q}(\vec{r}, t)$.

Formula (8.88) opisuje jednočestičnu funkciju raspodele u stanju lokalne ravnoteže, nakon procesa relaksacije opisanog Boltzmann-ovom kinetičkom jednačinom. Ukoliko je sistem izolovan $F_i = 0$, nakon ove relaksacije, nastaje još jedan proces relaksacije (koji nije opisan Boltzmann-ovom jednačinom) koji će, kao što znamo iz termodinamike, sistem dovesti u stanje termodinamičke (globalne) ravnoteže. Ako se ceo sistem nalazi u sudu konačne zapremine, u termodinamički ravnotežnom stanju ne može postojati bilo kakav oblik makroskopskog kretanja delića $\vec{q} = 0$. Tada iz jednačina (8.78)–(8.81), zbog $q_i = F_i = 0$, redom sledi $\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{\partial \alpha}{\partial x_i} = \frac{\partial \beta}{\partial t} = \frac{\partial \beta}{\partial x_i} = 0$, odnosno α i β i će biti konstantne veličine u prostoru i vremenu, što će važiti i za prostornu gustinu čestica n i temperaturu T . Dakle, u procesu makroskopske relaksacije lokalno ravnotežna Maxwell-ova raspodela prelazi u termodinamički ravnotežnu Maxwell-ovu raspodelu

$$f(\vec{p}) = \frac{n}{(2\pi mk T)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{\vec{p}^2}{2mk T}}, \quad (8.89)$$

koja ne zavisi od prostornih koordinata i vremena. Pošto jednočestična funkcija raspodele predstavlja gustinu broja čestica u μ prostoru, integracijom poslednjeg izraza po zapremini sistema V i deljenjem sa ukupnim brojem čestica N , sledi ranije dobijeni izraz (3.90), za Maxwell-ovu raspodelu verovatnoće po impulsima jedne čestice, u termodinamički ravnotežnom stanju.

8.7 Ireverzibilnost makroskopskih procesa

Razmotrimo odnos mikroskopskih zakona, koji određuju unutrašnju dinamiku kretanja sistema s jedne strane, i neravnotežnih makroskopskih procesa sistema s druge strane, sa aspekta reverzibilnosti.

Zakoni kretanja klasične mehanike (Hamilton-ove ili Newton-ove jednačine, za konzervativan sistem) invarijantni su na promenu znaka vremena, odnosno na transformaciju

$$t \rightarrow -t, \quad \vec{r} \rightarrow \vec{r}, \quad \vec{p} \rightarrow -\vec{p}. \quad (8.90)$$

Inverzija vremena znači, da ako u nekom trenutku kretanja sistema, promeni znak trenutnih vrednosti impulsa svih čestica, da će se kretanje od tog trenutka odvijati u suprotnom smeru. Ako sa t_0 označimo početak kretanja, a sa $t_1 > t_0$ trenutak vremenske inverzije, tada će u nekom kasnijem trenutku $t_1 + \Delta t$ položaji i impulsi čestica imati vrednosti $\vec{r}_i(t_1 + \Delta t) = \vec{r}_i(t_1 - \Delta t)$ i $\vec{p}_i(t_1 + \Delta t) = -\vec{p}_i(t_1 - \Delta t)$. Pri tome će sistem prolaziti kroz sva mikrostanja kroz koja je prošao u direktnom kretanju, samo u obrnutom redosledu. Naime, kretanje čestica sistema od trenutka inverzije t_1 , izgledaće kao slika sa filmske trake koju reprodukujemo unatrag. U trenutku $t_1 + (t_1 - t_0)$ sve čestice će zauzeti isti položaj kao u početnom trenutku t_0 , odnosno sistem će se vratiti u početno stanje, samo sa suprotnim impulsima.

Ako sistem učestvuje u nekom makroskopskom procesu koji sistem prevodi iz proizvoljnog neravnotežnog stanja u stanje termodinamičke ravnoteže, taj proces je kao što znamo ireverzibilan. Pri tome, na osnovu drugog zakona termodinamike, entropija sistema može samo da raste. Postavlja se pitanje, kako objasniti ireverzibilnost procesa u kojima učestvuju makroskopski sistemi, ako znamo da je sa mikroskopske tačke gledišta, kretanje čestica reverzibilan proces.

Analizirajući mehaničko kretanje čestica sistema, uz pretpostavku važnija principa mikroskopske reverzibilnosti, Loschmidt je primetio da ako sistem između trenutaka t_0 i t_1 , učestvuje u nekom procesu pri kome dolazi do porasta entropije $dS > 0$, tada možemo, počevši od trenutka t_1 , na pogodan način promenom znaka impulsa svih čestica, realizovati inverzno kretanje, koje je isto tako moguće kao i direktno. Kako sistem pri inverznom kretanju prolazi kroz ista stanja kao pri direktnom kretanju, samo u suprotnom smeru, to znači da će između trenutaka t_1 i $t_1 + (t_1 - t_0)$ doći do smanjenja entropije $dS < 0$, što je u suprotnosti s drugim zakonom termodinamike. Pošto su i reverzibilnost mikroskopskih procesa i drugi zakon termodinamike nesumnjivi principi, imamo konfliktnu situaciju, poznatu

kao Loschmidt-ov paradoks ili paradoks reverzibilnosti. Ovde se nameće pitanje da li je uopšte moguće striktno poštujući reverzibilnost mikroskopskih zakona kretanja, izvesti drugi zakon termodinamike, koji opisuje ireverzibilne makroskopske procese.

U vezi s prethodnim razmatranjem, postavlja se i pitanje, kako je polazeći od mikroskopski reverzibilnih zakona kretanja, Boltzmann dobio ireverzibilnu jednačinu (8.63), odnosno jednačinu koja nije invarijantna na transformaciju (8.90). Iz nje kao posledica sledi H -teorema, koja tvrdi da entropija idealnog gasa u neravnotežnom procesu, može samo da raste s vremenom. Očigledno da je u nekom koraku pri njenom izvodjenju, narušen princip mikroskopske reverzibilnosti. Odgovor leži u tome da ključna pretpostavka o nekorelisanosti čestica koje učestvuju u sudaru, u jednačinu uvodi vremensku asimetriju. Naime, ako su u direktnom kretanju čestice nakon sudara imale impulse \vec{p}'_1 i \vec{p}'_2 , tada bi u inverznoj slici, na osnovu principa mikroskopske reverzibilnosti, čestice ušle u sudar s tačno utvrđenim, korelisanim, impulsima $-\vec{p}'_1$ i $-\vec{p}'_2$, što je u suprotnosti s Boltzmann-ovom pretpostavkom o nekorelisanosti čestica u toku sudara, odnosno sa hipotezom molekularnog haosa. Prema tome, Boltzmann-ova jednačina je postala vremenski ireverzibilna onog momenta kada je u čisto mehaničku jednačinu uvedna statistička pretpostavka o nekorelisanosti impulsa u toku sudara, koja je strana zakonima mehanike. Slično obrazloženje važi i za Fokker-Planck-ovu jednačinu, koja opisuje proces difuzije. Fokker-Planck-ova jednačina je ireverzibilna jer se bazira na pretpostavci o nekorelisanosti uzastopnih prelaza između mikrostanja sistema (odnosno na Markov-ljevoj prirodni kretanja čestice), čime se jedan deo informacija o kretanju čestice gubi i zamenjuje probabilističkim opisom, koji je nesimetričan na promenu znaka vremena.

Priroda drugog zakona termodinamike može se diskutovati i sa pozicija *Poincaré-ove* teoreme (teorema rekurencije). Ova teorema tvrdi, da će svaki sistem konačne energije i zapremine, posle dovoljno dugog vremena ponovo proći kroz proizvoljno malu oblast faznog Γ prostora, koja sadrži početno stanje.

Da bi dokazali navedenu teoremu, posmatrajmo proizvoljan makroskopski sistem čija energija ne može biti veća od neke vrednosti E , i koji se nalazi u konačnom delu prostora. To znači da su u Γ prostoru sva moguća mikrostanja sistema reprezentovana odredjenim skupom faznih tačaka koje se nalaze u konačnoj zapremini $\Gamma(E)$. Uočimo unutar $\Gamma(E)$ fiksiranu oblast zapremine g , koju zatvara hiperpovrš σ , tako da važi $g \ll \Gamma(E)$, i posmatrajmo proticanje faznih tačaka kroz površ σ . Neka je n_g broj faznih tačaka koje u jedinici vremena napuštaju oblast g , tj. one fazne tačke koje odgo-

varaju pozitivnom fluksu kroz σ . Pretpostavimo da medju n_g faznih tačaka postoji n'_g ($\leq n_g$) faznih tačaka koje se ne vraćaju u oblast g , i označimo sa g' njima pripadajuću faznu zapreminu. U toku vremena t ukupan broj faznih tačaka koje napuste oblast g i ne vraćaju se u nju, biće $n'_g t$, a njihova zapremina $g' t$. Ove fazne tačke nalaziće se u oblasti $\Gamma(E) - g$, jer se po pretpostavci ne vraćaju u g . Pošto se po Liouville-ovoj teoremi fazne tačke ponašaju kao nestišljiv fluid biće $g' t \leq \Gamma(E) - g$. Poslednja nejednakost može biti zadovoljena samo za konačno t , jer je $\Gamma(E)$ konačno. Da bi nejednakost bila zadovoljena za $t \rightarrow \infty$ mora biti $g' \rightarrow 0$, odnosno $n'_g \rightarrow 0$. Odavde zaključujemo da ne postoje fazne tačke koje se posle dovoljno dugog vremena (tzv. vreme rekurencije τ_R) neće vratiti u oblast g i ponovo proći proizvoljno blizu (za dovoljno malo g) svog početnog položaja, tj. praktično će se vratiti u prvobitno stanje.

Iz Poincaré-ove teoreme sledi da nema apsolutno nepovratnih procesa. Svako mikrostanje sistema, mora se spontano ponovo pojaviti, nakon vremena rekurencije. Dakle, makrofizička nepovratnost ima smisla samo u konačnom intervalu vremena. Kritikujući Boltzmann-ovu definiciju entropije, nemački matematičar Zermelo formulisao je paradoks rekurencije, koji se sastoji u sledećem. Ako entropija sistema u jednom periodu raste, u nekom kasnijem periodu mora da opada (što je suprotno drugom zakonu termodinamike), jer se po Poincaré-ovoj teoremi, nakon vremena rekurencije sistem mora vratiti u prvobitno stanje, pri čemu entropija mora ostati nepromenjena. Zermelo je zaključio da drugi zakon termodinamike predstavlja zaseban princip i da se ne može dobiti iz determinističkih zakona mehanike.

Analizirajmo na jednostavnom primeru, očevidnu makroskopsku nepovratnost procesa koji prevode sistem iz neravnotežnog u ravnotežno stanje. Posmatrajmo sud zapremine V , koji je pregradom podeljen na dva dela: V_1 i V_2 . Neka se u početnom trenutku u delu V_1 nalazi idealni gas od N čestica, a neka je deo V_2 je prazan. Uklanjanjem pregrade, čestice gasa će nesmetano prelaziti u deo V_2 i ispuniti celu zapreminu V . Postavlja se pitanje zašto se čestice gasa spontano nikad ne vraćaju u svoje početno stanje, odnosno samo u deo V_1 , kao što sledi iz Poincaré-ove teoreme. Ispostavlja se da je vreme rekurencije nepojmljivo dugo. Da bi procenili τ_R , pretpostavićemo da se radi o izolovanom sistemu, konstantne energije $E = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{p_{i\alpha}^2}{2m} = \frac{3}{2} NkT$, kome prema formuli (2.78) odgovara fazna zapremina

$$\Gamma = \frac{V^N}{N!} \frac{\left(\frac{3N\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \approx \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi emkT)^{\frac{3N}{2}}, \quad (8.91)$$

gde je u drugom koraku korišćena aproksimacija $(\frac{3N}{2})! \approx (\frac{3N}{2e})^{\frac{3N}{2}}$, koja sledi iz Stirling-ove formule (2.80). Da bi se ceo sistem vratio u prvobitno stanje, svaka čestica posle izvesnog vremena mora ponovo zauzeti isti položaj $q_{i\alpha}(0)$ i imati istu vrednost impulsa $p_{i\alpha}(0)$ kao u početnom trenutku. Ako koordinatu i impuls svake čestice, određujemo sa tačnošću δq i δp , tada proizvoljno mikrostanje sistema u faznom prostoru, možemo locirati sa tačnošću $\delta\Gamma = (\delta p \delta q)^{3N} / h^{3N} N!$. Pre nego što se vrati u početno stanje, reprezentativna fazna tačka mora proći kroz sva ostala mikrostanja, čiji broj približno iznosi $\Gamma / \delta\Gamma$. Ako do promene iz jednog u drugo mikrostanje dolazi u toku vremena τ , koje protekne između dva sudara, ukupno vreme koje je potrebno da sistem ponovo dodje u prvobitno mikrostanje biće

$$\tau_R \sim \frac{\Gamma}{\delta\Gamma} \tau = \left(\frac{V}{(\delta q)^3} \right)^N \left(\frac{2\pi emkT}{(\delta p)^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \tau. \quad (8.92)$$

Ako uzmemo da neodređenost koordinate iznosi 10% međučestičnog rastojanja $\delta q = 10^{-1} (V/N)^{1/3}$, a neodređenost impulsa 10% srednje vrednosti intenziteta impulsa $\delta p = 10^{-1} \langle p_{i\alpha}^2 \rangle^{1/2} = 10^{-1} \sqrt{mkT}$ (situacija se neće promeniti ako za neodređenosti uzmemo i veće vrednosti, recimo čak 90%) biće

$$\tau_R \sim (10^3 N)^N (2\pi e 10^2)^{3N/2} \tau \sim N^N \tau. \quad (8.93)$$

Neka se gas koji razmatramo nalazi u zapremini $V = 1 \text{ cm}^3$, gde se pod normalnim uslovima, nalazi približno $N \sim 10^{19}$ čestica idealnog gasa. Tipično vreme između dva sudara, za razredjeni gas, iznosi $\tau \sim 10^{-6} \text{ s}$. Iz ovih podataka možemo proceniti $\tau_R \sim 10^{19 \cdot 10^{19}} \text{ s}$, odakle vidimo da τ praktično ne utiče na τ_R . O koliko velikom intervalu vremena se radi, stičemo uvid ako τ_R uporedimo sa starošću Univerzuma, koja se procenjuje na $\tau_U \simeq 13,7 \cdot 10^9 \text{ godina} \simeq 4,3 \cdot 10^{17} \text{ s}$, što predstavlja jedan trenutak u odnosu na τ_R ! Iz ove analize vidimo da je vreme rekurencije praktično beskonačno, i da je nemogućnost povratka sistema u prvobitno stanje, posledica velikog broja čestica u sistemu.

Literatura

- [1] Feldman Y. *Statistical Mechanics*, The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem 1997 (<http://www.aph.huji.ac.il/feldman/statistical.htm>).
- [2] Feynman R. *Statistical Mechanics: A set of Lectures*, W. A. Benjamin, New York 1972.
- [3] Gibbs J.W. *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, Dover Publication, New York 1960 (Reprint of original 1902. edition).
- [4] Herbut F. *Kvantna mehanika za istraživače*, Prirodno-matematički Fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd 1984.
- [5] Hill T.L. *Statistical Mechanics: Principles and Selected Applications*, McGraw-Hill, New York 1956.
- [6] Huang K. *Statistical mechanics*, 2nd ed. John Wiley, New York 1987.
- [7] Huang K. *Introduction to Statistical Physics*, Taylor & Francis, London 2001.
- [8] Isihara A. *Statistical Physics*, Academic Press, New York – London 1971.
- [9] Kubo R. *Statistical Mechanics*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1968.
- [10] Landau L.D. and Lifshitz E.M. *Statistical Physics*, Addison-Wesley 1969.
- [11] Milić B. *Statistička Fizika*, Naučna Knjiga, Beograd 1970.
- [12] Milić B., Milošević S. i Dobrosavljević Lj. *Zbirka Zadataka iz Teorijske Fizike III deo: Statistička Fizika*, Naučna Knjiga, Beograd 1979.

-
- [13] Milošević S. *Osnovi Fenomenološke Termodinamike*, Privredno-Finansijski Vodič, Beograd 1979.
- [14] Mušicki Dj. *Uvod u Teorijsku Fiziku II – Statistička Fizika*, Prirodno-matematički Fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd 1984.
- [15] Nattermann T. *Statistische Physik*, University of Cologne, Köln 1999 (http://www.thp.uni-koeln.de/natter/data/stat_pdf.zip).
- [16] Pathria R.K. *Statistical Mechanics*, 2nd ed. Butterworth-Heinemann, Oxford 1996.
- [17] Reichl L. *A Modern Course in Statistical Physics*, 2nd ed. J. Wiley and Sons, New York 1998.
- [18] Reif F. *Statistical Physics, Berkeley Physics Course, V5*, McGraw-Hill, New York 1965.
- [19] Rumer Yu.B. and Ryvkin M.Sh. *Thermodynamics, Statistical Physics and Kinetics*, Mir Publishers, Moscow 1980.
- [20] Stanley H.E. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, Oxford 1971.
- [21] Tošić B. *Statistička Fizika*, Institut za Fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, Novi Sad 1978.

ŠTAMPARSKE GREŠKE

(septembar 2020. godine)

str.	pozicija	stoji	treba da stoji
i	7. red odozdo	težište	težište
iv	3. red odozgo	viralu	virialu
5	Slika 1.1	$\frac{\Delta \vec{p}}{\leftrightarrow}$	$\frac{\Delta \vec{q}}{\leftrightarrow}$
5	Slika 1.1	$\updownarrow \Delta \vec{q}$	$\updownarrow \Delta \vec{p}$
14	4. red odozgo	diferencijal	izvod
28	6. red ispod izraza (2.48)	zaključujemo	zaključujemo
32	1. red ispod izraza (2.65)	statističko termodina...	statističko-termodina...
41	2. red ispod izraza (3.2)	Ako sa	Sa
54	1. red odozdo	der Waals-ova	van der Waals-ova
58	2. red odozgo	disperzijom	standardnom devijacijom
67	zaglavlje	3.9 Teorema o viralu	3.9 Teorema o virialu
67	6. red odozgo	3.9 Teorema o viralu	3.9 Teorema o virialu
67	3. red ispod izraza (3.123)	<i>viral</i>	<i>virial</i>
67	3. red ispod izraza (3.123)	viralu	virialu
67	4. red ispod izraza (3.123)	viral	virial
67	3. red iznad izraza (3.124)	viralu	virialu
68	2. red odozgo	viralu	virialu
69	zaglavlje	3.9 Teorema o viralu	3.9 Teorema o virialu
69	1. red ispod izraza (3.133)	<i>viralnu</i>	<i>virialnu</i>
70	3. red u fusnoti 6	<i>viralni</i>	<i>virialni</i>
70	5. red u fusnoti 6	viralni	virialni
70	6. red u fusnoti 6	viralnog	virialnog
72	1. red odozgo	samo su veličine	samo veličine
79	1. red ispod izraza (4.45)	o obliku	u obliku
91	5. red u fusnoti 4	$\dots \delta_{k,1} \dots$	$\dots \delta_{k1} \dots$
101	2. red iznad izraza (5.71)	između E i $E^* + \Delta E^*$	između E^* i $E^* + \Delta E^*$
101	leva strana izraza (5.71)	$\rho(\hat{\mathcal{H}})$	$\hat{\rho}(\hat{\mathcal{H}})$
103	4. red iznad izraza (5.77)	Ovde je je	Ovde je
135	3. red u fusnoti 5	$\dots \left(\sum_{\ell=1}^{\infty} a_{\ell} x^{\ell} \right)^k$ a potom	$\dots \left(\sum_{\ell=1}^{\infty} a_{\ell} x^{\ell} \right)^k$, a potom
143	2. red u opisu Slike 7.5	jednačini stanja (7.62)	jednačini stanja
144	1. red ispod izraza (7.63)	temperaturama,	temperaturama iznad T_c ,
144	2. red iznad izraza (7.65)	proizvoljno T	proizvoljno $T > T_c$
165	1. red u fusnoti 3	Ukoliko bi to bio	Ukoliko to ne bi bio
171	3. red ispod izraza (8.45)	samo od od	samo od
186	7. red iznad izraza (8.91)	je prazan.	prazan.