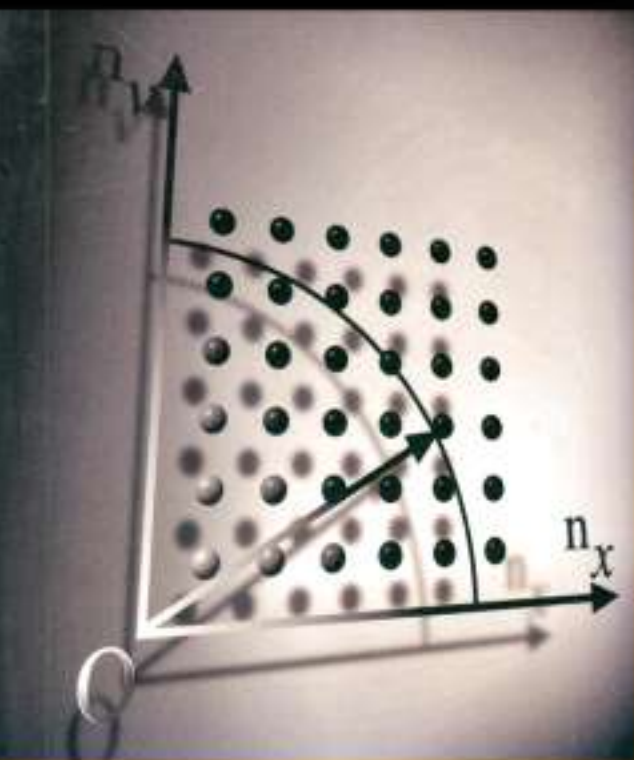


mekanika estatistikoa. sarrera



David H. Trevena

Itzultzaileak:

Josu Igartua Aldamiz

Txema Ezpeleta Arenaza

MEKANIKA ESTATISTIKOA

sarrera

David H. Trevena,

University Reader in Physics, The University of Wales Aberystwyth, UK

ITZULTZAILEAK

Josu Mirena Igartua Aldamiz

Fisika Aplikatua II Saileko irakaslea, Zientzia–Fakultatea, E.H.U.

Txema Ezpeleta Arenaza

Fisika Aplikatua II Saileko irakaslea, Farmazia–Fakultatea, E.H.U.

EUSKARAREN AZKEN ORRAZKETA

Martxel Ensunza

Euskal Filologia Saileko irakaslea, Zientzia–Fakultatea, E.H.U.

UDAKO EUSKAL UNIBERTSITATEA

Bilbo, 1996

© Josu Igartua, Txema Ezpeleta

© Udako Euskal Unibertsitatea

ISBN: 84-86967-78-3

Lege-gordailua: BI-2296-96

Inprimategia: RALI S.A. Particular de Costa, 8-10, 7. planta 48010 BILBO

Azaleko diseinua: Iñigo Ordozgoiti

Banatzaileak: UEU. General Concha 25, 6. BILBO telf. 4217145

Zabaltzen: Igerabide, 88 DONOSTIA

Joserrari eskeinia

Aurkibidea

Euskarazko itzulpenari egindako sarrera	ix
Aitinsolasa	xi
Sarrera	xiii
1. Sarrera historikoa	1
2. Oinarrizko zenbait ideia	5
2.1 Sarrera	5
2.2 Makrogoerak eta mikrogoerak	6
2.3 Partikula bereizgarri osotutako multzoa	7
2.4 Boltzmann banaketa	14
2.5 Entropia eta mikrogoeren kopurua	17
2.6 Azken laburbilduma	19
3. Boltzmann banaketa eta beronekin loturiko gaiak	21
3.1 α konstantea eta partizio-funtzioa	22
3.2 β eta k_B konstanteak	23
3.3 Partizio-funtzioaren eta bestelako funtzio termodinamikoaren arteko erlazioa	26
3.4 Endakapena	29
3.5 Multzoaren partizio-funtzioa	30
4. Gasetarako hurbilketa	33
4.1 Sarrera	33
4.2 "Kutxan dagoen partikula"-ren problema	34
4.3 Egoeren dentsitatea	36
4.4 Egoeren dentsitateari buruz zerbait gehiago	38
4.5 Zenbait kalkulu erabilgarri	39
4.6 Ohiko baldintzetan dagoen gas errealearen banaketa-funtzioa	41

5.	Gasen tratamendu zehatzagoa	45
5.1	Uhin-funtzio simetriko eta antisimetrikoak	45
5.2	Fermioien eta Bosoien mikroegoeren kopurua	48
5.3	Fermioien eta Bosoien banaketa-funtzioak	50
5.4	Gas diluitua: limite klasikoa	52
5.5	Sistema irekiak eta itxiak: α eta potentzial kimikoa	54
5.6	Hiru banaketa-funtzioen azken laburbilduma	56
6.	Maxwell/Boltzmann banaketa: gas monoatomikoak eta diatomikoak	57
I ZATIA:		
6.1	Sarrera	57
6.2	Molekula abiaduren banaketari buruzko zenbait hitz	58
6.3	Maxwell/Boltzmann (MB) motako gasaren partizio-funtzioa	61
6.4	Maxwell/Boltzmann motako limitearen (limite diluitua edo limite klasikoa) baliogarritasunari emandako begiradaxoa	63
6.5	MB motako abiadura-banaketa lortzeko era	64
6.6	Termodinamikarekiko lotura	64
6.7	Lokalizaturiko partikulei dagozkien emaitzekiko alderaketa: $N!$ faktorea.	69
II ZATIA:		
6.8	Molekula diatomikoari dagozkion partizio-funtzioa	70
6.9	F energia-askea	71
6.10	Z -rako ekarpenak eta bestelako funtzio termodinamikoak	72
6.11	Gas diatomikoari dagozkion partizio-funtzio osoa eta egoera-ekuazioa	76
6.12	Gas diatomikoaren bero-ahalmena	77
7.	Fermi/Dirac motako gasak	81
7.1	Sarrera	81
7.2	Fermi energia	82
7.3	Metaletako elektroiz osotutako gasa	85
7.4	Bero-ahalten elektronikoa	87
7.5	Fermioz osotutako gas idealaren funtzio termodinamikoak	91
7.6	Zenbait kalkulu erraz	92

7.7	Pauli paramagnetismoa	94
7.8	Helio likidoaren problema	97
7.9	^3He likidoa: fermioi-gasa moduan	99
7.10	Erdieroaletarako aplikazioa	100
7.11	Laburbilduma	104
8.	Bose/Einstein motako gasak	107
8.1	Sarrera	107
8.2	Bose/Einstein kondentsazioa	109
8.3	Bosoiz osotutako gas idealaren funtzio termodinamikoak	113
8.4	^4He -ren gaineko aplikazioa	115
8.5	Fotoiz osotutako gasa: gorputz beltzaren erradiazioa	117
8.6	Laburbilduma	121
9.	Solidoak	123
9.1	Kristal-sareen bero-ahalmenaren teoria klasikoa	123
9.2	Kuantizaturiko ozsiladore lineala	124
9.3	Solidoaren bero-ahalmenari dagokion Einstein teoria	127
9.4	Debye teoria	128
10.	Likidoak	133
10.1	Sarrera	133
10.2	Fase likidorako hurbilketak	134
10.3	Likidoen molekulen arteko elkarrekintzen izaera orokorra	138
10.4	"Esferatxo zurruna" eta beste zenbait funtzio sinple	140
10.5	Gas edo likido inperfektuari dagokion partizio-funtzioa	140
10.6	Mayers birial garapena	141
10.7	Banaketa erradialeko funtzioaren erabilera	145
10.8	Monte Carlo eta dinamika molekularren metodoak	148
10.9	Azken laburbilduma	149
11.	Aurrekoarekin loturiko beste zenbait gai	151
11.1	Gas ideal monoatomikorako $P = \frac{2U}{3V}$ eta gas fotonikorako $P = \frac{U}{3V}$ emaitzak	151

11.2	Bina energia-mailako prtikulen multzoa, Schottky anomalia	153
11.3	Bi gas perfektuen nahasketari dagokion nahasketa-entropia	157
12.	Landuriko adibideak	161
13.	Ikaslearentzako galderak eta erantzunak	169
1	Eranskina: Stirling hurbilketa	175
2	Eranskina: Lokalizaturiko partikulei dagokien	
	$\Omega = \frac{N!}{\prod_j n_j!}$ emaitza	177
3	Eranskina: Zenbait integral	179
4	Eranskina: Zenbait emaitza termodinamiko	181
5	Eranskina: Konstante fisikoak	185
	Erreferentziak	187

Euskarazko itzulpenari egindako sarrera

Esku artean duzun liburu hau 1994/95 ikasturtean zehar aurkitu nuen, Euskal Herriko Unibertsitateko Zientzia-Fakultateko Fisika Lizentziaturako 2. mailako ikasleentzako Mekanika Estatistikoari buruzko materiala bilatzen ari nintzela, orduantxe izan baitzen Termodinamika ikasgaiaren zati hori eman behar nuen lehenengo aldia. Liburua bera 1993an argitaratu zen, eta euskarazko itzulpen hau 1996an; hiru urteko aldea baino ez, ikus daitekeenez. Arrazoiak ondokoan datza: liburuaren edukina aipatutako ikasleei "eman behar" zaienarekin bat dator, erabat gainera; eta bestetik, euskaraz ez dago, orain arte behintzat, gai honi buruzko libururik. Beraz, ikusi eta goitik behera irakurritakoan, itzulpenak merezi zuela pentsatu nuen.

1994/95 ikasturteko Aste Santuan, buru-belarri eta gau eta egun lanean egon ondoren, euskarazko itzulpenaren lehenengo *bertsio klandestinoak* argia ikusi zuen; ikasturte horretako ikasleek fotokopiatutako bertsio "pirata" maiatzaren jaso zuten. "Pirata" izateaz gain, bere ezaugarrietariko beste bat, *akatsak* ziren.

Beraz, azkenengo bi ezaugarri hauek izan ezik (*piratatasuna* eta akatsen kontua), beste guztiek iraun zezaten, bi gauza egin nituen: Txema Ezpeletari pasatu nion nik idatzitakoa zuzentzeko, eta Internet-ean "Trevena" hitza sartu nuen, ea zer aurki nezakeen ikusteko.

Txema txintxoak irakurri egin zuen bai, eta ondo irakurri gainera nik idatzi nituen ehundaka folio haiek. Eta Internet-ak aurkitu zuen bai, aurkitu, zerbait; Trevena liburuaren egilearen laneko helbidea lortu nuen. Berak lan egin zuen laborategiko posta elektronikoaren arduradunarekin kontaktuan jarri nintzen eta berari esker, zenbait aste pasatutakoan, Trevena egun bizi den helbidea lortu nuen.

Berak idatzitako liburuaren euskarazko itzulpena egin nahi nuela komentatu nionean eta ea berak kontrakorik zuenentz galdetu nionean, harrituta zegoela erantzun zidan, ez baitzuen bere liburuaren itzulpenik inork egitea espero; baina, gutxiago espero zuena, euskarazko itzulpena zen. Gainera, bere ama-hizkuntza Gaelikoa zela aitortu zidan, ez Ingelesa, eta "eremu urriko hizkuntzen

problematika", sentitu eta ulertzen zuenez, proiektua aurrera eramateko animatu egin ninduen eta bere argitaletxeko buruaren helbidea eman zidan, berarekin kontaktuan jartzeko.

Argitaletxearekiko urte beteko harremanak UEUtik zuzenean eraman ditu Izarok; gutunak, baimenak, eskaerak, kontratuak etab. Eta Eusko Jaurlaritzarekiko harremanak, E.I.M.A. plangintzako diru-laguntza jaso baitzuen itzulpenaren proiektuak, Nekanek izan ditu. UEUko hiru idazkariei beraz, eskerrik beroenak, baina bereziki Nekaneri, argitaletxera bidali beharreko azken bertsioa prestatzeko eman didan "bultzadatxoagatik", horri esker irakur dezakezu eskuan duzun hori.

Itulpen-lana Fisika Aplikatua II eta Materia Kondentsatuaren Sailletako baliabideak erabiliz egin da; hau da, ordenadoreak, inprimagailuak, orriak eta abarreko materiala "doanik" erabil ahal izan dugu. Beraz, silegi da, Euskal Herriko Unibertistateari ere, aipatutako saileetako zuzendarien pertsonetan ordezkaturik dagoela, eskerrak ematea.

Eskerrak eman nahi nizkioke, baita ere, Txema Ezpeletari, hiru aldiz euskarazko bertsioa irakurtzeaz gain, beti lan egiteko eta "euskara irakasteko" prest baitago. Berarekin urte askotan lan egin dut, ikaskideak eta lankideak baitkara, eskoletarako materiala etab prestatzen, beti ere oso gustora eta gauza asko ikasten, niri dagokidanez, behintzat. Gainera, ziur nago, berak egindako iradokizunek, ulergarriago bihurtu dutela euskarazko bertsioa.

Azkenik, nola ez, Martxel Enzunza aipatu beharra daukat. Bera izan baita, azken bertsioaren "apainlea", kritikaren orrazia pasatu duena, beste askotan egin duen modu berean: pazientziaz, irakasten eta, behar bada inportanteena dena, "*kristolako*" umoreaz.

Aitzinsolasa

Orekaren Mekanika Estatistikoak merezi ez duen ezkutua eta korapilatsuaren fama dauka. Orain dela asko, 1936an, hain zuzen nire irakasle izandakoak, R. H. Fowler jaunak, idatzitako *Statistical Mechanics* liburu apartaren bigarren argitarapenean, hauxe idatzi zuen: "Ez da Printzipioei dagokien zailtasunik geratzen". Areago, teoria kuantikoaren etorrerak, sistema itxiaren energia-mailen espektroa banaketa jarraia izan beharrean diskretua dela finkatzeaz gain, beste hau ere erakutsi zigun: esku artean dugun liburuan ikus daitekeen moduan, orekaren mekanika estatistikoarekin loturik dagoen oinarritzko matematika neurri handi batean sinplifika daitekeela.

Berri hau ikasleei zabalduko dien liburuaren benetazko beharra dago. Horrezaz gain, interesgarria litzateke eurei erakustea egon badagoela eredurik zeinaren ondorioak era zehatzean landu daitezkeen, gainera errealitatetik askorik aldendu gabe. Adibideak, gas perfektua eta elektroiak dira. Oraindik gogoan daukat metalen eta isolatzaileen eroankortasunen arteko alde handiak argudio sinpleen bidez uler zitezkeela ohartzean sentitu nuen atsegina. Orain, norberari gauza bakarra geratzen zait esateko: liburu hau irakurtzerakoan argi geratuko denez, "erdieroaleen tresneriaren" oinarritzko fisika nahiz polimeroen fisika lizentziatuaren eskura daude.

Trevena Doktorearekin bat nator lizentziatuek bereziki erabiliko duten liburuaren benetazko beharra dagoela, eta gaiari buruzko goi-mailako liburuek fisikaren adar liluragarri eta erabilgarritik ikasleak uxatzen dituztela esaten duenean.

Arrakasta osoa opa diot liburuari.

H. N. V. Temperley Sc.D.

Matematika Aplikatuan Katedradun Emeritua

Cambridge-ko King's College-ko, partaide izandakoa

Smithson Research Fellow izandakoa eta Royal Society Rumford Medallist dena

Sarrera

Mekanika estatistikoari buruzko liburu asko idatzi dira, gehien bat goi-mailakoak eta nire esperientziaren arabera, oso zailak gaur egungo lizentziaturako ikaslearentzat. Azken hogeita hamar urteotan honelako ikasleentzako eskolak prestatzean eta ematean, geroz eta argiago ikusi dut aipatutako gaiari buruzko sarrera-liburu zehatzaren beharra, zeinak fisika, matematika aplikatua, kimika fisikoa, ingenieritza kimikoa, matalurgia, materialen zientzia eta polimeroen zientzia karreretako bigarren eta hirugarren ikasturteetako ikasleentzako ulerterraza eta irakurterraza izan beharko lukeen. Aipatutako hauek buruan nituela idatzi dut liburua, nahiz eta espero dudan, goi-hezkuntzako ikerlariarentzat, gobernuko zentruetakoentzat eta industriakoentzat ere erabilgarri izatea.

Sarrera historikoari ekin ondoren, Maxwell/Boltzmann, Fermi/Dirac eta Bose/Einsten estatistikak aztertzen dira liburuan zehar, baita estatistika berauen gasetarako eta solidoetarako, metalak eta erdieroaleak barne, aplikazioak ere. Bi dira liburuak dituen ezaugarri berriak, likidoei buruzko kapitulua, orain arte landu gabeko gaia, goi-mailako lanetan izan ezik, eta egindako ariketei buruzko kapitulua. Liburuan zeharreko matematika ahal izan dudana mailarik sinpleenean mantentzen saiatu naiz.

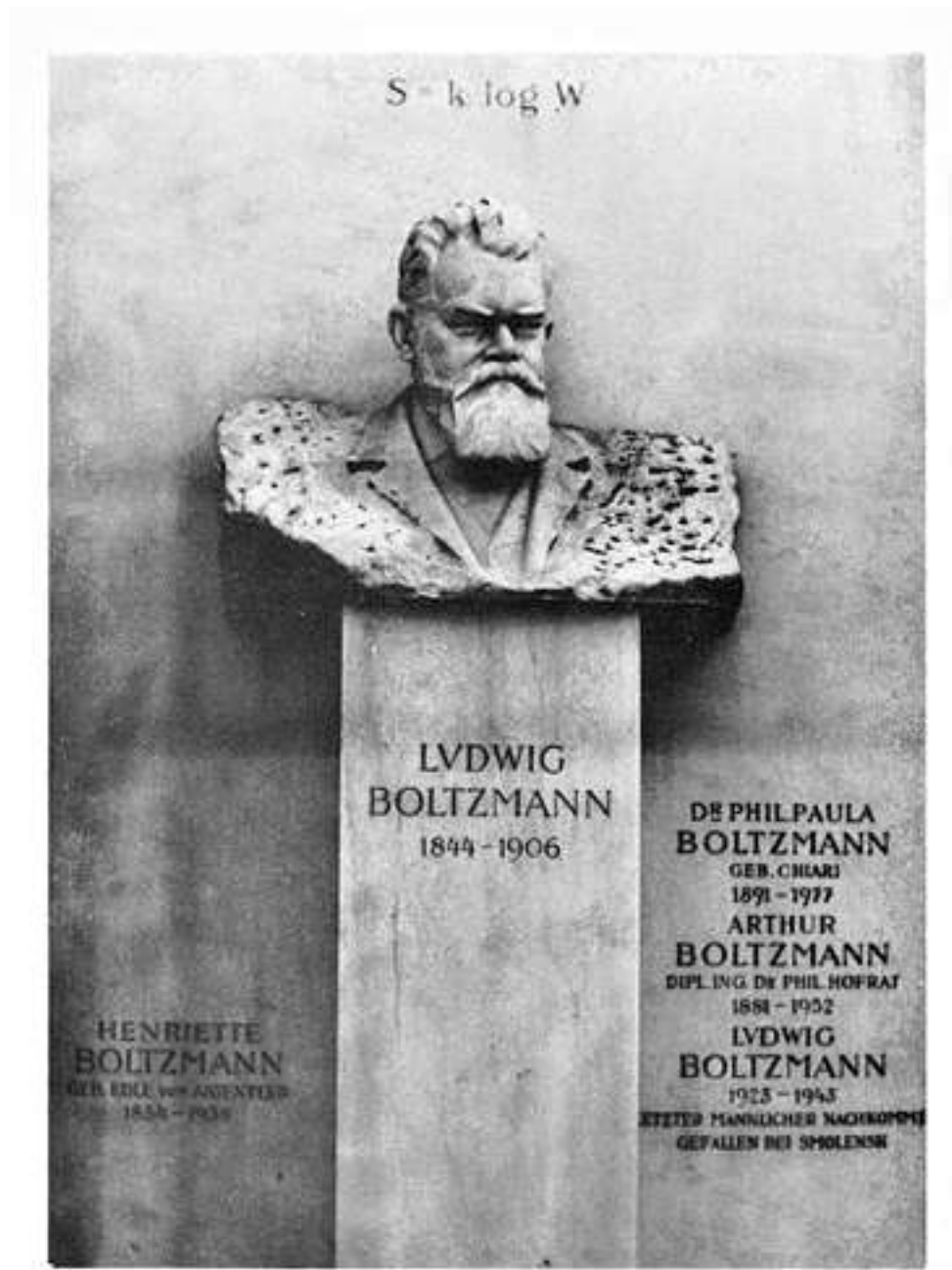
Esku artean duzun liburuaren prestakuntzan lagundu didaten lagunei eskerrak ematea gustatuko litzaidake. Zorrik handiena H. N. V. Temperley Katedradunarenganako da, idatzitako guztia pazientziaz irakurtzeaz gain hobekuntzak iradoki izanagatik. Berarekiko erlazioa 1950. urtean hasi zen, bere zuzendaritzapean, Cambridge-n ikerkuntza egin nuen urtean, eta berak emandako animo eta kideetasunari zor diot gehiena. Aberystwyth-ko Fisika Saileko lankideei ere eskerrak ematea gustatuko litzaidake: D. H. Edwards Katedradunak, D. F. Falla Dra.-k, Tutor Jenkins Dra.-k, Iestyn Morris Dra.-k eta Eleri Pryse Dra.-k idatzitakoaren zenbait zati irakurri zituzten, iradokizun erabilgarriak eginez. Lance Thomas Katedradunak eta G. O. Thomas Dra.-k euren aldetik, erretiroa hartu ondoren liburua idazteko *pies-à-terre* delakoa eman zidaten Sailean. Eskertu nahi dut Noreen Davies ere, idazkaritza lan eskergagatik. Eskerrik beroenak ere Ellis Horwood Jaunarentzat eta bere lankideentzat, argitaratzeko lanetan emandako laguntza eta lankidetzagatik.

1

Sarrera historikoa

Hitz gutxitan esateko, liburuaren helburua orekaren mekanika estatistikoa gasai, solidoei eta likido sinpleei aplikatzea da. Mekanika estatistikoaren historia, termodinamika eta teoria zinetikoarenarekin nahastuta dago. Aldi berean garatuak izan ziren hiru hauek, materiaren propietateak oso modu desberdinetan aztertzen dituzte. Oinarritzko problema molekulez osotutako multzoaren propietateak deskribatzea da, horretarako hiru hurbilketa desberdin baina erlazionatuak ditugularik. Termodinamikak molekulen propietateekiko eta molekulen arteko elkarrekintzen mekanismoekiko *independenteak* diren erlazioak ondorioztatzen ditu. Teoria zinetikoa molekula tipikoaren batezbesteko historia eraikitzen saiatzen da. Mekanika estatistikoaren arabera berriz, multzoaren oreka–propietateak, printzipioz, posibleak diren mikroegoera guztiei dagozkien energiak ezagutuz lor daitezke.

Funtsezko ideak, hemeretzigarren mendeko bigarren erdian eta hogehigarren mendeko hasieran garatu ziren nagusiki. Dena den, hasierako oinarritzko zenbait lan aurretiago egina zen, gas perfektuen teoria zinetikoarekin zerikusia zuena. Gure historia Daniel Bernoulli-k bere *Hydrodynamica* (1738) delakoan aurkeztu zuen lanarekin hasiko dugu. Materiaren izaera atomikoaz ohartuz, gasak eginiko



1.1 Irudia. Argazkian ikus daitekeenez Ludwig Boltzmann-en hilarrian bere ekuazio famatua idatzita dago. (Viena-ko Unibertsitateko Dieter Flamm Katedradunari esker lortutako argazkia.)

presioaren jatorria gas-partikulen gordegailuko hormen kontrako talkak zirela onartuz Boyle legea ondorioztatzea lortu zuen. Horren ostean, ezer gutxi aurreratu zen hurrengo mende erdian, Waterson, Clausius eta Clerk Maxwell-en lanak plazaratu ziren arte. Azken honek, molekulen abiadurari buruzko lehen artikulua Aberdeen-en 1859an aurkeztu zuen. Lan horretan orekan dagoen gasaren molekulen abiaduren Maxwell banaketa famatua aurkeztua izan zen.

Geroxeago, Boltzmann-ek Maxwell-en teoria hedatu egin zuen, gas-molekulak duen askatasun-gradu bakoitzari batezbesteko energia berbera dagokiola frogatuz. Boltzmann-ek eman zuen ekarpenik nagusia, entropia eta probabilitatearen arteko erlazioa da, eta diogun, bitxikeria gisa, horren adierazlea den $S = k_B \ln \Omega$ ekuazio famatua Vienna-ko bere hiliarrian dagoela. Egun Maxwell/Boltzmann estatistika modura ezagutzen dugunaren oinarria izan zen bere lana. Ohar gaitezen, Williard Gibbs-ek entropia eta probabilitatearen arteko erlazorik ere proposatu zuela; beraz, Boltzmann eta Gibbs mekanika estatistikoaren fundatzailetzat har ditzakegu.

1873an van der Waals-ek bere egoera-ekuazio famatua proposatu egin zuen, zeinak bai molekulen tamainera finitua bai euren arteko elkarrekintzak kualitatiboki kontutan hartzen dituen; beste modu batean esateko, van der Waals ekuazioak gas ez-perfektua deskribatzen du. Dentsitatea handituz doan heinean erakarpena garrantzitsuago bilakatzea espero denez, teoriaren arabera T_K tenperatura kritikotik beherako edozein tenperaturatan, gas ez-perfektuaren dentsitate konkriturako konpresioarekin batera "lur-jausia" dator; multzoa dentsitate altuagora kolapsatu egingo da, zeinean molekulak ia ukipenean egongo diren. Likidorako kondentsaziotzat hartzen dugu hori. Aipatutako "gas perfektuaren" zuzenketa sinple hauei esker posiblea da kualitatiboki kontutan hartzea gasetan behatutako perfekzioetiko aldentzeaz gain behaturiko kondentsazio-fenomenoak eta fase likidoaren propietateak.

Mende honen hasieran, hipotesi kuantikoaren etorrerarekin batera, Planck-ek mekanika estatistikoaren metodoak erabili zituen gorputz beltzaren erradiazioa fotoi-gas modura aztertzeko. 1907an Einstein-ek jarraipena eman zion honi solidoen bero-ahalmenari buruzko lana garatuz, geroago Debye-k eta beste zenbaitzuek aldatu zutena. Aurrerapausu handia eman zen 1924an, ideia kuantiko eta estatistikoaren konbinaketak fotoi-gasa Bose/Einstein estatistikaren bidez lantzea ekarri zuenean. Baina, horren helburua elektroien gasa zenean, Pauli eskusio-printzipioak Fermi/Dirac estatistika ekarri zuen 1926an eta 1928an, Sommerfield-en metaletako teoria. Bose/Einstein eta Fermi/Dirac estatistikak partikula-mota bakoitzari zegokion uhin-funtzioaren simetrikotasuna eta antisimetrikotasunarekin, hurrenez hurren, erlazionaturik zeudela frogatu egin

zen. Modu berean ere, Maxwell/Boltzmann banaketa Bose/Einstein eta Fermi/Dirac goi-tenperaturako kasu limitea zela frogatu egin zen. Ondoren, 1940 hamarkadan, ^4He likidoaren eta ^3He likidoaren ez-ohiko propietateak azaldu egin ziren, Bose/Einstein eta Fermi/Dirac fluido modura aztertuz, hurrenez hurren.

Berriro ere, XX. mendeko lehen hamarkadaren hasieran, von Laue-k eta kideek eta geroago W. L. Bragg-ek, solido kristalinoen egitura aztertu egin zuten X izpien difrakzioa erabiliz. Difraktatutako izpiek emandako eredu erregularrak, partikulak sare erregularreko konfigurazioan kokaturik zeudela erakutsi zuen, eta beraz, solido kristalinoek goi-irispenerako ordena ere badutela esan ohi dugu. Hurrengo urratsa, likidoen X izpien bidezko azterketa zen, zeina Debye-k eta Scherrer-ek egin zuten 1916an, kasu honetan likidoek ez zutela goi-irispenerako ordenarik gordetzen, baizik eta tokian tokiko edo behe-irispenerakoa baino ezbehatu zen. Behe-irispenerako kontzeptua azaltzeko asmotan banaketa-funtzio erradiala asmatu zen 1920an. Funtzio hori ondoko hau da: molekula tipikoaren zentruan kokaturiko behatzaileak neurtuko lukeen tokiko dentsitatearen aldakuntza, zeina X izpien bidezko eta neutroien bidezko sakabanaketarekin lotuta dagoela ikusi zen, eta solidoaren egitura kristalinoaren parekoa den. Ondorioz, likidoa behe-irispenerako ordena soilik duen solidoa bailitzan har dezakegu. Batzuetan likidoaren molekulak konfigurazio kuasi-kristalinoa eratzen dutela esan ohi da, ideia hauek likidoaren egitura aztertzeko oinarriak osotzen dutelarik.

Kontsidera ditzagun orain, gas kimiko "errealak" (elektroiz edo fotoiz osotutako gasen desberdinak direnak). XIX. mendeko bigarren erdiaren hasierako lanaren ostean, arestian aipatu dena, Jeans-ek gasen teoria gehiago garatu zuen geroago, Lennard-Jones-ek XX. mendearen lehen hamarkadetan egin zuen moduan. Honi, gas dentsoen azterketak eta Mayers-en teoria dotoreak segitu zioten. Modu honetan likidoetarako hurbilketa berria asmatu zen, hots, likidoa gas dentso modura aztertu zuena. Born-ek eta Green-ek, Kirwood-ek, Percus-ek Yevick-ek, Rushbrooke-k, Temperley-ek eta beste zenbaitzuek teoriarako ekarpen esanguratsuak egin zituzten.

Gainera, orekarik ezean ageri diren fenomenoek moduko garraio-propietateei ere aplikatu egin da mekanika estatistikoa. Beste alorretako bat, fase-trantsizioak eta gunek kritikoa izan da, zeintzuak liburu honen helburuetatik kanpo dauden, Temperley-k idatzitako *Changes of State* delako liburuan hain sakonki aztertuak izan diren horiek.

2

Oinarrizko zenbait ideia

2.1 SARRERA

Mekanika Estatistikoaren metodoek, materia osotzen duten partikula jokaeraren funtzioan materiaren bolumeneko propietateak aurrez aurre ahalmentzen gaituzte. Beste modu batez esateko, materiaren deskribapen mikroskopikotik orekarko deskribapen termodinamiko makroskopikora eramaten gaituen "zubia" da. Substantziaren azken deskribapen horrekin batera barne-energia, presioa, bero-ahalmena eta abarreko parametroak definitzen dira. Magnitude horiek guztiak substantziaren portaera deskribatuko duten eredu molekular edo mikroskopikoetatik ondoriozta daitezke.

"Mekanika estatistikoa" izenak berak azpimarratzen du metodo estatistikoak erabili beharra dagoela materiaren bolumeneko propietateak osagai indibidualen portaerarekin erlazioa ditzagun. Materiaren zatirik txikienak ere milaka atomo edukiko ditu, eta gure helburua partikula-kopuru handi horren *batezbesteko* propietateen balioak lortzea izango da osagai indibidual konkretuei buruzko informazioarik gabe. Ikusiko dugunez, metodo estatistikoak fotoiei, solidoetako uhin elastikoei eta uhin-funtzioei ez ezik, molekulei, atomoiei, elektroiei eta abarrei

ere aplika dakizkieke; helburuei begira, aipatutako guztiak "partikulak" bailiren arituko gara.

Azken urteotan lan asko egin da mekanika estatistikoaren metodoak orekarik gabeko egoeretara hedatzeko, termodinamika klasikoa prozesu itzulezinetarako hedapenaren antzeko urratsa dena. Liburuan kontsideratuko dugun arlo bakarra ondokoa da: orekaren mekanika estatistikoa. Gutxi gorabehera perfektuak diren solidoez eta gas perfektutik gertu dauden gasen ereduez arituko gara. Zailagoa den fase likidoaren kasua ere aztertu egingo dugu.

2.2 MAKROEGOERAK ETA MIKROEGOERAK

Abiapuntutzat materia apurra –gas, likido edo solido– hartuko dugu eta partikulen multzo modura kontsideratuko dugu. Beraz, esku artean, V bolumena beteko duen N partikula identikoz osotutako sistema dugu. Sistemaren egoera termodinamikoari *makroegoera* deritzogu. Sistemaren deskribapen horrek informazio nahikoa edukiko du egoera termodinamiko zehazki definituta egon dadin. Puntu honetan, sistema *isolaturik* dagoela onartuko dugu, ondorioz bere U barne-energia ez ezik, N eta V direlakoak ere konstante finkoak izango dira. Hortaz, makroegoera ondokoek definituko dute:

- (a) substantziaren kantitate finkoa, N delakoaren bidez determinatuko duguna,
- (b) finkaturik dagoen V bolumena, sistemaren gainean lanik egingo ez baita,
- (c) finkaturik dagoen U barne-energia, sistemak energiari elkarraldatu ez baitu, eta
- (d) sistemaren izaera, hots, aluminio-zatiren bat den edo hidrogenoz beteriko bolumena den.

Horrela definiturik dagoen (N, U, V) makroegoera, termodinamikaren metodoak erabiliz (N, P, T) makroegoeraren bidez deskriba dezakegu, zeina lehena baino egokiagoa gerta daitekeen esku artean dugun sistemaren kasuan.

Ondoren, multzoaren *mikroegoera* zer den ikusiko dugu. Mekanika kuantikoa erabiliz gero, multzoari dagokion ψ_W uhin-funtzioaren barnean, multzoan dauden N partikula guztien uhin-funtzioak daude. Geroago ikusiko denez (5.1 atala) ψ_W delakoak partikula indibidualen uhin-funtzioen ondoko biderkaketa du bere barnean

$$\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N$$

ψ_W uhin-funtzioak definituko duen egoera kuantikoak multzo osoaren egoera mikroskopikoa deskribatuko du, partikula bakoitzaren zehaztasunak emango baitizkigu. (N, U, V) delako makroegoerak berarekin lotuta dauden Ω mikroegoeren kopuru handia dauka. Honek, mekanika estatistikoaren oinarrizko postulatura garamatza, zeinaren arabera,

$$\begin{aligned} & \text{Isolaturiko multzoari dagozkion mikroegoera posibleekin} \\ & \text{loturiko probabilitatea berbera da} \end{aligned} \quad (2.1)$$

Hipotesi honen frogapen orokorrik ez dago, baina aurrerago ikusiko dugunez, hura abiapuntutzat hartuz ondoriztatutako zenbait emaitzaren zehaztasunek justifikatu dute. (Dena den, zenbait multzotarako formalki frogatua izan da.)

2.3 PARTIKULA BEREIZGARRIZ OSOTUTAKO MULTZOA

"Partikula bereizgarri" delakoaren bidez adierazi nahi duguna argitzeko, pentsa dezagun identikoak diren atomo errealez eta galde diezaiogun gure buruari ea posiblea den horiek bereiztea edo "etiketatzeta". Har dezagun solidoen sarea, sare kristalinoa. Sareko "puntu" bakoitzak kokapen horretan dagoen atomoa 'etiketatu' du. Azpimarra dezagun atomoa bera etiketatzerik ez dagoela –atomo guztiak identikoak eta bereiztezinak dira– etiketapen kokapen sortaren geometriak berak egingo du. Esaterako, atomo tipikoa 5931. kokapenean dago, eta beraz, kokapenaren posizioak etiketatuko du atomoa; edozein antzokitan gertatzen den modu berean, non "D15" delakoak D ilaran eta 15 jazarlekuan eserita dagoen pertsonaren kokapena emango digun.

Bestalde, molekula identikoen multzo *gaseosoa* badugu, mekanika kuantikoaren arabera molekulak bereiztezinak izateaz gain identikoak ere badira. Horrelako multzoez geroago arituko gara (4. eta 5. gaitan). Oraingoz, partikula bereizgarrien multzoa aztertuko dugu, zeinari zenbait testu liburuetan lokalizaturiko partikulen multzoa deritzen.

Hurrengo hipotesiaren arabera esku artean dugun multzoan *kuasi-independenteak* diren edo *ahulki elkarrakzionatuko* duten partikulak daude. Hau da, partikulen arteko elkarrekintzak partikula guztien arteko oreka termikoa agertzeko bestekoa izan beharko du. Beraz, guztiz independenteak ez direnez, kuasi-independenteak direla diogu. Oreka termikoan daudela ziurtatzeko adinakoa den elkarrekintzarik badago; ondorioz, "ahulki elkarrakzionatuko" dute, edo beste modu batean esateko "kuasi-independenteak" izango dira.

Esku artean dugun multzoan ahulki elkarrakzionatuko duten N partikula bereizgarri daude, bakoitzak eduki ditzakeen energien balioak ondokoak direlarik: $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_j, \dots$. Barne-energiaren, eta partikulek beteko duten bolumenaren balioak U eta V dira, hurrenez hurren. Demagun, banaketa konkretuan, ondokoa dugula

$$\begin{array}{ll}
 n_1 & \text{partikula - kopurua} & \varepsilon_1 & \text{energia duena} \\
 n_2 & \text{partikula - kopurua} & \varepsilon_2 & \text{energia duena} \\
 \vdots & & \vdots & \\
 n_j & \text{partikula - kopurua} & \varepsilon_j & \text{energia duena} \\
 \vdots & & \vdots & \\
 & \text{etabar.} & &
 \end{array} \tag{2.2}$$

Modu berean, beste hau ere beteko da

$$\sum_j n_j = N \tag{2.3}$$

eta horrezaz gain

$$\sum_j n_j \varepsilon_j = U \tag{2.4}$$

N eta U direlakoan konstantetasunaren itxidura-baldintzak direnak. Bigarren baldintza, (2.4) adierazpena, partikulen arteko elkarrekintza-energia ahulak arbuigarriak direlako ondorioa da.

(2.2) delako banaketari dagokion multzoaren mikroegoera-kopurua hauxe da: $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_j, \dots$ sortaren bidez etiketaturik dauden kutxetan N partikula bereizgarri sartzeko moduen kopurua, kutxa bakoitzean $n_1, n_2, \dots, n_j, \dots$ partikula-kopuruek egon behar dutelarik. Hori egiteko moduen kopurua ondokoa da

$$t(n) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_j! \dots} \tag{2.5}$$

(ikus 2. Eranskina). Mikroegoeren kopuru osoa, Ω delakoa alegia, posibleak diren $n_1, n_2, \dots, n_j, \dots$ zenbaki-sorta guztien $t(n)$ delakoan batura da, hots

$$\Omega = \sum t(n) = \sum \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_j! \dots} \tag{2.6}$$

Aipatutako ideiak argitzeko kontsidera dezagun oso multzo sinplea: A, B eta C partikula bereizgarriez osotutakoa. Partikula bakoitzari ondoko energia-mailak egokituko dizkiogula suposatuko dugu

$$\varepsilon_0 = 0, \varepsilon_1 = \varepsilon, \varepsilon_2 = 2\varepsilon, \dots, \varepsilon_j = j\varepsilon \quad \text{eta abar,}$$

non j delakoa zenbaki osoa den.

Finka dezagun barne-energiaren balioa: $U = 3\varepsilon$ eta kontsidera dezagun ondokoa

n_0	partikula – kopurua	$\varepsilon_0 = 0$	energia duena
n_1	partikula – kopurua	$\varepsilon_1 = \varepsilon$	energia duena
n_2	partikula – kopurua	$\varepsilon_2 = 2\varepsilon$	energia duena
n_3	partikula – kopurua	$\varepsilon_3 = 3\varepsilon$	energia duena

Beraz, sistema osoari dagokionez

$$U = 3\varepsilon = \sum_j n_j \varepsilon_j \quad (2.7)$$

non n_j delakoa, $\varepsilon_j = j\varepsilon$ energia duten partikula-kopurua den, eta $j = 0, 1, 2$ edo 3 izango den.

Kontsidera dezagun orain nola bana dezakegun multzoaren U barne-energia partikula guztien artean. Hiru dira posibilitateak edo *banaketak*; I, II eta III, beraz

I	$\varepsilon,$	$\varepsilon,$	ε
II	$3\varepsilon,$	0,	0
III	$2\varepsilon,$	$\varepsilon,$	0

I banaketaren kasuan, $n_0 = n_2 = n_3 = 0, n_1 = 3$, eta (2.5) ekuazioa kontsideratuz, mikrogoeren kopurua ondokoa da

$$t(n) = \frac{3!}{3!0!0!0!} = 1$$

non, dakigunez, $0!$ berdin 1 izango den. II banaketari dagokionez berriz, $n_0 = 2, n_1 = n_2 = 0, n_3 = 1$, izango da, eta beraz mikrogoeren kopurua

$$t(n) = \frac{3!}{2!1!0!0!} = 3$$

Azkenik, III delakoaren kasuan $n_0 = n_1 = n_2 = 1, n_3 = 0$, eta kopurua ondokoa dugu:

$$t(n) = \frac{3!}{1!1!1!0!} = 6$$

Posibleak diren mikroegoerak 2.1 Taulan adierazi dira.

2.1 Taula

A	ε	3ε	0	0	2ε	2ε	ε	ε	0	0
B	ε	0	3ε	0	ε	0	2ε	0	2ε	ε
C	ε	0	0	3ε	0	ε	0	2ε	ε	2ε
	I	II			III					

Ikus daitekeenez 10 zutabe daude, bakoitzak, 3ε energia-kantitatea partikula bereizgarrien artean banatze-modua adieraziko duelarik. Zutabeak mikroegoera adieraziko du, eta esku artean dugun multzo sinplearen kasuan $\Omega = 10$ mikroegoeren kopurua dugu.

Har dezagun berriro 2.1 Taula. Argi dago 10 mikroegoerak, n_i direlakoan bidezko taldeek I, II eta III zutabeetan adierazi dituzten hiru banaketa desberdinetan sailka ditzakegula, sailkapen hori 2.2 Taulan adierazita dago.

2.2 Taula

n_0	0	2	1
n_1	3	0	1
n_2	0	0	1
n_3	0	1	0
	I	II	III

Mikroegoera guztiak probabilitate berekoak direnez, 2.1 Taularen arabera, I, II eta III banaketak erabiliz eraikitako egoeretako multzoaren behatze-probabilitateen arteko erlazioa ondokoa da, 1:3:6. Banaketa probableena III delakoa da, %60an agertuko baita.

Heda dezagun aurreko metodoa $N = 6$ partikulaz osotutako multzoaren azterketa egiteko. Partikula bakoitzaren energia $(0, \varepsilon, 2\varepsilon, \dots)$ sortan aurki dezakegu eta multzoaren U energia osoaren balioa 6ε dela kontsideratuko dugu. Beraz

n_0	partikula – kopurua	$\varepsilon_0 = 0$	energia duena
n_1	partikula – kopurua	$\varepsilon_1 = \varepsilon$	energia duena
n_2	partikula – kopurua	$\varepsilon_2 = 2\varepsilon$	energia duena
$\vdots$		$\vdots$	
n_6	partikula – kopurua	$\varepsilon_6 = 6\varepsilon$	energia duena

2.3 Taulako lehenengo zutabeak adierazi duenez, 11 dira ager daitezkeen banaketak, bakoitzari dagokion $t(n)$ mikrogoeren kopurua taula bereko azken zutabeak adierazi digularik.

2.3 Taula

	Banaketa						$t(n)$
I	6ε	0	0	0	0	0	6
II	5ε	ε	0	0	0	0	30
III	4ε	2ε	0	0	0	0	30
IV	4ε	ε	ε	0	0	0	60
V	3ε	3ε	0	0	0	0	15
VI	3ε	2ε	ε	0	0	0	120
VII	3ε	ε	ε	ε	0	0	60
VIII	2ε	2ε	2ε	0	0	0	20
IX	2ε	2ε	ε	ε	0	0	90
X	2ε	ε	ε	ε	ε	0	30
XI	ε	ε	ε	ε	ε	ε	1

$t(n)$ delakoa nola kalkulatu behar den argitzeko I eta II banaketak kontsideratuko ditugu. I banaketaren kasuan $n_0 = 5, n_6 = 1$ dugu, eta beste n_j guztiak zero dira. Beraz, (2.5) ekuaziotik abiatuz

$$t(n) = \frac{6!}{5!1!0!0!0!0!} = 6$$

II banaketaren kasuan, berriz, $n_0 = 4, n_5 = 1$ dugu, eta beste n_j guztiak ere zero dira. Beraz

$$t(n) = \frac{6!}{4!1!1!0!0!0!} = 30$$

Modu berean kalkula ditzakegu beste $t(n)$ guztiak eta irakurleari ariketa modura kalkula ditzala proposatu nahi diogu.

Mikrogoeren kopuru osoa ondokoa da

$$\Omega = \sum t(n) \quad (2.8)$$

non $\sum$ batukariak banaketa guztietarako batuketa adierazi duen. Kasu honetan ondoko balioa dugu: $\Omega = 462$.

2.3 Taulan ikus daitekeenez, guztira ditugun 462 mikrogoeretatik, banaketa bat 120 alditan aterata da. Banaketa honi dagokion $t(n)$ mikrogoeren kopuruarekin $t_{\max}$ lotuta agertuko da: 'banaketarik probableena' da. Argudio berberari segituz, multzoaren kasuan aplikagarria izango den emaitzara hurbilduz goaz; hots, N handituz doan heinean, banaketarik probableena ($t_{\max}$ delakoarekin lotuta dagoena) gero eta nabarmenagoa egiten da. Ikus daitekeena hauxe da, Ω delakoan agertu den $t_{\max}$ batugairik handienak ekarpen eraginkorra emango duela. Geroago ikusiko denez, Ω bera erabili beharrean $\ln \Omega$ erabiliko dugu. Beraz, (2.8) ekuazioa ondoko eran idatziz $\Omega = A t_{\max}$, honako hau lortuko dugu,

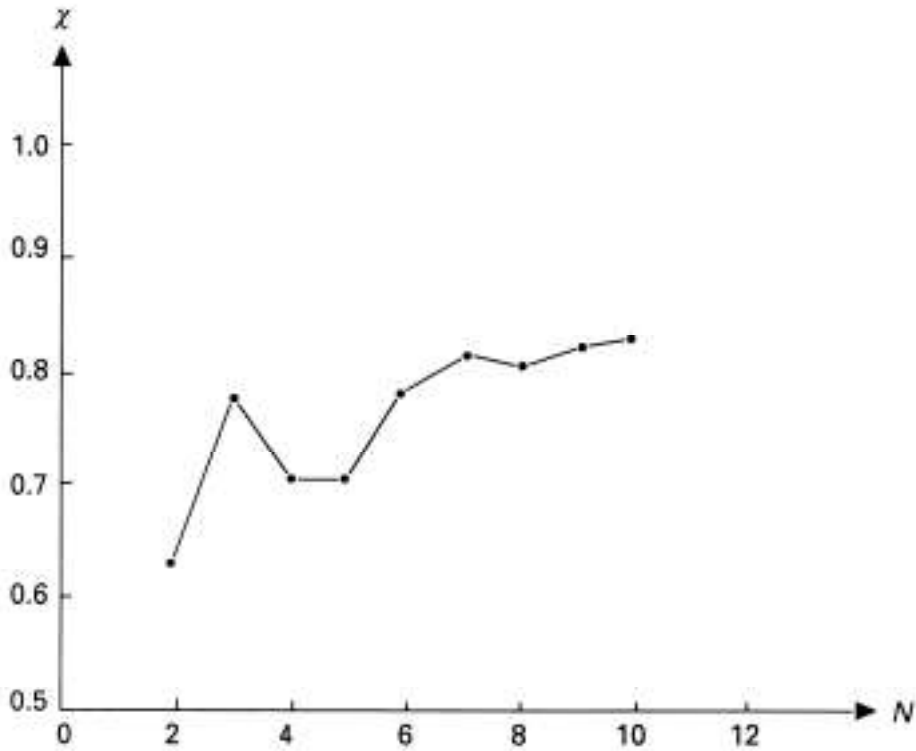
$$\ln \Omega = \ln A + \ln t_{\max}$$

eta arazoa honetan datza, zein neurritan da $\ln t_{\max}$ delakoa $\ln \Omega$ delakorako hurbilketa ona.

Horretarako ondokoa egingo dugu: $N = 2, 3, 4 \dots, 10$ partikulaz osotutako multzoak kontsideratuko ditugu, bakoitzaren barne-energiaren balioa $U = N\varepsilon$ delarik, eta kasu bakoitzean posibleak diren banaketei dagozkien mikrogoeren kopuruak kalkulatu ditugu. (Partikula-kopurua 10 baino handiagoa denean aipatutakoa egitea nahiko zaila da, baina $N = 10$ kopururaino egitea "etsi" gabe ez da hainbesterako). Kasu bakoitzean $t_{\max}$ delakoa hartuko dugu.

2.4 Taula

N	Ω	$t_{\max}$	$\chi = \frac{\ln t_{\max}}{\ln \Omega}$
2	3	2	0.6310
3	10	6	0.7782
4	35	12	0.6990
5	126	30	0.7034
6	462	120	0.7802
7	1716	420	0.8108
8	6435	1120	0.8005
9	24310	3780	0.8158
10	92378	12600	0.8256



2.1 Irudia. χ zatidurak N -rekiko duen menpekotasunaren adierazpen grafikoa.

N kopururaren balioetarako emaitzak 2.4 Taulak laburbildu ditu. Azken zutabeak $\chi = \frac{\ln t_{\max}}{\ln \Omega}$ zatidura adierazi du. Nahiz eta N partikula-kopuruaren

balioa oso baxua izan, χ delakoaren balioek $\ln t_{\max}$ delakoa $\ln \Omega$ mikroegoeren kopuru osoaren nepertarraren hurbilketa nahiko ona dela erakutsi dute. 2.1 irudian χ vs. N adierazi den horretan, goranzko joera antzeman baitaiteke N handituz doan heinean. Beraz, arrazoigarria da onartzea N delakoaren balioa askoz ere handiagoa denengan, χ zatiduraren balioa ere unitatetik gero eta gertuago egongo dela. Adibide praktikoetan, multzo termodinamikoaren kasuan, N -ren magnitude-ordena 10^{24} koa da, eta ondorioz, ziur gaude χ -ren balioa bat izango dela, hots $\chi \rightarrow 1$. Horren arabera beraz, N handietarako, Ω delakoaren baliorik handienak soilik edukiko du ekarpen eraginkorra, ondokoa idaztea ahal izango dugularik:

$$\Omega \approx t_{\max} \quad (2.9)$$

Baieztapen hori justifikatuko duen irakurketa gehigarri moduan ikus Rushbrooke (1949), Trevena (1964) eta Offembacher (1965).

2.4 BOLTZMANN BANAKETA

Aurreko atalean antzeman daitekeenez, (2.6) ekuazioko batugairik handienaren ekarpena bestena baino handiagoa denez, batukariaz ahaz gaitezke ondokoa idazteko

$$\Omega = t_{\max} = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_j! \dots} \quad (2.10)$$

adierazpen horretako n_j direlakoek balio hori maximoa egingo dutela jakinik. Aipatutakoen balioak determinatu beharra dago, (2.3) eta (2.4) itxidura-baldintzak bete beharko dutelarik. Errazagoa da Ω erabiltzea baino $\ln \Omega$ erabiltzea, eta biderkatzaile ezezagunen metodoari segituz $\ln \Omega$ delakoa maximizatuko duten n_j direlakoak bilatuko ditugu. Hauxe da prozedura.

n_1, n_2 , direlakoetan $\delta n_1, \delta n_2$ edozein aldakuntza txiki kontsideratuz gero, $\ln \Omega$ delakoak agertuko duen aldakuntza ondokoa da

$$\delta \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_1} \delta n_1 + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_2} \delta n_2 + \dots$$

n_j direlakoaren balioek $\ln \Omega$ mikroegoeren kopuruaren nepertarrak maximoa ager dezala egin badute, $\delta \ln \Omega = 0$ izango da, δn_j txikiak diren kasuan, hots,

$$\delta \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_1} \delta n_1 + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_2} \delta n_2 + \dots = 0 \quad (2.11)$$

N eta U konstanteak direnez, (2.3) eta (2.4) ekuazioetatik abiatuz,

$$\sum_j \delta n_j = 0 \quad (2.12)$$

eta

$$\sum_j \varepsilon_j \delta n_j = 0 \quad (2.13)$$

edukiko dugu.

(2.12) ekuazioa α parametroaz eta (2.13) ekuazioa β parametroaz biderkatuz eta lortuko diren emaitzak (2.11) ekuazioari batuz, ondokoa da mikroegoeraren kopuru maximoaren baldintza modura lortuko duguna

$$\sum_j \left[\frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_j} + \alpha + \beta \varepsilon_j \right] \delta n_j = 0 \quad (2.14)$$

(2.12) eta (2.13) ekuazioetan δn_1 eta δn_2 bakan ditzakegu $\delta n_3, \delta n_4, \dots$ aldakuntza independenteen funtzioan.

α delakoak eta β delakoak ondokoa bete dezatela hautatuz gero

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_1} + \alpha + \beta \varepsilon_1 = 0 \\ \frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_2} + \alpha + \beta \varepsilon_2 = 0 \end{array} \right\} \quad (2.15)$$

(2.14) ekuazioa modu honetan idatz dezakegu

$$\sum_{j>2} \left[\frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_j} + \alpha + \beta \varepsilon_j \right] \delta n_j = 0 \quad (2.16)$$

Aurreko ekuazioan ageri diren δn_j guztiak independenteak direnez, $j > 2$ denean,

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_j} + \alpha + \beta \varepsilon_j = 0 \quad (2.17)$$

edukiko dugu.

Beraz, (2.15) eta (2.17) ekuazioen arabera mikroegoeren kopurua maximoa izan dadin,

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_j} + \alpha + \beta \varepsilon_j = 0 \quad (2.18)$$

bete beharko da j guztietarako.

(α eta β parametroak "determinatugabeko biderkatzaileak" dira, baina 3. kapituluaren ikusiko denez, horien balioak determina ditzakegu.)

Adibide fisikoetako multzoetan N eta n_j kopuruen balioak oso handiak dira. Horrelako zenbakietarako Stirling teorema erabil dezakegu (ikus 1 Eranskina) ondokoa idazteko:

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

eta beraz $\ln n_j! \approx n_j \ln n_j - n_j$, j guztietarako beteko da.

Hortaz, (2.10) ekuaziotik honako hau dugu

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \ln \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_j! \dots} \\ &= \ln N! - \sum_j \ln n_j! \\ &= \ln N! - \sum_j (n_j \ln n_j - n_j) \end{aligned}$$

Horrela bada

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_j} &= - \frac{\partial}{\partial n_j} (n_j \ln n_j - n_j) \\ &= - \ln n_j \end{aligned}$$

Aurreko emaitza hori (2.18) ekuazioan ordezkatzuz gero, ondoko adierazpena lortuko dugu

$$- \ln n_j + \alpha + \beta \varepsilon_j = 0$$

Ondorioz

$$n_j = e^\alpha e^{\beta \varepsilon_j} = A e^{\beta \varepsilon_j} \quad (2.19)$$

non $A = e^\alpha$ den. Aurreko ekuazioak Boltzmann banaketa adierazi du.

Azter dezagun argi (2.19) ekuazioan ageri diren n_j kopuruen balioen esangura. (2.6) ekuazioaren atal maximoari dagozkion balioak dira hain zuzen ere. n_j kopuruen taldeari oreka-banaketa deritzogu, talde honekin lotuta dagoen mikroegoeren kopuruak beste talde guztiekin lotuta daudenen baturak baino balio handiagoa baitu. Edozein mikroegoerarekin lotuta dagoen probabilitatea berbera denez, askoz ere errazagoa izango da (2.19) ekuazioak emango digun banaketaren bidez eraiki daitekeen mikroegoeratan multzoa behatzea, beste edozein mikroegoeratan baino. Beraz arrazonagarria da (2.19) ekuazioak definituko duen banaketa oreka-banaketa edo banaketa probableentzat hartzea.

Aipa dezagun, n_j direlakoek banaketarik probableena edo oreka-banaketa emango duten modu berean ere, multzoak talde hori ez den beste edozein talde hautatzeko duen probabilitatea oso baxua dela. Egoera horri banaketarik probableenetiko fluktuazioa deritzogu. Dena den, Schröendiger-rek (1948) eta Wilks-ek azaldu duten moduan, azken horiei dagokien kopurua arbuigarria da, eta beraz, (2.19) ekuazioak emango diguna oreka-banaketatzat har dezakegu.

Aipatutako ideiak argitzeko asmotan har dezagun berriro 2.1 eta 2.2 Tauletan laburbildurik dagoen $N = 3$ delako adibide sinplea. I, II eta III banaketei dagozkien mikroegoeren kopuruak 1, 3 eta 6 dira, hurrenez hurren. "Orekako" n_j sorta, III banaketa da; eta I eta II banaketak, teorikoki posibleak diren III banaketatiko desbidaketak dira.

2.5 ENTROPIA ETA MIKROEGOEREN KOPURUA

Multzo isolatuaren orekako deskribapen termodinamiko makroskopikoaren eta horren deskribapen mikroskopikoaren arteko hutsunea zeharkatuko duen zubia eraki nahian gabilta, biak lotuko dituen ekuazio edo erlazio gisa.

Boltzmann-ek, 1872an gasaren S entropia egoera konkretuan egoteko gasak duen probabilitatea gasaren malekulen $f(v_x, v_y, v_z)$ abiaduren banaketa-funtzioaren arabera zela frogatu zuen. Planck-ek eman zuen hurrengo urratsa, ideia guztiak orokortu zituenean, gasak ez ezik bestelako multzo termodinamikoak aztertze asmotan. Azken urrats hori ematea posiblea izan zen Planck-en hipotesi kuantikoak energia-egoera kuantiko banatuaren kontzeptua

berarekin loturik baitzekarren, eta horrelako energia diskretuak modu jarraian banaturik daudenak baino errazago erabil baitaitezke.

Termodinamikaren arabera, isolaturik dagoen multzoan, oreka-egoera entropiak balio maximoa hartuko duenekoa izango da. Bestalde, mekanika estatistikoaren arabera, oreka-egoera, egoerarik probabileena da, honek mikroegoera-kopuru maximoa baitu. Beraz, S entropiaren eta egoerarekin lotuta dagoen probabilitatearen arteko erlazioren bat egotea espero da, non probabilitate hori Ω mikroegoera-kopuruaren bidez emanda datorren. Boltzmann eta Planck-en lanaren ondorioz ondokoa da proposatutako erlazioa:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (2.20)$$

Horixe da multzoaren deskribapen makroskopikoa eta mikroskopikoa lotzeko behar dugun "zubi ekuazioa". (Fisikaren beste alor batean materiaren partikula- eta uhin-deskribapenak lotzen dituen "zubi ekuazio" ezaguna ondoko hau da: $\varepsilon = h\nu$.)

(2.20) ekuazioa Mekanika Estatistikoaren benetako oinarria da

Kontsidera ditzagun tenperatura eta presio berean dauden eta independenteak diren 1 eta 2 multzoak. Dakigunez, entropia magnitude estentsiboa da (ikus, esaterako, Finn-ek idatzitako *Thermal Physics* liburuako 2. kapitulua), beraz S entropia osoa multzo bakoitzari dagokion entropien batura da. Horrela bada,

$$S = S_1 + S_2 \quad (2.21)$$

Ω_1 eta Ω_2 direlakoak multzo bakoitzari dagokion mikroegoera-kopurua badira, biak batera kontsideratuz mikroegoera-kopuru osoa ondokoa izango da:

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2 \quad (2.22)$$

Ω_1 mikroegoera bakoitza Ω_2 mikroegoera bakoitzarekin batera gerta baitaiteke.

Hortaz, ondokoa ondoriozta dezakegu

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega = k_B \ln \Omega_1 \Omega_2 = k_B \ln \Omega_1 + k_B \ln \Omega_2 \\ &= S_1 + S_2 \end{aligned}$$

(2.20), (2.21) eta (2.22) ekuazioak bateragarriak dira, beraz, eta ez da batere zaila frogatzea (2.20) erlazio logaritmikoa dela (2.21) eta (2.22) ekuazioek beteko dutela.

(2.20) ekuazioan agertu den k_B konstantearen balioa hautatu beharra dago S entropia termodinamikoak $k_B \ln \Omega$ delako balio estatistikoarekin bat egin dezan. 6.6 atalean ikusiko denez k_B konstantea Boltzmann konstantea da.

Entropiaren kontzeptua argiago aztertzeko kontsidera dezagun $T = 0$ zero absolutuan dagoen multzoa. T tenperatura zerorantz doan neurrian ($T \rightarrow 0$), multzoan dauden N partikulek oinarritzko egoera hautatuko dute, bakoitzak energia berara edukiko duelarik; beraz, mikroegoera bakarra dago (ikus 2.1 Taulako lehenengo zutabea). Ondorioz, $T = 0$ denean, $\Omega = 1$, $\ln \Omega = 0$ eta $S = 0$ izango ditugu. Multzoa dagoen baldintza honi ordena perfetua deritzogu, partikula bakoitzaren egoera ezaguna baita. T tenperatura handituz doan neurrian, partikulen artean bana daitekeen energia-kantitatea ere (partikula bakoitzarena orain desberdina delarik) handituz doa, modu berean Ω delakoa 1 baino handiago egingo da (ikus 2.1 Taulako II eta III zutabeak), eta ondorioz S entropiak ere gorakada pairatuko du. Kasu honetan, ez dago partikula bakoitzari dagokion energia ezagutzerik, ager daitezkeen mikroegoeretan desberdina izan baitaitezke. Posibleak diren mikroegoeren kopuruak gorantz egiten duen neurrian, multzoa desordenatuago dagoela esango dugu. Beraz, Ω bera eta $k_B \ln \Omega$ delakoa ere, desordenaren neurriak dira.

Entropiari buruzko azken iruzkina. Ohiko era termodinamikoa erabili beharrean, zeinaren arabera entropiaren aldakuntza ondoko adierazpenak emango digun $dS = \frac{dQ_{ig}}{T}$, (2.20) ekuazioa erabiliko dugu entropiaren definizio modura (ikus Finn, 1989, 5. kapitulu). Geroago ikusiko dugu definizio bien arteko bateragarritasuna (ikus 6.6 atala).

2.6 AZKEN LABURBILDUMA

N partikula bereizgarrien multzoaren kasuan hiru dira definitu ditugun kontzeptuak: mikroegoera, makroegoera eta banaketa.

Makroegoera deskribatzeko (N, U, V) sorta eta substantziaren izaera erabili beharra dago.

Mikroegoerak, energia-egoera bakoitzean zenbat eta zein partikula dagoen argituko du.

Banaketa, bataren eta bestearen bitartean dago. Energia-egoera bakoitzean dagoen partikula-kopurua finkatuko du, baina ez digu esango zeintzuk diren partikula horiek; dakigunez, azken informazio hau mikroegoerak emango digu. Esaterako, $N = 3$ delako kasuan lortuko diren banaketak 2.2 Taulan daude, baina

mikroegoeren zerrenda zehatza 2.1 Taulan dago: hiru banaketa daude, baina 10 mikroegoera.

Modu berean, $S = k_B \ln \Omega$ delako erlazioa ((2.20) ekuazioa) eta "batezbestekotasunaren" postulatua ere aurkeztu ditugu, mekanika estatistikoaren oinarri modura. Hori justifikatzeko Rushbrooke-k (1949) esan zuena ekarriko dugu gogora.

"Oraingoz, (2.20) ekuazioaren baliogarritasuna, bera abiapuntutzat hartuz ondorioztatuko diren emaitza teorikoen eta datu experimentalen arteko bateragarritasunean datza"

(2.1) delako postulatuari buruz, bestalde, ondokoa adierazi zuen:

"mekanika estatistikoaren azpian dago, eta (2.20) ekuazioaren antzera, oraingoz *a posteriori* justifikatzeko utzi beharko dugu, bera abiapuntutzat hartutakoan, teoriaren arrakastaren arabera."

3

Boltzmann banaketa eta beronekin loturiko gaiak

Aurreko kapituluan $n_j = e^\alpha e^{\beta \varepsilon_j}$ delako emaitza ondorioztatu dugu, ((2.19) ekuazioa), zeinak kokapen ezagunetan dauden edo bereizgarriak diren eta ahulki elkarrakzionatuko duten partikula identikoen multzoari dagokion Boltzmann banaketa adierazi duen. Aipatu dugunez, multzo horren adibide adierazgarria solido kristalinoa da, zeinean atomoek sareko "kokapenak" beteko dituzten. Arestiko ekuazioan ε_j direlakoek partikula bakoitza konfinaturik dagoen bolumenarekiko menpekotasuna dute, hots, V/N neurriko "gelaska" da, non N delakoak V bolumena duen multzoan dagoen partikula-kopurua adieraziko duen.

Ondoko ekuazioa ere ikusi dugu $S = k_B \ln \Omega$ ((2.20) ekuazioa), zeinak entropia eta mikroegoren kopurua lotzen dituen. Aurkeztutako emaitzetan hiru dira aipatutako (2.19) eta (2.20) ekuazioek erabili dituzten konstanteak α , β eta k_B hain zuzen ere, zeintzuen esangura ondoren aztertuko dugun.

3.1 α KONSTANTEA ETA PARTIZIO-FUNTZIOA

Ondoko adierazpena bete den neurrian

$$n_j = e^\alpha e^{\beta \varepsilon_j} \quad (3.1)$$

hauxe edukiko dugu

$$N = \sum_j n_j = e^\alpha \sum_j e^{\beta \varepsilon_j}$$

zeinak ondokoa emango duen:

$$e^\alpha = \frac{N}{\sum_j e^{\beta \varepsilon_j}} \quad (3.2)$$

Azken emaitzak α eman digu, edo behintzat e^α , modu estatistikoan. Dena den itxaron egin beharko dugu α delakoak behar duen esangura termodinamikoa eta fisikoa esleitu arte (ikus 5.5 atala).

e^α delakoa (3.1) ekuazioan ordezkatzuz, n_j delakoari dagokion adierazpena lortuko dugu

$$n_j = N \frac{e^{\beta \varepsilon_j}}{\sum_j e^{\beta \varepsilon_j}} \quad (3.3)$$

(3.2) ekuazioaren izendatzailean ageri den $\sum_j e^{\beta \varepsilon_j}$ batura oso garrantzitsua da, eta multzoko partikulen *partizio-funtzioa* deritzogu. (3.3) ekuazioaren arabera $n_1, n_2, n_3, \dots$ $e^{\beta \varepsilon_1}, e^{\beta \varepsilon_2}, e^{\beta \varepsilon_3}, \dots$ Boltzmann faktorearekiko proportzionalak dira, hurrenez hurren. Beraz, partizio-funtzioak energia-maila desberdinetako partikulen "banaketak" adieraziko dizkigu.

Multzoko edozein partikulari dagokion partizio-funtzioa ondokoa da:

$$Z = \sum_j e^{\beta \varepsilon_j} \quad (3.4)$$

beraz (3.3) ekuazioa honela idatziko dugu

$$n_j = \frac{N e^{\beta \varepsilon_j}}{Z} \quad (3.5)$$

eta azkenik, (3.2) ekuazioak ondoko forma hartuko du

$$\alpha = \ln N - \ln Z \quad (3.6)$$

3.2 β ETA k_B KONSTANTEAK

Lehenengo eta behin, froga dezagun β konstantea tenperaturarekin erlazionaturik dagoela. Horretarako partikula bereizgarri osotutako bi multzo ditugula kontsideratuko dugu, ingurunearekiko guztiz isolatuak direnak. Hortaz, 1 eta 2 multzoen N eta N' partikulak T tenperatura berberean egongo dira. 1 multzoaren kasuan banaketa konkretua honela definituta dago

n_j partikula - kopurua ε_j energia duena, j guztietarako

eta 2 multzoaren beste bat, ondoko eran

n'_r partikula - kopurua ε'_r energia duena, r guztietarako

(2.4) atalean erabilitako metodoari jarraituz eta kasu honetarako orokortuz, Ω mikroegoeren kopuru osoa honako hau da

$$\begin{aligned} \Omega &= \Omega_1 \Omega_2 \\ &= \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_j! \dots} \times \frac{N!}{n'_1! n'_2! \dots n'_r! \dots} \end{aligned}$$

eta beraz

$$\ln \Omega = N \ln N - \sum_j n_j \ln n_j + N' \ln N' - \sum_r n'_r \ln n'_r$$

Oraingoan ere, n_j eta n'_r direlakoek bete beharreko baldintzei dagozkien adierazpenak ondokoak dira

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_j n_j = N \quad (a) \\ \sum_r n'_r = N' \quad (b) \\ \sum_j n_j \varepsilon_j + \sum_r n'_r \varepsilon'_r = U \quad (c) \end{array} \right\} \quad (3.6)$$

((2.3) eta (2.4) ekuazioen parekoak.)

$\ln \Omega$ delakoak maximoa ager dezan (2.4) atalean egin den moduan haxe dugu

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 \sum_j \delta n_j = 0 \quad (a) \\ \alpha_1 \sum_r \delta n'_r = 0 \quad (b) \\ \beta \left(\sum_j \varepsilon_j \delta n_j + \sum_r \varepsilon'_r \delta n'_r \right) = 0 \quad (c) \end{array} \right\} \quad (3.7)$$

azkenean ondokoa lortuko dugularik

$$\sum_j [-\ln n_j + \alpha_1 + \beta \varepsilon_j] \delta n_j + \sum_r [-\ln n'_r + \alpha_2 + \beta \varepsilon'_r] \delta n'_r = 0$$

zeinak δn_j eta $\delta n'_r$ direlakoan edozein baliotarako bete dadin haxe emango digun

$$n_j = e^\alpha e^{\beta \varepsilon_j}, n'_r = e^\alpha e^{\beta \varepsilon'_r}$$

Emaitza honek 1 eta 2 multzoei dagokien oreka-banaketa Boltzmann motakoa dela adierazi du. Banaketek α konstante bana dute, harrigarria ez dena (3.7a,b) partikula-kontserbaziorako ekuazio *banatuak* ikusita. Bestalde, (3.7c) ekuazioa, zeinean β dagoen, multzo bien energiaren kontserbazioarekin lotuta dagoen eta multzoen ukipen termikoaren (hots, energia-elkarraldaketa) ondorioa adieraziko duen ekuazio bakarra da. Esperoenezake, beraz, gertatzen den moduan, β konstantea berbera izatea multzo bietarako. β eta T berberak izateak multzo bietan, β konstanteak T tenperaturaren "neurria" emango digula esan nahi du.

Azter dezagun sakonago β eta T -ren arteko erlazioa, horretarako (2.4) atalean egin dugun modu berean multzo bakarra kontsideratuko dugularik. Hala ere, kasu honetan gure multzoa ez-isolatua izango da, δQ bero-kantitatea poliki-poliki emango baitiogu. Ondorioz, aurreko deskribapenean erabili dugun (N, V, U) sortako N eta V direlako konstanteak izango dira, U ez bezala. ε_j energia-mailen balioek V -rekiko menpekotasuna dutenez, ez dituzte euren balioak aldatuko bero-kantitatea sartzen dugun neurrian, baina n_j direlakoek Ω -delakoak maximoa izan dezan euren balioak egokituko dituzte. Hortaz,

$$\delta Q = \delta U = \delta \sum_j n_j \varepsilon_j = \sum_j \varepsilon_j \delta n_j$$

δQ bero-kantitatea sartu ondoren $\ln \Omega$ delakoak agertuko duen aldakuntza ondokoa da

$$\begin{aligned} \delta \ln \Omega &= \sum_j \frac{\partial \ln \Omega}{\partial n_j} \delta n_j \\ &= \sum_j [\alpha + \beta \varepsilon_j] \delta n_j \\ &= -\alpha \sum_j \delta n_j - \beta \sum_j \varepsilon_j \delta n_j \\ &= -\beta \delta Q, \end{aligned}$$

N konstantea denean $\sum_j \delta n_j = 0$ beteko baita.

Horrela bada,

$$\beta = - \frac{d \ln \Omega}{dQ} \quad (3.8)$$

Edozein prozesu itzulgarriren ondorioz, eta bigarren printzipioaren arabera, haxe da dugun ekuazio-multzoa

$$\begin{aligned} dQ &= T dS \\ dQ &= T d(k_B \ln \Omega) \\ dQ &= k_B T d \ln \Omega \\ dQ &= -k_B T \beta dQ \end{aligned}$$

Ikusi denez, $\beta = \frac{-1}{k_B T}$ izango dugu; baina oraindik frogatzeko dago k_B delakoa Boltzmann konstantea dela. Oraingoz, onar dezagun badela. Geroago justifikatuko dugu, mekanika estatistikoa erabiliz ondorioztatutako gasari dagokion egoera-ekuazioa gas idealaren egoera-ekuazioarekin konparatzen dugunean (ikus 6.6 atala).

Beraz, aurrerantzean ondokoa idatziko dugu:

$$\beta = \frac{-1}{k_B T} \quad (3.9)$$

3.3 **PARTIZIO-FUNTZIOAREN ETA BESTELAKO FUNTZIO TERMODINAMIKOEN ARTEKO ERLAZIOA**

(3.1) atalean partizio-funtzioaren garrantzia azpimarratu dugu. Ondoren ikusiko dugunez, beraren garrantzia bestelako funtzio termodinamikoak determinatzeko erabilgarria izatean datza.

Baina hori egin aurretik gogora dezagun (U, V, N) sortaren bidez deskribatutako multzorako Boltzmann banaketa ondorioztatu dugula. $\beta = \frac{-1}{k_B T}$

bete denez, banaketa honela idatz dezakegu:

$$n_j = e^{\alpha} e^{\frac{-\varepsilon_j}{k_B T}}$$

argi dago orduan, banaketaren (eta multzoaren) deskribapenerako, (U, V, N) erabili dugun modu berean, (T, V, N) sorta ere erabil dezakegula. Azken sorta hau erabiltzea egokiagoa da izan ere, errazago baitzaigu T ezagutzea U baino. Honela bada, U zein beste magnitude batzuk (T, V, N) sortaren funtzioan lor ditzakegu.

Laburbil ditzagun partikula bereizgarrien (lokalizatuen) multzoaren kasurako orain arte lorturiko emaitza guztiak

$$\left\{ \begin{array}{ll}
 \Omega = \frac{N!}{\prod_j n_j!} & (a) \\
 n_j = e^\alpha e^{\beta \varepsilon_j} = \frac{N e^{\beta \varepsilon_j}}{Z} & (b) \\
 N = \sum_j n_j & (c) \\
 U = \sum_j n_j \varepsilon_j & (d) \\
 Z = \sum_j e^{\beta \varepsilon_j} & (e) \\
 S = k_B \ln \Omega (= k_B \ln t_{\max}) & \\
 = k_B \left(N \ln N - \sum_j n_j \ln n_j \right) & (f) \\
 \beta = -\frac{1}{k_B T} & (g)
 \end{array} \right. \quad (3.10)$$

Beraz entropiari esleituko diogun adierazpena ondoko hau da:

$$\begin{aligned}
 S &= k_B \left(N \ln N - \sum_j n_j \ln n_j \right) \\
 &= k_B \left(N \ln N - \sum_j n_j (\alpha + \beta \varepsilon_j) \right) \\
 &= k_B (N \ln N - \alpha N - \beta U) \\
 &= k_B \left(N \ln Z + \frac{U}{k_B T} \right)
 \end{aligned} \quad (3.11)$$

Defini dezagun Helmholtz energia askea ondoko adierazpenaren bidez

$$F = U - TS \quad (3.12)$$

eta (3.11) ekuazioa erabiliz, erraz lor dezakegu honako hau

$$\begin{aligned}
 F &= -Nk_B T \ln Z \\
 &= -k_B T \ln Z^N \\
 &= -k_B T \ln Z_W
 \end{aligned} \quad (3.13)$$

non

$$Z_W = Z^N \quad (3.14)$$

delakoa N partikula bereizgarritz osotutako multzoari dagokion partizio-funtzio modura har dezakegun. Gai honi 3.5 atalean berrekingo diogu.

Termodinamikak eman dizkigun beste emaitza erabilgarri batzuk ondokoak dira

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (3.15)$$

eta

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (3.16)$$

(ikus 6.6 atala).

Jarraian, U energia osoak Z -rekiko duen adierazpena ondorioztatuko dugu. (3.10a eta b) ekuazioetatik abiatuz, hauxe lortuko dugu:

$$U = \sum_j n_j \varepsilon_j = e^\alpha \sum_j \varepsilon_j e^{\beta \varepsilon_j}$$

Eta azkenik (3.10c eta d) erabiliz,

$$\begin{aligned} U &= \frac{N}{Z} \sum_j \varepsilon_j e^{\frac{-\varepsilon_j}{k_B T}} \\ &= \frac{N k_B T^2}{Z} \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_j e^{\frac{-\varepsilon_j}{k_B T}} \right) \\ &= \frac{N k_B T^2}{Z} \frac{\partial Z}{\partial T} \\ &= N k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \end{aligned} \quad (3.17)$$

3.4 ENDAKAPENA

Orain arteko azterketan ε_j energia-maila bakoitzari ψ_j uhin-funtzio egonkor bakarra dagokiola onartu dugu, hots, energia-maila bakoitzak endakapenik ez duela (*ez-endakatura* dela) kontsideratu dugu. Hipotesi hori inplizituki onarturik dago ondorioztatutako emaitzetan, esaterako (3.10) ekuazioak laburbiltzen dituenetan. Hala ere, mekanika kuantikoak g_j energia-maila bakoitzarekin uhin-funtzio bat baino gehiago lotuta ager daitezkeela jakinarazten digu, hori horrela denean energia-mailari *endakatura* deritzogu (*endakapena* duela). Halaber, ε_j energia-mailari lotuta dauden g_j uhin-funtzioen kopururari *endakapena* (*endakapen-maila* edo -gradua) edo astapen estatistikoa deritzogu.

Kontsidera dezagun, esaterako anplitude finkoa duen duelarik eta beraz energia konkretua duen duelarik bibrazio harmonikoan dagoen atomo isolatu bakarraren kasua. Bibrazio-ardatzari posiblea zaio zenbait orientazio desberdinetan egotea, orientazio horiei desberdinak diren uhin-funtzio bana esleituko diogularik, nahiz eta energia berbera izan.

Abia gaitezen $j = 1$ energia-mailarekin, zeinean dauden n_1 partikulek ε_1 energia duten. Maila horri g_j uhin-funtzio independente dagozkio. n_1 taldeko lehenengo partikulak g_1 egoeretatik edozein hauta dezake, baina bigarren partikulari ere gauza bera gertatzen zaio, ondorioz bikoteak g_1^2 delako taldetik edozein egoera hauta dezakeelarik. Argudioari jarraituz, n_1 partikulek $g_1^{n_1}$ egoera dituzten aukeran.

Argudio berbera maila guztietara hedatuz gero, (2.10) ekuazioan ondoko faktorea agertuko da $g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots g_j^{n_j} \dots$, eta ekuazioak berak honako forma hartuko du:

$$\begin{aligned} t_{\max} &= \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_j! \dots} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots g_j^{n_j} \dots \\ &= \frac{N!}{\prod_j n_j!} \prod_j g_j^{n_j} \end{aligned} \quad (3.18)$$

non n_j direlakoak $t_{\max}$ maximoari dagozkion. (2.4) atalean erabilitako azterketa errepikatuz partizio-funtzioa honela idatziko dugu:

$$Z = \sum_j g_j e^{\frac{-\varepsilon_j}{k_B T}}$$

eta (3.3) ekuazioa honela berriidatz dezakegu

$$n_j = N \frac{g_j e^{\beta \varepsilon_j}}{\sum_j g_j e^{\beta \varepsilon_j}}$$

Z agertu den aurreko ekuazioak ez dira formalki aldatuko, hots, (3.11), (3.13) eta (3.17), Z -ren adierazpen berria erabiltzen badugu, behintzat. Adierazpen berrian egoera bakoitza g_j aldiz zenbatzen da.

3.5 MULTZOAREN PARTIZIO-FUNTZIOA

Multzoaren edozein partikulari $Z = \sum_j e^{\beta \varepsilon_j}$ partizio-funtzioa eslei diezaiokegu

((3.4) ekuazioa), energia-mailek endakapenik ez dutela suposatuz .

Multzoari berari ondoko partizio-funtzioa eslei diezaiokegu

$$Z_W = \sum e^{\beta E_N}$$

non E_N direlakoan balioek multzoaren energia osoaren balioak adieraziko dituzten, hau da, guztira N diren ε_j balioen batura. Aurreko batukaria E_N delakoaren balio guztietarako hadatuta dago.

Z_W eta Z direlakoan arteko erlazioa aztertzeko kontsidera dezagun oso sinplea den multzoa: sareko a eta b kokapenetan kokaturik dauden partikula bereizgarriez osotutako multzoa, euren "etiketak" sareko kokapenak emango dizkigutelarik. Erabil dezagun (3.4) ekuazioa partikula bakoitzari dagokion partizio-funtzioa eraikitzeko

$$Z_a = \sum_j e^{\beta \varepsilon_{ja}} = e^{\beta \varepsilon_{1a}} + e^{\beta \varepsilon_{2a}} + e^{\beta \varepsilon_{3a}} + \dots$$

eta

$$Z_b = \sum_j e^{\beta \varepsilon_{jb}} = e^{\beta \varepsilon_{1b}} + e^{\beta \varepsilon_{2b}} + e^{\beta \varepsilon_{3b}} + \dots$$

Ondoko adierazpenak emango digu multzoari dagokion energia osoaren balioa

$$E_N = \varepsilon_a + \varepsilon_b$$

non ε_a delakoa $\varepsilon_{1a}, \varepsilon_{2a}, \dots$ sortako partaide izango den, eta modu berean ε_b , delakoa $\varepsilon_{1b}, \varepsilon_{2b}, \dots$ sortakoa. Z_W partizio-funtzioak E_N energia osoari dagozkion balio guztiak hartu behar ditu kontutan. Beraz,

$$\begin{aligned}
 Z_W &= e^{\beta(\varepsilon_{1a} + \varepsilon_{1b})} + e^{\beta(\varepsilon_{1a} + \varepsilon_{2b})} + e^{\beta(\varepsilon_{1a} + \varepsilon_{3b})} + \dots \\
 &\quad + e^{\beta(\varepsilon_{2a} + \varepsilon_{1b})} + e^{\beta(\varepsilon_{2a} + \varepsilon_{2b})} + e^{\beta(\varepsilon_{2a} + \varepsilon_{3b})} + \dots \\
 &\quad + e^{\beta(\varepsilon_{3a} + \varepsilon_{1b})} + e^{\beta(\varepsilon_{3a} + \varepsilon_{2b})} + e^{\beta(\varepsilon_{3a} + \varepsilon_{3b})} + \dots \\
 &\text{eta abar.} \\
 &= \sum_j e^{\beta \varepsilon_{ja}} \sum_j e^{\beta \varepsilon_{jb}} \\
 &= Z_a Z_b
 \end{aligned}$$

Dena den, a eta b kokapenetan dauden partikulak identikoak direnez, $\varepsilon_{ja} = \varepsilon_{jb} = \varepsilon_j$ beteko da j guztietarako, eta orduan $Z_W = Z^2$ izango dugu. Argudio berbera N partikulaz osotutako multzoari aplikatuz gero, hauxe lortuko dugu:

$$Z_W = Z^N \quad (3.14)$$

Azpimarra dezagun (3.14) ekuazioak adierazitako emaitza lokalizatutako partikulen multzoari aplikatu diezaioketula, non hori Boltzmann banaketa aplikatuko zaion multzo-mota den (3.3 atala). Nahiz eta partikula identikoak izan badago bereizterik, sarean kokatuta dauden kokapenei esker. Geroago, 6.6 atalean argituko da zein modutan aldatu behar dugun (3.14) ekuazioa bereiztezinak diren partikuletarako aplikagarria izan dadin.

4

Gasetarako hurbilketa

4.1 SARRERA

Orain arte kontsideratutakoak sareko kokapen lokalizatuetan dauden partikula kuasi-independente bereizgarriak izan dira. Ondoren, kontrako limitea aztertuko dugu, zeinean V bolumeneko gordegailuan higituko diren lokalizatu gabeko gas-partikulak (atomoak edo molekulak) ditugun. Partikulek hauta ditzaketen energia-mailak (egoerak) elkarretik oso gertu egongo dira eta V delakoaren hedapenaren (hau da, muga geometrikoen) arabera daude, 4.5 atalean ikusiko denez.

Gas-partikulak, dagoeneko sareko kokapenek "etiketatu" ez dituztenak, identikoak eta bereiztezinak dira. Bereiztezintasunarekin lan egiteko mekanika kuantikoaren beharra dago, baina hori hurrengo kapituluaz aztertuko dugu.

Azken iruzkina. Erabiliko dugun hipotesia partikulak kuasi-independenteak direla denez, elkarrekin elkarrakziona dezaten ez daude nahiko gertu, eta ondorioz dentsitatea baxua izango da. Beraz, kapitulu honetan garatuko duguna dentsitate baxuko gasei dagokie.

4.2 "KUTXAN DAGOEN PARTIKULA"-REN PROBLEMA

Aztertuko duguna gas-multzoa izango denez, har dezagun lehenik a luzerako kutxa kubikoan edozein norabidetan aske higituko den gas-partikula bakarra. Jatorria kutxako ertz batean finkatuko dugu. Mekanika kuantikoaren arabera, partikulari dagokion egoera egonkorren $\psi(x, y, z)$ uhin-funtzioaren forma ondokoa da:

$$\psi = A \sin(n_x \pi x / a) \sin(n_y \pi y / a) \sin(n_z \pi z / a) \quad (4.1)$$

non n_x, n_y, n_z zenbaki arruntak diren, $1, 2, 3, \dots$ ψ delakoak duen forma egonkorak partikula kutxaren barnean konfinaturik egongo dela ziurtatzen du, kutxaren gainazalean $\psi = 0$ beteko baita. Modu berean, formari begiratuz gero, argi dago uhinerdiaren anizkoitz osoak kutxaren edozein norabiderekin bat egingo duela. Beraz, posible diren uhin egonkorrei dagozkien uhin-luzeren balioak ondokoak dira

$$\lambda = \frac{2a}{n_x}, \frac{2a}{n_y} \quad \text{eta} \quad \frac{2a}{n_z}$$

x, y eta z norabideetan.

Partikularen momentua $p = \frac{h}{\lambda}$ da, eta ondorioz momentuaren osagaiak honako hauek izango dira

$$p_x = n_x \frac{h}{2a}, \quad p_y = n_y \frac{h}{2a}, \quad p_z = n_z \frac{h}{2a}$$

Momentu osoari dagokion adierazpena

$$\begin{aligned} p_j^2 &= p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \frac{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)h^2}{4a^2} \\ &= \frac{n_j^2 h^2}{4a^2} \end{aligned}$$

eta horrekin lotuta dagoen energiari dagokiona

$$\begin{aligned}\varepsilon_j &= \frac{p_j^2}{2m} = \frac{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)h^2}{8ma^2} \\ &= \frac{n_j^2 h^2}{8ma^2}\end{aligned}\quad (4.2)$$

Partikularen uhin-egoera n_x, n_y, n_z balioek definituko dute, baina posibleak zaizkion ε_j energia-maila diskretuen balioak n_j^2 delakoarekin lotuta daude eta ez n_x, n_y, n_z balio indibidualekin. n_x, n_y, n_z taldearen zenbait konbinaziok $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = n_j^2$ ekuazioa beteko dute, n_j -ren balio finko baterako; horrelako g_j konbinazio egonez gero, ε_j energia-mailari g_j egoera desberdin dagozkio. Aipatutako energia-maila endakaturik da (endakapena du) eta endakapena g_j dela esango dugu.

Kutxa kubikoaren bolumena $V = a^3$ denez, (4.2) ekuazioa ondoko eran idatz dezakegu:

$$\varepsilon_j = \frac{n_j^2 h^2}{8mV^{\frac{1}{3}}}\quad (4.3)$$

Nahiz eta emaitza hori kubikoa den kutxaren kasuan ondorioztatu dugun, V bolumeneko edozein eitetako gordegailuaren kasuan ere beteko da. Azpimarra dezagun, (4.3) ekuazioaren arabera energia-mailak n_j zein V -rekiko menpekotasuna edukiko duela.

Energia-mailarik baxuena $j = 1$ delakoari dagokio eta $n_x = n_y = n_z = 1$ beteko du, beraz: $n_j^2 = n_1^2 = 3$. Hortaz, $\varepsilon_j = \frac{3h^2}{8ma^2}$ eta uhin-funtzio bakarra dago (hots, zenbaki kuantikoen sorta bakarra). Energia-maila baxu hori endakatu gabekoa da, edo $g_1 = 1$ beteko du.

Azken iruzkina: orain arte partikula bakarrik kontsideratu dugu aipatutako kutxan. Horrelako zenbait partikula egonez gero eta *kuasi-independenteak* diren kasuan, partikulei dagozkien energiak, partikula bakarrari dagozkion berberak dira; hots, (4.2) eta (4.3) ekuazioek definitu dituztenak dira.

4.3 EGOEREN DENTSITATEA

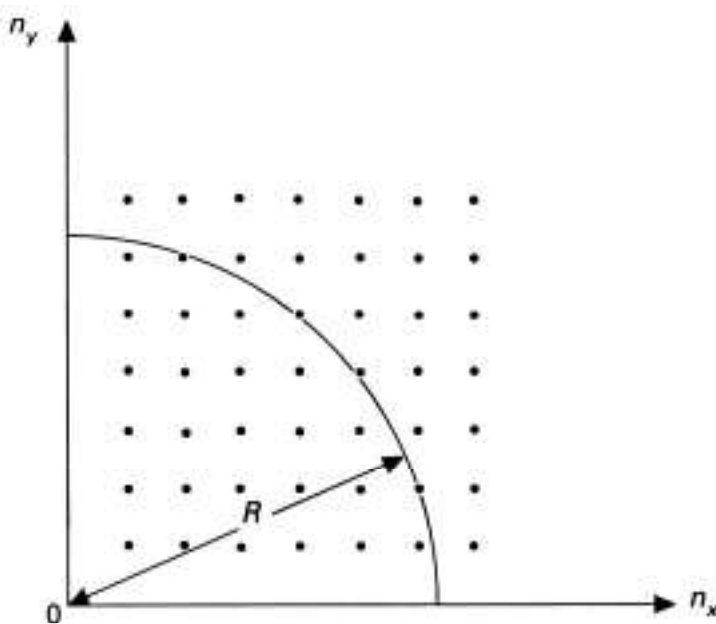
Har dezagun (4.2) ekuazioa eta idatz dezagun ondokoa

$$\varepsilon_j = \frac{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)h^2}{8ma^2} = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \quad (4.4)$$

zeinean j azpi-indizea kendu dugun.

n_x, n_y, n_z zenbaki arruntak dira, eta horiei zenbait balio emanik, ε energiari dagozkion puntuen sorta sare kubiko sinplean adieraz dezakegu $n_x n_y n_z$ espazioan, On_x, On_y, On_z ardatzak hautaturik. (4.4) berriidatziz haxe daukagu:

$$\begin{aligned} n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = n^2 &= \frac{8ma^2 \varepsilon}{h^2} \\ &= R^2 \quad (\text{Esaterako}) \end{aligned}$$



4.1 Irudia. Bi dimentsiotako n espazioaren adierazpen grafikoa.

Orduan, ε energia baino txikiagoko energia-mailen (egoeren) kopurua n espazioko R erradioko esferaren oktante positiboaren barnean dauden puntu-kopuruaren berdina da (ikus 4.1 irudia). Ez da hain zaila ikustea puntuen kopuru hori oktantearen bolumenaren berdina dela, esfera oso txikia ez baita. (Antzerako zerbait kristalografian erabiltzen diren sareekin gertatzen da.) Beraz, ε baino txikiagoko energia-mailen kopurua ondokoa da:

$$\begin{aligned}
 N &= \frac{1}{8} \times \frac{4\pi R^2}{3} \\
 &= \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2ma^2\varepsilon}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}
 \end{aligned}
 \tag{4.5}$$

Kontsidera dezagun aurreko oktantea baino apurtxo bat handiagoa denak $\varepsilon + d\varepsilon$ energiari lotuta dauden $N + dN$ puntuak dituela. ($\varepsilon \rightarrow \varepsilon + d\varepsilon$) energia-tartean dagoen maila-kopurua edo egoerak hauexek dira:

$$\begin{aligned}
 dN &= \frac{2\pi a^3}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \\
 &= g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{Esaterako})
 \end{aligned}$$

Hortaz

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \tag{4.6}$$

$V = a^3$ betetzen baita.

g funtzioari *egoeren dentsitatea energiaren espazioan* deritzogu. Izan ere, ($\varepsilon \rightarrow \varepsilon + d\varepsilon$) energia-tartean dagoen egoeren kopurua $g(\varepsilon) d\varepsilon$ da.

(4.6) emaitza ondorioztatzeko ondoko bideari ekitea argigarria da. (4.4) ekuaziotik abiatuz, ($n \rightarrow n + dn$) tartean energia-mailen kopurua ondokoa da:

$$g(n) dn = \frac{1}{8} \times 4\pi n^2 dn$$

Aurreko ekuazioaren eskuineko atala n eta $n + dn$ erradioko esferek n espazioko oktante positiboan duten bolumenen arteko diferentzia da. $4\pi n^2 dn$ delakoa ε -ren funtzioan kalkulatzeko (4.3) ekuazioa erabiliko dugu, ondokoa idazteko:

$$n^2 = \frac{8mV^{\frac{2}{3}}\varepsilon}{h^2} = \alpha\varepsilon$$

Orduan, $2n dn = \alpha d\varepsilon$ eta $n = \alpha^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}}$ egingo dugu.

Hortaz

$$\begin{aligned}
 4\pi m^2 dn &= 2\pi \alpha^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \\
 &= \frac{16\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon
 \end{aligned}$$

$g(\varepsilon)d\varepsilon$ gaiaren berdina den $g(n)dn$ hau, lortutako azken adierazpen horren zortzirena da, (4.6) delakoarekin bat datorrena, beraz.

$g(\varepsilon)d\varepsilon$ -ekin lotuta lortu dugun (4.6) ekuazioak adierazi duen emaitza, (4.2) ekuazioan oinarrituta dago, zeinak gas-partikularen higidura translazionala baino kontutan hartzen ez duen. Egia esateko, ez dugu partikularen spina kontsideratu; hau da, (4.6) emaitza 0 spineko partikulei dagokie. Esaterako, $s = \frac{1}{2}$ spinaren zenbaki kuantikoa duen fermioiaren kasuan, egoera translazioanalek bina spin-egoera dituzte, eta beraz (4.6) ekuazioaren eskuineko atala 2 faktoreaz biderkatu beharra dago. Fermioiak 5. eta 7. kapituluetan aztertuko ditugu esplizituki.

Areago, partikula molekula den kasuan, spinaz gain barne-bibrazioak eta barne-errotazioak kontsideratu beharko dira. Berauei 6. kapituluaren ekingo diegu.

4.4 EGOEREN DENTSITATEARI BURUZ ZERBAIT GEHIAGO

Idatz dezagun (4.1) ekuazioa honela:

$$\psi = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z)$$

non $k_x = n_x \frac{\pi}{a}$, $k_y = n_y \frac{\pi}{a}$ eta $k_z = n_z \frac{\pi}{a}$ izango diren.

Honelatan bada, ψ delakoari dagozkion egoerak adierazteko, n delakoen sortaren ordeztu k delakoena erabil dezakegu. (k_x, k_y, k_z) zenbaki positiboak dira, eta k balioko $\mathbf{k}$ bektorearen osagaitzat har ditzakegu. Beraz, k espazioaren ideia onar dezakegu, zeinean (k_x, k_y, k_z) koordinatuen sortak ψ delakoaren k egoera adieraziko duen. Horrelako puntu guztiek sare kubiko sinplea osotuko dute k espazioko oktante positiboan, (n_x, n_y, n_z) balio jarraiei dagokien sareko tartea $\left(\frac{\pi}{a}\right)$ izango delarik. Beste modu batean esanda, sareko unitate kubikoari $\left(\frac{\pi}{a}\right)^3$ balioa duen bolumena dagokio.

Kontsidera dezagun ondoren, k eta $k+dk$ tartean dagoen k egoeren kopurua. Kopuru hori k erradioko eta dk zabalerako geruza esferikoak oktante positiboan duen bolumenaren balioa $\left(\frac{\pi}{a}\right)^3$ faktoreaz (unitate kubikoaren bolumena) zatiturik lortuko den balioaren berdina izango da. Kopuru hori honela adieraziko dugu: $g(k)dk$. Orduan,

$$\begin{aligned} g(k)dk &= \frac{1}{8} \times \frac{4\pi k^2 dk}{\left(\frac{\pi}{a}\right)^3} \\ &= \frac{V}{(2\pi)^3} \times 4\pi k^2 dk \end{aligned} \quad (4.7)$$

$g(k)$ funtzioari k -espazioko egoeren dentsitatea deritzogu. Egia esateko, $g(k)dk$, $g(\varepsilon)d\varepsilon$ eta $g(n)dn$ kantitateek dimentsio berberak dituzte eta zenbaki hutsak dira. Lehen egin den moduan, $g(k)dk$ gaiari spina sar diezaiokegu (4.7) ekuazioaren eskuineko atala faktore egokiaz biderkatuz, noski behar denean.

$$\varepsilon = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \text{ eta } k^2 = \frac{n^2 \pi^2}{a^2} \text{ beteko direnez, orduan}$$

$$\varepsilon = \frac{k^2 h^2}{8m\pi^2} = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} \quad (4.8)$$

non $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ den. ε/k erlazioa (sakabanaketa-erlazioa) erabiliz, (4.6) lortu dugun adierazpena ondorioztatzea posiblea da (4.7) ekuazioa eraldatuz. Irakurlearentzako ariketa sinple modura utziko dugu.

4.5 ZENBAIT KALKULU ERABILGARRI

Esku artean dugun ereduko energia-mailak elkarretik nabarmenki gertu daude. Hau erakusteko, (4.3) ekuazioaren ondoko forma berritik abiatuko gara

$$\varepsilon = \frac{h^2 n^2}{8mV^{\frac{2}{3}}}$$

$n = n$ eta $n = n+1$ elkarren jarraiak diren energia-mailen arteko $\Delta\varepsilon$ energia-diferentziak honako magnitude-ordena edukiko du

$$\Delta\varepsilon \sim \frac{h^2}{mV^{\frac{2}{3}}} \quad (4.9)$$

Egin ditzagun zenbait kalkulu $a = 10 \text{ cm}$ denean, hau da, $V = 10^{-3} \text{ m}^3$ bolumeneko kutxa kubikoan 290 K-etan dagoen helio (^4He) gasaren laginaren eredian oinarriturik. Jakina da helioa gas monoatomikoa dela. (4.9) ekuazioan h, m eta V ordezkatzuz gero $\Delta\varepsilon \sim 6.6 \times 10^{-39} \text{ J}$ dela lortuko dugu. $T = 290 \text{ K}$ denean, $k_B T \sim 4.0 \times 10^{-21} \text{ J}$ edukiko dugu. Beraz, $\Delta\varepsilon$ oso txikia da $k_B T$ biderkaduraren aldean, eta ondorioz ε baliotik beherako energietarako energia-maila asko hauta daitezke. $\Delta\varepsilon$ hain txikia izanik, ereduiko energia-mailak elkarren jarraiak direla badago kontsideratzerik; hortaz, energia-mailen gaineko baturak integral bihurtuko dira.

Jarraian, helioaren adibide berbera erabiliko dugu energia-mailen kopurua atomo-kopurua baino askoz ere handiagoa dela frogatzeko. Wilks-ek (1961) proposaturiko bideari jarrituko gatzai. Helio-atomoen abiadurak neurgarriak dira. Neurketak eman duena hau da: $2.5 \times 10^3 \text{ ms}^{-1}$ -koak bezain altuak izan daitezkeela abiadurak, $2 \times 10^{-20} \text{ J}$ -ko energiarekin lotuta daudenak, beraz, ε energia-mailak balio baxuenetik $\varepsilon = 2 \times 10^{-20} \text{ J}$ -ko balioraino gutxienez definiturik dagoen tartean. Lortutako energiaren balioa (4.5) ekuazioan ordezkatzuz, 10 cm-ko luzerako kutxan $N = 6.2 \times 10^{28}$ maila dugu. Egurats-presioan dagoen helio gasaren atomo-kopurua zentimetro kubikoko ondokoa da, 2.5×10^{19} , beraz, 10 cm-ko kutxa kubikoan dauden atomoak 2.5×10^{22} dira.

Ondoko zatidurak,

$$\frac{\text{hautagarriak diren energia - mailak}}{\text{atomo - kopurua}} = \frac{6.2 \times 10^{28}}{2.5 \times 10^{22}} \sim 10^6$$

energia-mailen kopurua atomo-kopurua baino 10^6 aldiz handiagoa dela argitu du. m handiagoko gasetarako zatidura handiagoa izango da.

Laburbil ditzagun emaitzak: aztertu dugun ereduaren kasurako bi dira orain arteko kalkuluek argitu dituzten puntuak. Lehena: hautagarriak diren energia-mailen kopurua oso handia da eta gainera energia-mailak elkarretik oso gertu daude. Bigarrena: baldintza normaletan gas "kimiko" errearen kasuan, energia-mailen kopurua atomoena (edo molukulena) baino askoz ere handiagoa da.

bakarrean (indibidualean) dagoen n_j partikula-kopuruak definituko duen banaketa.

Hurrengo lana, mikroegoeren kopurua kalkulatzeko da. Horretarako, har dezagun kontutan partikulak bereizgarriak direla (etiketaturik daudela). Ondoren, eta 4.2 irudiaren laguntzaz, lehenengo partikula g_k modutan sar dezakegu g_k direlako mailetariko bakarrean. Modu berean, bigarren partikulak g_k sartzeko modu hautagarri ditu; ondorioz, lehenengo bikotea g_k^2 modutan sar dezakegu. Argudioari jarraituz, erraz ikus daiteke N_k partikula sartzeko modu-kopurua $g_k^{N_k}$ dela. Argi dago, $g_k^{N_k}$ zenbakiak zenbait partikula edo guztiak maila bakarrean dauden kasuak bere barne dituela, baina $g_k \gg N_k$ betetzen denez, horrelako kasu gutxi dago, eta beraz, $g_k^{N_k}$ zenbakia proposatutako lanari dagokion erantzunetik oso gertu dago.

Kotsidera ditzagun 4.2 irudian dauden lau puntuak, zeintzuek, hipotesiz, *etiketaturiko* partikulak edieraziko dituzten puntu horiek $4!$ modutan elkarrordena ditzakegu. Kasu orokorrean, $N_k!$ izango litzateke kopurua. ($4!$ eta $N_k!$ kasuek ez dituzte euren baitan energia-maila berean agertuko diren permutazioak, maila berean partikula bat baino gehiagoko kasuari dagokion probabilitatea arbuigarria delako.) Etiketak kenduz gero, $4!$ eta $N_k!$ ordenamenduak, ordenamendu *bakarrak* ordezkatzeko ditu. Partikula bereizgarrietarako lortu dugun $g_k^{N_k}$ emaitzak, $N_k!$ faktorearen bidezko gainestimazioa emango digu partikula bereiztezinen kasuari aplikatzean. Orduan, partikula bereiztezinak kontsideratuz k . fardoari dagokion mikroegoeren kopurua ondokoa da:

$$\Omega_k = \frac{g_k^{N_k}}{N_k!}.$$

Har ditzagun fardo guztiak, mikroegoeren kopuru osoa Ω_k guztien arteko biderkadura da, edozein fardotako mikroegoera bestelako fardoetariko batekin batera gerta baitaiteke. Beraz, mikroegoeren kopuru osoa honako hau da:

$$\begin{aligned} \Omega &= \prod_k \Omega_k \\ &= \prod_k \left(\frac{g_k^{N_k}}{N_k!} \right) \end{aligned} \quad (4.10)$$

Baldintza murriztaileak eta itxidura-baldintzak honela idatziko ditugu:

$$N = \sum_k N_k$$

eta

$$U = \sum_k N_k \varepsilon_k$$

Lehen egin den moduan (ikus 2.4 sekzioa), $\ln \Omega$ biderkatzaile ezezagunen metodoari jarraituz maximizatu egingo dugu. Egoerarik probableena finkatuko duen baldintza ondokoa da:

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_k} + \alpha + \beta \varepsilon_k = 0 \quad (4.11)$$

(4.10) ekuazioa erabiliz, honako hau lortuko dugu

$$\ln \Omega = \sum_k [N_k \ln g_k - N_k \ln N_k + N_k] \quad (4.12)$$

Ondorioz

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_k} = \ln \left(\frac{g_k}{N_k} \right)$$

Aurrekoa (4.11) ekuazioan ordezkatzuz eta emaitza berriedatziz, baliorik probableena hau da:

$$N_k = g_k e^{\alpha} e^{\beta \varepsilon_k} = A g_k e^{\beta \varepsilon_k} \quad (4.13a)$$

non A eta α , $N = \sum_k N_k$ ekuaziotik abiatuta lortuko ditugun; egia esateko,

$$A = \frac{N}{\sum_k g_k e^{\beta \varepsilon_k}} \text{ da.}$$

Hortaz, A ordezkatzuz gero,

$$N_k = \frac{N g_k e^{\beta \varepsilon_k}}{\sum_k g_k e^{\beta \varepsilon_k}} \quad (4.13b)$$

k fardoari dagokion orekako partikula-kopurua, maila bakoitzekoa, honako hau da

$$f_k = \frac{N_k}{g_k} = e^{(\alpha + \beta \epsilon_k)} \quad (4.14)$$

non f_k delakoari banaketa-funtzioa deritzogun.

(4.10), (4.13) eta (4.14) ekuazioetako emaitzak, klasikoak edo Maxwell/Boltzmann motako emaitzak dira; (4.14) delakoa, Maxwell/Boltzmann motako banaketa-funtzioa da.

Atal honetako izenburuan gasa, gas "kimiko" modura deskribatu dugu. Hauxe adierazi nahi dugu horren bidez: gasaren portaera termodinamikoaren deskribapen egokia egiteko bere presioa, tenperatura eta bolumena erabili ditugula.

Azkenik, azpimarra dezagun atal honetan egindako tratamendua $g_k \gg N_k$ beteko den kasuan soilik aplikagarria izango dela, hots, energia-mailek oso okupazio baxuak dituztenean, gehienetan 0 edo partikula bat edukiko dutelarik. Horrexegatik esango dugu praktikan gas *diluitua* dela, tenperatura altuan (ingurugiroko tenperaturan) dauden eta dentsitate baxua duten gasak sailkapen-maila horretan koka ditzakegu.

5

Gasen tratamendu zehatzagoa

4. kapituluan partikula-multzo gaseosoa aztertu dugu. Zehazki esateko, goi-tenperaturan dagoen eta dentsitate baxua duen horrelako gas-motari dagokion banaketa-funtzioa ondorioztatu dugu (4.14) ekuazioa). Gure teoria orokorragoak diren baldintzetarako, hau da, edozein tenperaturatarako hedatzeko asmotan, mekanika kuantikoa eta beronek duen bereiztezintasunaren erabilera kontutan hartu beharra dago.

5.1 UHIN-FUNTZIO SIMETRIKO ETA ANTISIMETRIKOAK

Abia gaitezen ε_1 eta ε_2 energia duten bereiztezin, identiko eta kuasi-independenteak diren bi partikulaz osotutako multzo sinpletik. Euren uhin-funtzioak $\psi_1(q_1)$ eta $\psi_2(q_2)$ izango dira, zeintzuetan q delakoak partikula bakoitzaren koordenatu guztiak (espazio- eta spin- koordenatuak) adieraziko dituen. $|\psi_1(q_1)|^2$ kantitateak 1 partikula q_1 delakoak adierazitako egoeran aurkitzeko probabilitatea adieraziko du, eta $|\psi_2(q_2)|^2$ kantitateak, bestalde, 2 partikula q_2 delakoan aurkitzekoa. Bi partikulako *multzoari* dagokion energia osoa

$\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ da, eta mekanika kuantikoaren arabera $\psi(q_1, q_2)$ delako funtzioak, zeinak ondoko biderkaduraren forma,

$$\psi_1(q_1)\psi_2(q_2) \quad (5.1)$$

edo honako honena

$$\psi_1(q_2)\psi_2(q_1)$$

edo bien arteko konbinaketa linealarena duena, multzoari dagokion Schrödinger ekuazioa beteko duen.

Horrela bada, $|\psi(q_1, q_2)|^2$ kantitateak partikula bat q_1 egoeran eta bestea q_2 egoeran aurkitzeko probabilitatea emango digu. Partikulak permutatuz gero, hau da q koordenatuak elkartraldatzuz gero edukiko dugun probabilitatea $|\psi(q_2, q_1)|^2$ izango da, aurrekoaren berdina izango dena, partikulak bereiztezinak baitira. Beraz,

$$|\psi(q_1, q_2)|^2 = |\psi(q_2, q_1)|^2$$

Orduan,

$$\psi(q_1, q_2) = \pm \psi(q_2, q_1) \quad (5.2)$$

Aurreko ekuazioan zeinu positiboa edo negatiboa edukitzearen aukerak bi motako partikulak kontsideratzera eramaten gaitu. Lehenik, zeinu negatiboa harturik

$$\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_2, q_1) \quad (5.3)$$

Ekuazioak adierazten duena hitzetan esateko, q_1 eta q_2 koordenatu orokortuen arteko elkartraldaketak zeinu-aldaketa dakarkio uhin-funtzioari, zeina *antisimetrikoa* dela kontsideratuko dugun. Jokaera hori duten partikulei *fermioiak* deritzegu.

Bi partikulaz osotutako multzoari dagokion uhin-funtzioa ondoko konbinaketa lineala da

$$\psi_W = \psi(q_1, q_2) = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2) - \psi_2(q_2)\psi_1(q_1) \quad (5.4)$$

(5.4) ekuazioan q_1 eta q_2 elkaraldataz gero ekuazioaren eskuineko atala zeinuz aldatuko da, eta beraz (5.3) baldintza bete egingo da. Areago, erraza da ikustea (5.4) adierazpenak definitutako konbinaketa lineala, (5.3) ekuazioak finkatu duen baldintza beteko duen bakarra izango dela.

Orokor dezagun teoria N partikulaz osotutako eta $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N$ energia osoa duen multzorako. Biderkadura-motako ondoko uhin-funtzioak

$$\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\dots\psi_N(q_N) \quad (5.5)$$

N partikulako multzoaren Schrödinger ekuzioa beteko du (5.1 ekuazioaren parekoa). Eta modu berean, (5.5) uhin-funtzioa erabiliz eraikiko ditugun $N!$ permutazioetariko uhin-funtzioen edozein biderkadurak ere bai. Multzoari dagokion ψ_W uhin-funtzio antisimetrikoa (5.4) delakoaren orokorpena eta (5.5) motako uhin-funtzioen konbinaketa lineala da.

Beraz, ondokoa edukiko dugu:

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_W = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\dots\psi_N(q_N) \\ \quad - \psi_1(q_2)\psi_2(q_1)\dots\psi_N(q_N) \\ \quad + \text{etabar.} \\ \quad - \text{etabar.} \end{array} \right\} \quad (5.6)$$

Aurreko ekuazioaren eskuineko ataleko gaien kopurua $N!$ da, erdiak positiboak eta beste erdiak negatiboak direlarik. ψ_W uhin-funtzioa determinante modura idatz dezakegu, orduan:

$$\psi_W = \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \dots & \psi_1(q_N) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \dots & \psi_2(q_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(q_1) & \psi_N(q_2) & \dots & \psi_N(q_N) \end{vmatrix} \quad (5.7)$$

(5.6) eta (5.7) ekuazioetan ageri diren uhin-funtzioek antisimetrikotasunaren propietatea dute; q koordinatuetariko bi, q_1 eta q_2 esaterako trukatzea, determinanteko bi zutabe trukatzea baino ez da, eta horrek, dakigunez, determinantearen zeinu-aldaketa dakar. Hala ere, $|\psi_W|^2$ probabilitateak aldagabe dirau.

Gainera, partikuletariko bik uhin-funtzio berbera badute ψ_W multzoaren uhin-funtzioa desagertu egingo da. Esaterako, $\psi_1 = \psi_2$ bete bada, determinanteko bi errenkada berdinak dira eta bere balioa nulua izango da. Ondorioz, partikulen

multzoa (fermioiak) deskribatzeko uhin-funtzio antisimetrikoa dugunean, ezinezkoa da partikula bat baino gehiago egoera berean egotea, hots, energia-egoera (maila) ez-endakatua berbera okupatzea. Honi, Pauli esklusio-printzipioa deritzogu.

Kontsidera dezagun, ondoren, (5.2) delakoak zeinu positiboa duela, hau da

$$\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1)$$

Beraz, partikulen trukaketak ez du bi partikulaz osotutako multzoari dagokion uhin-funtzioaren zeinua aldatuko, ondorioz uhin-funtzioa simetrikoa da. Horrelako partikulei *bosoiak* deritzegu. Multzoaren uhin-funtzioa lortzeko, (5.4) ekuazioa zeinu negatiboaren ordeztu positiboa ipiniko dugu, hots,

$$\psi_W = \psi_1(q_1)\psi_2(q_2) + \psi_1(q_2)\psi_2(q_1)$$

Modu berean, N bosoiak osotutako multzoari dagokion uhin-funtzio simetrikoa lortzeko (5.6) adierazpenean agertu den konbinaketa lineala berbera da, zeinu negatibo guztien ordeztu positiboak erabiliz. Kasu honetan, edozein *partikula-kopuru* koka dezakegu egoera berean, hau da, energia-maila berean.

Galdera, beraz, hau da, zein partikula izango da bosoi edo fermioia? Esperimentalki hau behatu da: espin osoko partikulak bosoiak dira, esaterako fotoiak (spin=1) edo ^4He atomoak (spin=0); eta spinerdiko partikulak fermioiak dira, esaterako elektroiak eta ^3He atomoak, biek $\text{spin} = \frac{1}{2}$ dutelarik.

5.2 FERMIOIEN ETA BOSOIEN MIKROEGOEREN KOPURUA

Aurreko ataleko aipatutako ψ_W uhin-funtzioak adieraziko du mikroegoera. Horretariko bakoitza deskribatzeko, partikula indibidualen (1, 2, 3, ..., N) sortaz etiketaturiko egoerak erabiltzen dira. Mikroegoeren kontaketa (4.6) ataleko fardoaren tratamenduan datza. Fermioien eta bosoiaren egoera indibidualen okupazioaren diferentzia dela medio, kasu bakoitza bere aldetik aztertuko dugu. (4.2) irudiko diagrama kasu bietarako da egokia, ϵ_k batezbesteko energia duen eta g_k energia-egoerez (mailez) osotutako fardoa dugu, zeinean N_k partikula (bosoiak edo fermioiak) kokatu behar ditugun. 4.6 atalean egin den moduan, egoeraz osotutako fardo bakoitzean kokatu beharreko partikulak adieraztean banaketa lortuko dugu.

Fermioiak eta bosoiak txandaka kontsideratuko ditugu.

(a) Fermioiak

Pauli eskusio-printzipioa dela eta, energia-egoera bakoitzean partikula bakarra dago edo ez dago partikularik. Kotsidera dezagun k . fardoa. Ondokoa da problema: fermioi bakarra duten N_k egoerak, zenbat modutan koka ditzakegu g_k egoeratan ? Erantzuna, ondoko adierazpenak emango digu:

$$\frac{g_k!}{N_k!(g_k - N_k)!}$$

Hori, $g_k C_{N_k}$ sinboloaren bitartez adierazi ohi da.

Adierazpen horretan $N_k \leq g_k$ bete dela onartu da, hots, fermioien kopuruak ezin du egoeren kopurua gainditu.

Fardo guztietarako mikroegoeren kopurua ondokoa da, beraz:

$$\Omega_{FD} = \prod_k \frac{g_k!}{N_k!(g_k - N_k)!} \quad (5.8)$$

(5.8) ekuazioan oinarritutako fermioien estatistikari Fermi/Dirac-en (FD) estatistika deritzogu.

(b) Bosoiak

Kasu honetan ez dago edozein partikularene egoera okupatzeko bosoiene kopuruaren gaineko murrizketarik.

Mikroegoeren kopurua determinatzeko, has gaitezen 4 egoeratan kokatu beharreko 10 bosoiakin. 10 bosoiak hamar puntuz osotutako zerrendaren bidez adierazten baditugu

.

3 (hau da 4 ken 1) lerro bertikal tartekatuz 4 zatitan bana ditzakegu. Beraz, ondokoa, aukera posibleetako bat da

. . I . I I . . .

Aukera guztien kopurua honela determinatuko dugu. 13 dira guztira errenkada bereborean ditugun ikurrak (puntuak eta lerro bertikalak), eta galdera hau da: zenbat modutan koka ditzakegu 3 lerroak, guztira 13 diren kokapenetan ?, kopuru hori $13C_3$ da, hots

$$\frac{13!}{3!10!}$$

Modu orokorragoan esateko, kontsidera dezagun k . fardoa, $(g_k - 1)$ lerro bertikal tartekatuz g_k zatitan banatuko dugun ilara berean kokatuko ditugun N_k partikula har ditzakegu. Guztira $(N_k + g_k - 1)$ ikur ditugu, eta $(g_k - 1)$ kokapen aurkitu beharko dizkiegu lerro bertikalei. Horrelako aukeren kopurua ondokoa da

$$\frac{(N_k + g_k - 1)!}{N_k! (g_k - 1)!}$$

Fardo guztietarako hauxe hartuko dugu mikroegoeren kopurutzat:

$$\Omega_{BE} = \prod_k \frac{(N_k + g_k - 1)!}{N_k! (g_k - 1)!} \quad (5.9a)$$

$g_k \gg 1$ beteko denez, g_k erabil dezakegu $(g_k - 1)$ delakoaren ordeaz, eta (5.9a) adierazpena honela berridatz dezakegu:

$$\Omega_{BE} = \prod_k \frac{(N_k + g_k)!}{N_k! g_k!} \quad (5.9b)$$

(5.9a eta b) ekuazioek bosoiz osotutako gasaren mikroegoeren kopurua ematen dute, eta mota honetako multzoa Bose/Einstein (BE) estatistikaren bidez aztertuko da.

5.3 FERMIOIEN ETA BOSOIEN BANAKETA-FUNTZIOAK

Fermioiei eta bosoei dagozkien banaketa-funtzioak ondorioztatzeko 4.6 atalean erabilitako metodoari jarraituko gatzazkio hau da, $\ln \Omega$ maximizatu egingo dugu,

$$N = \sum_k N_k \quad \text{eta} \quad U = \sum_k N_k \varepsilon_k \quad \text{itxidura-baldintzak kontutan hartuz. Egoerarik}$$

probableenaren baldintza ondokoa da:

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N_k} + \alpha + \beta \varepsilon_k = 0 \quad (5.10)$$

(a) Fermioiak

(5.8) ekuaziotik abiatuz, hauxe dugu:

$$\ln \Omega_{FD} = \sum_k \left[g_k \ln g_k - N_k \ln N_k - (g_k - N_k) \ln (g_k - N_k) \right]$$

zeinean Stirling-en teorema erabili dugun.

Beraz,

$$\frac{\partial \ln \Omega_{FD}}{\partial N_k} = \ln \left(\frac{g_k - N_k}{N_k} \right)$$

Azken ekuazio horrek, (5.10) ekuazioan ordezkatzuz ondoko hau emango du

$$\ln \left(\frac{g_k - N_k}{N_k} \right) + \alpha + \beta \varepsilon_k = 0$$

Ondorioz, honako hau dugu

$$N_k = \frac{g_k}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_k} + 1}$$

edo beste hau:

$$f_k = \frac{N_k}{g_k} = \frac{1}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_k} + 1} \quad (5.11)$$

Hauxe da Fermi/Dirac banaketa-funtzioa, f_k , orekako batezbesteko partikula-kopurua energia-maila bakoitzeko adieraziko duena. f_k funtzioak ez du g_k -ren (arbitrarioki hautatutakoa) balioarekiko menpekotasunik, energiaren funtzioa da soilik.

(a) Bosoiak

(5.9) ekuaziotik abiatuz, hauxe dugu:

$$\ln \Omega_{BE} = \sum_k \left[(N_k + g_k) \ln (N_k + g_k) - N_k \ln N_k - g_k \ln g_k \right]$$

zeinean Stirling-en teorema erabili dugun, lehen egin dugun modu berean.

Beraz,

$$\frac{\partial \ln \Omega_{BE}}{\partial N_k} = \ln \left(\frac{N_k + g_k}{N_k} \right)$$

Azken ekuazio hau (5.10) ekuazioan ordezkatzuz

$$\ln \left(\frac{N_k + g_k}{N_k} \right) + \alpha + \beta \varepsilon_k = 0$$

Ondorioz, honako hau dugu:

$$N_k = \frac{g_k}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_k} - 1}$$

edo beste hau

$$f_k = \frac{N_k}{g_k} = \frac{1}{e^{-\alpha - \beta \varepsilon_k} - 1} \quad (5.12)$$

Hau da Bose/Einstein banaketa-funtzioa.

5.4 GAS DILUITUA: LIMITE KLASIKOA

Orain gas "diluituaren" kasua aztertuko dugu, zeinak $N_k \ll g_k$ baldintza k -ren balio guztietarako beteko duen; edo beste modu batean esateko, energia-mailek partikula-kopuru baxua izango dute. Baldintza hauetan (5.8) eta (5.9) ekuazioek 4.6 atalean aztertu dugun "tenperatura altuko eta dentsitate baxuko" gasa deskribatu duen (4.14) ekuazioa emango dute.

Fermioiekin has gaitezen, (5.8) ekuazioa abiapuntua dugula. Hau da duguna,

$$\frac{g_k!}{N_k! (g_k - N_k)!} = \frac{g_k (g_k - 1) \dots (g_k - N_k + 1)}{N_k!}$$

non eskuineko aldeko zenbakitzailea nahiz izendatzailea $(g_k - N_k)!$ faktoreaz zatitu ditugun. Eskuineko aldeko zenbakitzailean N_k biderkagai daude, eta $N_k \ll g_k$ bete dela onartu dugunez, horietariko bakoitza g_k -ren ia berdina da, zerbait txikiagoa izan arren. Beraz, eskuineko aldeko gaia $\frac{g_k^{N_k}}{N_k!}$ -ren berdina da eta (5.8) ekuazioak ondoko itxura hartuko du, fermioien gas diluituaren kasuan,

$$\Omega_{FD} \approx \prod_k \frac{g_k^{N_k}}{N_k!}$$

Era berean, kontsidera dezagun bosoiei dagokien (5.9a) ekuazioa,

$$\frac{(N_k + g_k)!}{N_k! g_k!} = \frac{(N_k + g_k)(N_k + g_k - 1) \dots (g_k + 1)}{N_k!}$$

$g_k \gg N_k$ bete denez, eskuineko aldeko N_k faktore guztiak ia g_k -ren berdinak dira, zerbait handiagoak izan arren. Beraz, (5.9b) adierazpena beste era honetan idatz dezakegu bosoiaren gas diluituaren kasuan,

$$\Omega_{BE} \approx \prod_k \frac{g_k^{N_k}}{N_k!}$$

Hortaz, bai FD banaketak bai BE banaketak, bata goitik eta bestea behetik, gas diluitua denean emaitza klasiko berbera eman dute, hau da,

$$\Omega = \prod_k \frac{g_k^{N_k}}{N_k!}$$

4. kapituluaz aztertu dugun Maxwell/Boltzmann (MB) banaketa dena.

Emaitza klasikoa beste era honetan ere lor daiteke. (5.11) ekuazioaren arabera fermioien kasuan haxe dugu,

$$\frac{N_k}{g_k} = \frac{1}{\exp\left(-\alpha + \frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right) + 1} \quad (5.13)$$

non $\beta = -\frac{1}{k_B T}$ egin dugun.

T tenperatura altua den kasuan, multzoak aukeran izango dituen energia-mailen kopurua oso handia da, eta ondorioz partikulak ugariak diren energia-maila horietan hedatuko dira; $\frac{g_k}{N_k} \gg 1$. Orduan, haxe izango dugu,

$$\frac{g_k}{N_k} = \exp\left(-\alpha + \frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right) + 1$$

zeina oso handia den, eta beraz eskuineko aldeko "1"-a arbuia daiteke. Hau da, (5.13) ekuazioak ondoko itxura hartuko du,

$$N_k = g_k \exp\left(\alpha - \frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right) \quad (5.14)$$

MB banaketa edo emaitza klasikoa dena (ikus 4.13a adierazpena).

Argudio berbera erabilita, BE banaketak emaitza klasikoa emango du tenperatura altuetako limitean.

5.5 SISTEMA IREKIAK ETA ITXIAK: α ETA POTENTZIAL KIMIKOA

Demagun, esku artean partikulez osotuta dagoen multzoa dugula, hau da, materia-puska dugula. Sistema eta ingurunea banatzen dagoen bereizte-horman zehar bai energia bai materia truka daitezke.

Sistema *itxiak* direlakoetan energia-trukaketa baino ez dago, materia ezin truka daiteke; hots, materia-kantitatea konstantea da. Horrelako bi sistemaren $\beta\left(-\frac{1}{k_B T}\right)$ parametroaren balioa berbera denean, biak elkarren arteko kontaktuan jarritakoan ez da energia-(bero-)trukaketarik ageriko.

Modu berean, *irekiak* diren bi sistemaren (multzoen) artean posiblea da biak banatuko dituen bereizte-horman zehar materia trukatzeari. Horren adibidea, tenperatura berean bata bestearekiko "irekita" dauden substantzia bereko bi faseak dira, likidoa eta bere lurrina, esaterako. Kasu honetan, multzo batetik besterako materia-tranferentzia *netorik* ez dago.

Dagoeneko ikusi dugu zein den β parametroaren papera (ikus 3.2 atala), ondoren, α parametroarena aztertuko dugu. Eskura dezagun Fermi/Dirac edo Bose/Einstein estatistika beteko duen gas-motako multzoa. (5.11) eta (5.12) ekuazioak erabiliz hauxe dugu,

$$f_k = \frac{N_k}{g_k} = \frac{1}{\exp\left(-\alpha + \frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right) \pm 1}$$

(+ FD estatistikarako eta - BE estatistikarako). Lokalizaturiko partikulen kasuan egin den moduan, oraingo honetan esplicituki ageri den α parametroa ezin

daiteke desagertarazi. $\sum_k N_k = N$ baldintzak finkatuko du bere balioa, hau da, partikula-kopuru osoa finkoa da. Berridatz dezagun adierazpena modu honetan,

$$f_k = \frac{N_k}{g_k} = \frac{1}{\exp\left[\frac{(\varepsilon_k - \mu)}{k_B T}\right] \pm 1}$$

non $\mu = \alpha k_B T$ *potentzial kimikoa* izenaz ezaguna den. Argi dago μ potentzialak energiaren dimentsioak dituela, eta erraz froga daiteke partikulako Gibbs energia askea dela, beti ere, multzoa partikula-mota bakarrez osotuta badago; hau da, substantzia bakarra dugun kasuan (ikus 4. Eranskina).

Ikusi denez, α parametroaren balioa multzoko partikula-kopurua konstantea delako baldintzak finkatu du. Demagun, tenperatura berean bata bestearekiko *irekita* dauden substantzia beraren bi fase ditugula, fase likidoa (1) eta lurrina (2). Faseen α parametroaren balioa berbera bada, ez dago batetik besterako materia-trukaketarik, hots, $\alpha_1 = \alpha_2$ edo $\mu_1 = \mu_2$ beteko da. Gainera, bi multzoen tenperatura berbera denez, biek izango dute β parametroaren balio berbera.

Laburbilduz, beraz: substantzia beraren bi multzo elkarren arteko orekan egoteko, biek izan behar dituzte α eta β parametroen balio berberak; edo beste modu batean esateko, bien tenperaturak eta potentzial kimikoak berdinak izan behardira.

5.6 HIRU BANAKETA-FUNTZIOEN LABURBILDUMA

Kapitulua bukatzeko gas-motako multzoari aplikatu diezazkiokegun banaketa-funtzioen laburbilduma emango dugu,

$$f_k = \frac{1}{e^{-\alpha} e^{\frac{\varepsilon_k}{k_B T}} \pm 1}$$

(+FD, -BE)

$$f_k = e^{\alpha} e^{-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}}$$

(MB)

6

Maxwell/Boltzmann banaketa: gas momoatomikoak eta diatomikoak

I. ZATIA: GAS MONOATOMIKOAK

6.1 SARRERA

Lehenik, gogora dezagun gas idealaren definizioa egiterakoan onartzen den oinarritzko kontzeptua: neurririk gabeko eta elkarri indarrik egiten ez dioten partikulez osotuta dagoela suposatzen da. Dentsitate uniformeaz hedaturik daude eta higidura arbitrarioa dute (abiaduraren modulua zein norabidea hautazkoak dira), pairatzen dituzten talka guztiak erabat elastikoak direlarik. Sistema horri esleitu diogun ekuazioa ondokoa da

$$PV = qRT \quad (6.1)$$

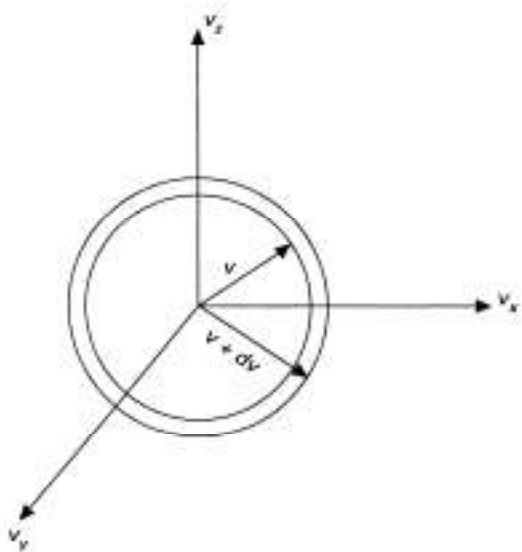
non q mol-kopurua eta R gasen konstanteak diren ($R = 8.3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Lehenengo kapituluan aipatu denez, aurreko sopusaketetan oinarriturik, Maxwell-ek (1859) molekulen abiaduren banaketaren emaitza famatua ondorioztatu zuen.

Liburuan zehar, gas idealak kontsideratuko ditugu, baina, gas errealak barneratzeko asmotan, gas perfektuaren definizioa hedatu egingo dugu. Gas perfektuan dauden partikulak kuasiindependentek eta neurririk gabeko "puntuak" izan beharrean, elkarren artean mantentzen duten distantziaren aldean txikia den diametroa duten esferatxoak direla kontsideratuko dugu, dentsitate baxuetan gertatzen dena, bestalde. Mota horretako gasak (6.1) ekuazioarekiko izan ditzakeen desbidaketak arbuia garritzat jo daitezke.

6.2 MOLEKULEN ABIADUREN BANAKETARI BURUZKO ZENBAIT HITZ

Kapitulu honen lehenengo zatian aztertuko dugun gasa monoatomikoa eta spin nulukoa dela suposatuko dugu. N molekulaz osotutako gasari buruz arituko gara eta molekula bakoitzaren masa m da. Horrela bada, erantzun beharreko galdera ondokoa da: higiduraren abiadura edozein izanda ere, zein da $(v \rightarrow v + dv)$ abiadura-tartean dagoen dN partikula-kopurua? Molekulen artean ia inolako elkarrekintzarik ez dagoenez, partikula bakoitzak edukiko duen energia-mota bakarra, $\frac{1}{2}mv^2$ energia zinetikoa izango da. Demagun v abiaduraren osagaiak v_x, v_y eta v_z direla, beraz 6.1 irudian ageri den abiadura-espazioa kontsidera dezakegu. Edozein molekulari dagokion abiadura, abiadura-espazioan, hari dagokion puntutik jatorrirainoko distantziaren bidez emanik dago.



6.1 Irudia. Molekulei dagokien abiadura-espazioa.

Maxwell teoriari jarraituz, v eta $(v + dv)$ erradioek definitu duten geruza esferikoan dagoen dN partikula-kopururari dagokion adierazpena ondokoa da:

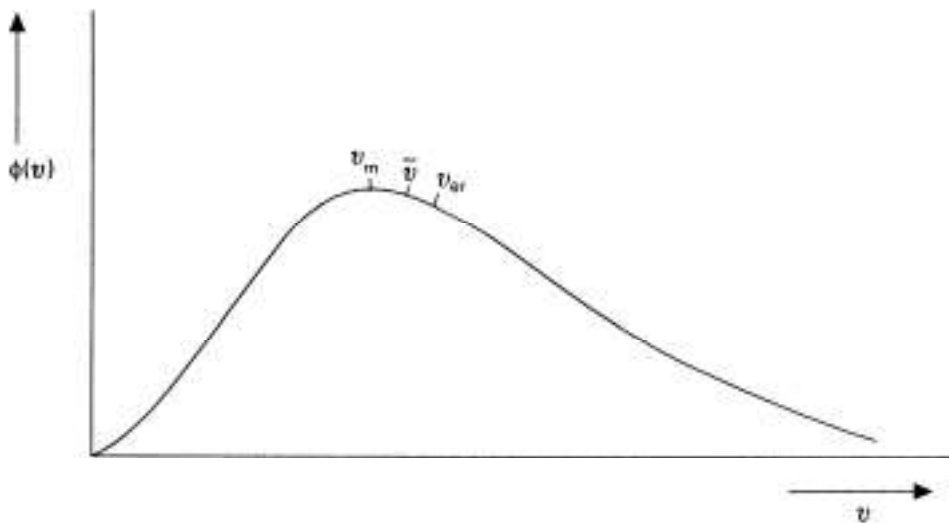
$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dv} = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-mv^2}{2k_B T} \right) \quad (6.2)$$

zeina modu honetan idatz dezakegun:

$$\phi(v) = \frac{1}{N} \frac{dN}{dv} = 4\pi v^2 \left(\frac{a}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-av^2} \quad (6.3)$$

non $a = \frac{m}{2k_B T}$ den.

6.2 irudian $\phi(v)$ kantitateak v abiaduraren balioarekiko (eskalarra) duen adierazpen grafikoa ikus daiteke. $\phi(v)$ funtzioari molekulen abiaduren Maxwell/Boltzmann banaketa deritzogu.



6.2 Irudia. Maxwell/Boltzmann molekulen abiaduren banaketa.

v abiaduraren hiru balio garrantzi berezikoak dira.

- (a) v_m : abiadurarik probableena, zeina 6.2 irudiko maximoarekin bat datorren. (6.3) ekuaziotik abiatuz eta $\frac{d\phi}{dv} = 0$ eginez ondokoa lortuko dugu:

$$v_m = \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

(b) $\bar{v}$: batezbesteko abiadura, zeinaren adierazpena honako hau den

$$\bar{v} = \int_{v=0}^{v=\infty} v \frac{dN}{N} = \int_0^{\infty} v \phi(v) dv = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

(c) $v_{er} = \left(\overline{v^2} \right)^{\frac{1}{2}}$: abiadura karratuen batezbestekoaren erro karratua, eta hauxe da adierazpena:

$$\begin{aligned} v_{er} &= \left(\overline{v^2} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\int_{v=0}^{v=\infty} v^2 \frac{dN}{N} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\int_0^{\infty} v^2 \phi(v) dv \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

$\bar{v}$ eta v_{er} kalkulatzeko honako bi emaitza hauek erabili digutu

$$\int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2}$$

eta

$$\int_0^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{8a^2} \left(\frac{\pi}{a} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Hauexek dira parametro horiei dagozkien balioak: $\bar{v} = 1.128v_m$ eta $v_{er} = 1.225v_m$. 6.2 irudian abiadura bakoitzari dagokion kokapena irudikatu da.

Batezbesteko abiaduraren karratuaz, $v_{er}^2 = \frac{3k_B T}{m}$, partikula unitateko batezbesteko energia zinetikoa lor dezakegu, hots,

$$\frac{1}{2} m v_{er}^2 = \frac{3k_B T}{2}$$

gasen teoria zinetikoarekin bat datorren emaitza.

Orokorrean, v balioa duen abiadura daukan molekularen kasuan ondokoa dugu:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

Aurreko hau, $\frac{1}{2}m$ faktoreaz biderkatuz eta abiaduren karratuen batezbestekoak kalkulatuz, hauxe lortuko dugu:

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{1}{2}m\overline{v_x^2} + \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} + \frac{1}{2}m\overline{v_z^2} = \frac{3}{2}k_B T$$

Ondorioz, energia translazional osoa hiru batugaiz osotuta dago; eta molekulen higiduraren norabideak hautazkoak dira. Hirurak berdinak izango ditugu (hots, $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$). Horrela bada, x , y eta z norabideei dagokien energia zinetikoaren batezbesteko balioa $\frac{k_B T}{2}$ da. Aipatutako norabideetako higidura translazionalei askatasun-graduak deritzegu. Hori guztia energiaren ekipartizio-printzipioarekin bat dator, zeinaren arabera batezbesteko energiaren balioa $\frac{k_B T}{2}$ den, molekula bakoitzaren askatasun-graduak.

Maxwell-ek ondorioztatu zuen molekulen abiaduren banaketa. Badago beste modurik banaketa berbera lortzeko: Boltzmann-en lanean oinarriturik dagoen mekanika estatistikoaren metodoei jarraitzea, esaterako 6.5 atalean egingo dena. Horregatik (6.2) ekuazioak eman duen banaketari Maxwell/Boltzman banaketa deritzogu.

6.3 **MAXWELL/BOLTZMANN MOTAKO (MB) GASAREN PARTIZIO-FUNTZIOA**

Maxwell/Boltzmann limitean $N_k \ll g_k$, betetzen denez (ikus 5.4 atala), (5.14) ekuaziotik abiatuz ondokoa ondoriozta dezakegu:

$$N_k = e^\alpha g_k e^{\frac{-\varepsilon_k}{k_B T}}$$

Sakonago aztertuko dugu limite hori hurrengo atalean.

Dena den, aurrera egiteko, idatz dezagun honako hau

$$\begin{aligned}
 N &= \sum_k N_k \\
 &= e^\alpha \sum_k g_k e^{\frac{-\varepsilon_k}{k_B T}} \\
 N &= e^\alpha Z
 \end{aligned} \tag{6.4}$$

non

$$Z = \sum_k g_k e^{\frac{-\varepsilon_k}{k_B T}} \tag{6.5}$$

esku artean dugun MB gas-partikula bakoitzari dagokion partizio-funtzioa den. Ez da batere zaila ondokoaz konturatzea: posibleak diren k sorta guztiak

aintzakotzat hartuz egindako $\sum_k g_k e^{\frac{-\varepsilon_k}{k_B T}}$ batura eta j energia-egoeretan zehar

egingo den $\sum_j e^{\frac{-\varepsilon_j}{k_B T}}$ batura ((3.4) ekuazioa) berdina da. Kasu bietan modu

desberdinean egiten den egoera guztietarako batura da.

(6.5) ekuazioko baturaren ordeztu integrala idatz dezakegu; ($\varepsilon \rightarrow \varepsilon + d\varepsilon$) tarteko egoeren kopurua (4.6) ekuazioak emango digularik. Beraz, ondokoa lortuko dugu:

$$\begin{aligned}
 Z &= \int_0^\infty g(\varepsilon) e^{\frac{-\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon \\
 &= 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\lambda \varepsilon} d\varepsilon
 \end{aligned}$$

non $\lambda = \frac{1}{k_B T}$ den.

Baina $\int_0^\infty \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\lambda \varepsilon} d\varepsilon = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2\lambda^{\frac{3}{2}}}$ denez, hauxe idatziko dugu:

$$Z = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \tag{6.6}$$

Azpimarra dezagun Z delakoa, V bolumenean eta T tenperaturan dagoen MB motako gas-partikula bakarraren higidura translazionalari dagokion partizio-funtzioa dela.

6.4 MAXWELL/BOLTZMANN MOTAKO LIMITEAREN (LIMITE DILUITUA EDO LIMITE KLASIKOA) BALIAGARRITASUNARI EMANDAKO BEGIRADATXOA

Idatz dezagun Maxwell/Boltzmann banaketa ((4.14) ekuazioa) ondoko modu honetan:

$$\frac{N_k}{g_k} = e^{\alpha} e^{\frac{-\varepsilon_k}{k_B T}}$$

Lehenengo exponentziala unitatea baino askoz ere txikiagoa denean, $\frac{N_k}{g_k} \ll 1$

baldintza edozein k -tarako beteko da. Beraz, MB estatistika edo estatistika klasikoaren baliagarritasunerako, beharrezkoa da baldintza hori betetzea. Hortaz, hauxe da galdera: beteko al da $e^{\alpha} \ll 1$ desberdintza ?

Ondokoa idatz dezakegu (6.4) eta (6.6) ekuazioak erabiliz:

$$e^{\alpha} = \frac{N}{Z} = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (6.7)$$

Spin nuluko gas monoatomikoaren adibide modura ^4He delakoa hartuko dugu m masa txikiko substantzia dela jakinik e^{α} handia izango delarik. e^{α} -ren balioa lortzeko asmotan, demagun esku artean dugun ^4He gasa egurats-presioan dagoela. Dakigunez, bere lurrinketa-tenperatura 4.2 K-ekoa da, beraz, kontsidera dezagun esku artean dugun hori, 4.5 K-etan dagoela. (6.4) ekuazioan balio egokiak ordezkatu ondoren ondoko emaitza lortuko dugu: $e^{\alpha} \sim 0.1$. Beraz, kasu honetan lortutako balioa MB estatistika aplikagarria izateko bezain txikia da. m masa eta T tenperaturaren balio handietarako (ingurugiroko tenperaturan, esaterako) e^{α} delakoaren balioa ere txikiagoa izango da, eta beraz, MB motako limiteak frogaturiko erabilgarritasuna izango du gas kimiko errealeen kasuetan.

6.5 MB MOTAKO ABIADURA–BANAKETA LORTZEKO ERA

(4.13 a) ekuazioak eman digun MB motako banaketa honako eran idatz dezakegu

$$N(\varepsilon)d\varepsilon = g(\varepsilon)d\varepsilon e^{\alpha} e^{\frac{-\varepsilon}{k_B T}} \quad (6.8)$$

non $N(\varepsilon)d\varepsilon$ delakoak, $(\varepsilon \rightarrow \varepsilon + d\varepsilon)$ tarteko energia duten molekulen kopurua adierazi duen eta $g(\varepsilon)d\varepsilon$ delakoak energia–tarte bereko energia–egoeren kopurua. (4.6) eta (6.7) ekuazioak erabiliz, $g(\varepsilon)d\varepsilon$ eta e^{α} direlakoei dagozkien adierazpenak lortzeko, ondokoa idatz dezakegu:

$$N(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2N}{\pi^{\frac{1}{2}}(k_B T)^{\frac{3}{2}}} e^{\frac{1}{2}} e^{\frac{-\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon \quad (6.9)$$

Baina, v abiadura duen molekularen kasuan haxe dugu: $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$, eta beraz, beste honako hau ere: $d\varepsilon = mv dv$. Aurreko ekuazioan biak ordezkatzuz, $(v \rightarrow v + dv)$ tarteko abiadura duten molekulen kopuruari dagokion adierazpena kalkulatu dugu:

$$N(v)dv = 4\pi V \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{\frac{-mv^2}{2k_B T}} dv \quad (6.10)$$

zeina Maxwell-ek molekulen abiaduren banaketa–lege modura lortu zuen, hots (6.2) eta (6.3) ekuazioetan adierazita dagoen emaitza berbera da. Hala ere, Maxwell ez zitzaion atal honetan erabili dugun bideari jarraitu, baizik eta klasikoagoak ziren ideietan oinarritu zen. Barneko askatasun–graduak dituzten gasen kasuetan ere aplikagarria da lege hau (ikus kapitulu honen II. zatia).

6.6 TERMODINAMIKAREKIKO LOTURA

Laburbil dezagun orain arte lortutako zenbait emaitza:

$$\Omega = \prod_k \frac{g_k^{N_k}}{N_k!} \quad (4.10) \text{ ekuaziotik}$$

$$N_k = g_k e^{\alpha} e^{\beta \varepsilon_k} \quad (4.13 \text{ a}) \text{ ekuaziotik}$$

$$\therefore \ln \left(\frac{g_k}{N_k} \right) = -\alpha - \beta \varepsilon_k$$

$$N = \sum_k N_k = e^{\alpha} \sum_k g_k e^{\beta \varepsilon_k} = Z e^{\alpha} \quad (6.5) \text{ ekuaziotik}$$

$$\therefore \alpha = \ln N - \ln Z$$

$$U = \sum_k N_k \varepsilon_k = \sum_k g_k \varepsilon_k e^{\alpha} e^{\beta \varepsilon_k}$$

$$Z = \sum_k g_k e^{\beta \varepsilon_k} = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (6.6) \text{ ekuaziotik}$$

$$\ln N! = N \ln N - N$$

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

Erabil ditzagun aurreko emaitzak S entropia, $F = U - TS$ Helmholtz energia askea eta U barne-energia Z partizio-funtzioaren menpean lortzeko. Nahiz eta erabili beharreko algebra aspergarria den, era zuzenean ondokoa ematen du:

$$\begin{aligned} \ln \Omega &= \sum_k \left[N_k \ln \left(\frac{g_k}{N_k} \right) \right] + N_k \\ &= -\alpha N - \beta U + N \\ &= N \ln Z - \ln N! - \beta U \end{aligned}$$

Beraz, S entropiari dagokion adierazpena honako hau da:

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega \\ &= k_B \left[N \ln Z - \ln N! + \frac{U}{k_B T} \right] \end{aligned} \quad (6.11)$$

Ondorioz, hauxe edukiko dugu:

$$F = U - TS$$

$$F = -k_B T [N \ln Z - \ln N!] \quad (6.12)$$

$$F = -k_B T \ln \left(\frac{Z^N}{N!} \right) \quad (6.13)$$

$Z_W = \frac{Z^N}{N!}$ delako kantitateari multzoaren Z_W partizio-funtzio osoa deritzogu.

Beraz, ondokoa idatziz,

$$Z_W = \frac{Z^N}{N!}$$

honako hau lortuko dugu

$$F = -k_B T \ln Z_W \quad (6.14)$$

esku artean dugun lokalizatu gabeko partikulez osotutako multzoaren kasuan.

Finn (1986) liburuko 6. kapituluari jarraituz, F potentzial termodinamikoari dagokion aldakuntza infinitesimalaren adierazpena ondokoa da:

$$dF = dU - TdS - SdT$$

Bestalde, berdintza hau dugunez,

$$TdS = dU + PdV$$

honako hau idatz dezakegu:

$$\begin{aligned} dF &= -PdV - SdT \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT \end{aligned}$$

Beraz, F potentzialaren adierazpena V bolumenaren eta T tenperaturaren funtzioan ezagutuz gero, aurreko ekuazioetako eskuin aldeko koefizienteak konparatuz presioa eta entropia lor ditzakegu, hots,

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

eta

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

(3.3 sekzioan lortu ditugun emaitza berberak.)

Ondorioz, presioaren kasuan eta (6.12) ekuazioa erabiliz, hauxe dugu

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = Nk_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \quad (6.15 \text{ a})$$

edo $\frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{1}{V}$ dela jakinik, honako hauek:

$$P = Nk_B \frac{T}{V}, \quad PV = Nk_B T \quad (6.15 \text{ b})$$

V bolumenean dagoen N partikulaz osotutako MB motako gas monoatomikoari dagokion egoera-ekuazioa da aurreko hau. Gas idealari dagokionaren berdina izango da, hots, honako honen berdina:

$$PV = qRT$$

non $q = \frac{N}{N_A}$ gasaren mol-kopurua eta N_A Avogadro zenbakia diren. Ondorioz, hauxe idatziko dugu:

$$P = NRT \frac{1}{N_A} \quad (6.16)$$

(6.15 b) eta (6.16) ekuazioen arteko alderaketak molekula unitateko gasen konstantea $k_B = \frac{R}{N_A}$ dela emango digu, zeina, argi dagoenez, Boltzmann konstantea den. Beraz, orain arte erabili dugun k_B hori, Boltzmann konstantea dela baieztatzeaz gain, $\beta = \frac{-1}{k_B T}$ eta $S = k_B \ln \Omega$, hurrenez hurren, tenperaturaren eta entropiaren, definizio estatistikoak justifikatu ditugu. (Ikus 2.5 eta 3.32 sekzioak.)

Ondoren, U barne-energia kontsideratuko dugu. Beronen kasuan, hauxe dugu:

$$\begin{aligned}
 \frac{U}{N} &= \frac{\sum_k g_k \varepsilon_k e^{\beta \varepsilon_k}}{\sum_k g_k e^{\beta \varepsilon_k}} \\
 &= \frac{d}{d\beta} \ln \left(\sum_k g_k e^{\beta \varepsilon_k} \right) \\
 &= \frac{d}{d\beta} (\ln Z) \\
 &= k_B T^2 \frac{d(\ln Z)}{dT}
 \end{aligned}$$

eta ondorioz, ondoko hau idatziko dugun

$$U = N k_B T^2 \frac{d(\ln Z)}{dT} \quad (6.17)$$

(Azken emaitza hori *lokalizaturiko* partikulez osotutako multzoari ere badagokio, kasu honetan ondoko adierazpen bi hauek beteko direlarik: $U = e^\alpha \sum_j \varepsilon_j e^{\beta \varepsilon_j}$ eta

$N = e^\alpha \sum_j e^{\beta \varepsilon_j}$.) Erabil dezagun (6.6) ekuazioa $\left(\frac{d(\ln Z)}{dT} = \frac{3}{2} T \right)$, honako hau idazteko

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \quad (6.18)$$

6.2 atalean egindako azterketarekin bat datorrena eta, U energiak T tenperaturarekiko menpekotasuna baino ez duela adierazi duena.

Bero-ahalmenari dagokion adierazpena honako hau da:

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} N k_B \quad (6.19)$$

Azkenik, kontsidera dezagun S entropia. Stirling teorema aplikatuz ondoko eran idatziko dugu (6.12) ekuazioa

$$F = -N k_B T [\ln Z - \ln N + 1]$$

(6.6) adierazpena Z -ren ordeaz idatziz, eta aurreko adierazpeneko eskuin aldea bolumena konstante mantenduz T -rekiko deribatuz, hauxe lortuko dugu,

$$\begin{aligned}
 S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\
 &= Nk_B \left[\frac{3}{2} \ln\left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right) - \ln\left(\frac{N}{V}\right) + \frac{5}{2} \right]
 \end{aligned}
 \tag{6.20}$$

Oso ezaguna den emaitza honi Sackur/Tetrode ekuazioa deritzogu.

6.7 LOKALIZATURIKO PARTIKULEI DAGOKIEN EMAITZEKIKO ALDERAKETA: $N!$ FAKTOREA

(6.13) ekuazioan agerian dagoenez, F potentzialari dagokion adierazpenean $N!$ faktorea, lokalizaturiko partikulen adierazpenean ez zegoena ((3.13 b) ekuazioa) agertu da. S delakoaren kasuan gauza berbera gertatu da. Bestalde, U eta C_V direlakoei dagozkien emaitzak formalki berberak dira lokalizaturiko zein lokalizatu gabeko partikulen kasuetan. $N!$ faktorea lokalizatu gabeko partikulen bereiztezintasunaren "zuzenketa" modura har dezakegu.

Har dezagun bada, N partikulaz osotutako multzoa. Berauei dagozkien higidura translazionalak dira interesatzen zaizkigunak, eta multzoaren mikroegoera bereizgarriei dagozkien abiadurak eta kokapenak zenbatuko ditugu. Lehenik, suposa dezagun 1-etik N -rainoko etiketak erabiliz partikulak bereiztu ditugula, eta har dezagun aldiune batean multzoaren bat-bateko argazkia, 6.3 irudian ikus daitekeen moduan.

Denbora aurrera doan heinean, fisikoki identikoak diren argazkiak erakutsiko dituzte partikulek, nahiz eta etiketaturiko partikulen kokapenak eta abiadurak trukaturik ageriko diren. Mota horretako argazkiren baten antzekoa 6.3 b irudian adierazi da, zeinean 1 eta 2 partikulek kokapena eta abiadura trukatu dituzten, beste partikula guztiek inolako aldaketarik pairatu ez dutelarik. Argi dago, guztira horrelako $N!$ argazki eduki ditzakegula, etiketak permutatuz lotuko ditugunak.

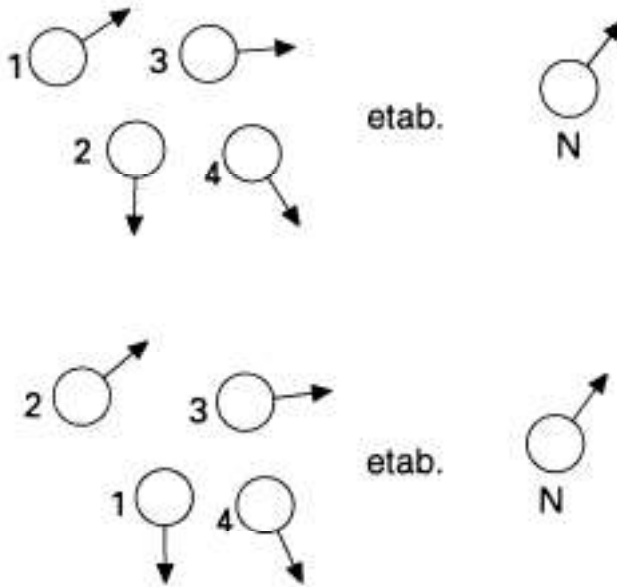
Multzoari dagokion partizio-funtzioan, orain arteko bereiztezintasunaren ondorioa $N!$ faktorearen agerpena da. Beraz, lokalizaturiko partikulez osotutako sistemari dagokion $Z_W = Z^N$ emaitzaren ordeztu, lokalizatu gabekoari dagokionean

$$Z_W = \frac{Z^N}{N!} \text{ idatziko dugu.}$$

Gutziz zehatzak izateko, egin dezagun azken oharra. $N!$ kantitateak hauxe adierazten du: N egoera kuantiko *desberdinetan* N partikula bereiztezin koka ditzakegun moduen kopurua. Hala ere, egoera batzuk berberak badira, $N!$ idatzi beharrean, $\prod_j \frac{N!}{n_j!}$ idatzi beharko dugu (ikus (2.5) ekuazioa). Baina, 4.6 atalean

ikusi dugunez, kasu horretan egoeren kopurua partikulen kopurua baino askoz ere handiagoa denez, partikula bat baino gehiagoz beteriko egoeren kopurua oso txikia da; hots, n_j bakoitza 0 edo 1 da, eta edozein kasutan $\frac{N!}{\prod_j n_j!}$, $N!$ -ren

berdina izango da.



6.3 a eta b Irudiak.

II. ZATIA: GAS DIATOMIKOAK

Ondoren, MB estatistikaren arabera jokatu duen gas diatomikoa kontsideratuko dugu. Molekula diatomiko bakarra aztertuko dugu, zeinean atomo biak molekularen ardatzean zehar hedaturik dagoen lotura-indar erakartzaileak lotuko dituen.

6.8 MOLEKULA DIATOMIKOARI DAGOKION PARTIZIO-FUNTZIOA

Molekula diatomikoaren energia lau atalek osotuko dutela kontsidera dezakegu:

ε_t , molekularen masa–zentruaren higidura translazionalean jatorria duen energia translazionala.

ε_r , molekularen masa–zentruarekiko atomo bien biraketan jatorria duen biraketa–energia.

ε_b , molekularen ardatzean zeharreko atomo bien bibrazio–higidura.

ε_e , atomoetako elektroien energia.

Energia osorako lau ekarpenak independenteak direla onartuko dugu, eta ondorioz, molekularen egoera propioari dagokion energia modura ondokoa idatz dezakegu

$$\varepsilon_i = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_b + \varepsilon_e \quad (6.21)$$

Aipatutako lau ekarpenek elkarren arteko menpekotasunik ez dutenez, molekularen partizio–funtzioa faktorizatu egingo da. Hauxe da jarraian ikusiko duguna.

Ondokoa da molekula diatomikoari esleituko diogun partizio–funtzioa:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{(\text{egoerak})} e^{\beta\varepsilon_i} \\ &= \sum_{(\text{egoerak})} e^{\beta\varepsilon_t} e^{\beta\varepsilon_r} e^{\beta\varepsilon_b} e^{\beta\varepsilon_e} \end{aligned}$$

eta ekarpenak independenteak direnez, honoko hau idatziko dugu:

$$\begin{aligned} Z &= \left[\sum e^{\beta\varepsilon_t} \right] \left[\sum e^{\beta\varepsilon_r} \right] \left[\sum e^{\beta\varepsilon_b} \right] \left[\sum e^{\beta\varepsilon_e} \right] \\ &= Z_t Z_r Z_b Z_e \end{aligned} \quad (6.22)$$

Aurreko emaitza horretan logaritmoak hartuz, hauxe lortuko dugu

$$\ln Z = \ln Z_t + \ln Z_r + \ln Z_b + \ln Z_e \quad (6.23)$$

zeinaren arabera $\ln Z$ zenbait atal batukorre osotuta dagoen.

6.9 F ENERGIA ASKEA

N molekulaz osotutako MB motako gasaren kasurako oraintsu lortu dugun emaitza (ikus (6.12) ekuazioa) ondokoa da,:

$$F = -Nk_B T \ln Z + k_B T \ln N!$$

Emaitza hau (6.23) ekuazioak eman duenarekin batera erabiliz gero, honako hau idatz dezakegu gas diatomikoaren kasuan

$$\begin{aligned} F &= -Nk_B T \ln Z_t + k_B T \ln N! - Nk_B T \ln Z_r - Nk_B T \ln Z_b - Nk_B T \ln Z_e \\ &= F_t + F_r + F_b + F_e \end{aligned}$$

Modu honetan idatzi dugu energia translazionalerako ekarpena:

$$F_t = -Nk_B T \ln Z_t + k_B T \ln N!$$

zeina gas monoatomikoaren energia osoaren berdina den.

Beraz, esku artean dugun gas diatomikoaren kasuan energia aske osoa, F_t delakoari F_r , F_b eta F_e barneko askatasun-graduen energiarako ekarpenak batuz lortuko dugu.

6.10 Z-RAKO EKARPENAK ETA BESTELAKO FUNTZIO TERMODINAMIKOAK

(a) Z_t *Ekarpen translazionala*

m masa osoa duen molekula diatomikoari dagokion higidura translazionalaren kasuan honako hau idatz dezakegu:

$$Z_t = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Molekula monoatomikoari dagokion emaitza berbera da (ikus (6.6) ekuazioa). Gas monoatomikoari dagokion aurreko emaitza, higidura translazionalarekin loturiko U_t barne-energiari eta C_{V_t} bero-ahalmenari aplikatuz, ondokoak lortuko ditugu:

$$U_t = \frac{3}{2} Nk_B T$$

$$C_{V_t} = \frac{3}{2} Nk_B$$

hurrenez hurren.

(b) Z_r *biraketa-ekarpena*

Molekula diatomikoaren biraketa honako bi baldintza hauek beteko dituen edozein ardatzen inguruan gerta daiteke: masa-zentrutik pasatu behar da eta

atomo biak lotzen dituen lerroarekiko perpendikularra izan behar da. Har dezagun I delakoa, molekulak ardatz horrekiko duen inertzia momentu modura.

Mekanika kuantikoaren arabera posibleak diren biraketaren energia-mailak ondokoak dira:

$$(\varepsilon_r)_j = \frac{j(j+1)h^2}{8\pi^2 I} \quad (6.24)$$

non j zenbaki kuantikoaren balioak $0, 1, 2, \dots$ diren. j balioarekin lotuta dagoen endakapena honako hau da: $g_j = (2j+1)$.

Beraz, biraketaren partizio-funtzioari dagokion adierazpena modu honetan idatziko dugu:

$$Z_r = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp \left[-\frac{j(j+1)\theta_r}{T} \right] \quad (6.25)$$

zeina (6.5) ekuazioaren parekoa den. Aipa dezagun hor ageri den $\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B}$

adierazpenari biraketa-tenperatura karakteristikoa deritzogula.

Lehenik, kontsidera dezagun tenperatura altua den kasua, $T \gg \theta_r$. Horretarako, (6.24) ekuazioak emandako kuantizaturiko mailen arteko distantzia hauxe da: $\sim k_B \theta_r \ll k_B T$. Beraz, eta $\frac{\theta_r}{T} \ll 1$ betetzen denez, (6.25) ekuazioaren eskuineko atalean batuketaren ordeztu, integrala idatz dezakegu. Hori egiteko hauxe da kontsideratuko duguna: $j(j+1) = z$, zeinaren ondorioz $(2j+1)dj = dz$ edukiko dugun. Hortaz,

$$Z_r = \int_0^{\infty} \exp \left(-\frac{z\theta_r}{T} \right) dz \quad (6.26)$$

Molekula homonuklearrak deskribatu nahi baditugu, esaterako ($\text{H}_2, \text{O}_2, \text{N}_2$), aurreko ekuazio hori zerbait aldatu beharra dago. Honen zergatia hauxe da: atomo bien nukleoak bereiztezinak dira. Beraz, $T \gg \theta_r$ betetzen denean, (6.26) ekuazioa modu honetan idatziko dugu

$$Z_r = \frac{T}{\sigma \theta_r} \quad (6.27)$$

non, molekula diatomiko homonuklearraren kasuan σ simetrikotasun-zenbakia 2 den, eta molekula heteronuklearraren kasuan beharrezkoa ez den eta $\sigma = 1$ balioa izango duen.

Tenperatura baxuetan, $T \ll \theta_r$, goiko biraketa-egoerak ez daude kitzikaturik. Honen arrazoia ondokoa da: $k_B T$ ordenako energia termikoak oso balio txikia du, $j = 0$ oinarritzko egoeratik $j = 1$ altuagoa den egoerara pasatzeko behar den $\sim k_B \theta_r$ ordenako energia eman dezan. Beraz, tenperatura baxuetan bero-ahalmenerako biraketaren ekarpena ~ 0 baliokoa da.

6.1 Taulan zenbait gasi dagozkien θ_r tenperaturak ageri dira.

6.1 Taula

	H ₂	O ₂	N ₂	CO	HCl	NO
θ_r (K)	85.4	2.1	2.9	2.8	15.2	2.4

Hidrogenoak ($\theta_r = 85.4$ K) eta beste gas gutxi batzuek θ_r azpitiko tenperaturetan gas egoeran dirautela behatu da. θ_r -ren askoz ere balio baxuagoak dituzten gasak, aldiz ($\theta_r \sim 2$ K balioko tenperaturarekin), $T = \theta_r$ tenperaturean likidotu egingo dira. Horien kasuan, gas egoeran ager daitezen, T tenperaturak θ_r delakoa baino handiagoa izan beharko du, eta beraz, (6.26) ekuazioak emango duen goi-tenperaturetarako hurbilketa aplikagarria izango da.

Laburbilduz, $T \gg \theta_r$ betetzen denean, hauxe dugu:

$$U_r \sim Nk_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \sim Nk_B T$$

$$C_{V_r} \sim Nk_B$$

$T \ll \theta_r$ betetzen denean, berriz, honako hau

$$C_{V_r} \sim 0$$

(c) Z_b **bibrazio-ekarpena**

Atomo biak lotuko dituen lerroan zeharreko higidura bibrazionala duen dimentsio bakarreko osziladore harmoniko modura har dezakegu molekula diatomikoa.

Higidura harmoniko sinple bibrazional honi dagokion partizio-funtzioa 9.2 sekzioan ondorioztatuko da eta (9.1) ekuazioak emanik dago, hots

$$Z_b = \frac{\exp\left(\frac{-\theta_b}{2T}\right)}{\left[1 - \exp\left(\frac{-\theta_b}{T}\right)\right]} \quad (6.28)$$

non $\theta_b = \frac{h\nu}{k_B}$ bibrazio-tenperatura karakteristikoa den eta ν maiztasun klasikoa.

Osziladorearen energia-mailen arteko diferentzia $h\nu$ baliokoa da, zeina $k_B\theta_b$ delakoaren berdina den.

6.1 Taulan zenbait gasi dagozkien θ_b tenperaturak eman ditugu.

6.2 Taula

	H ₂	O ₂	N ₂	CO	HCl	NO
θ_b (K)	6140	2239	3352	3080	4150	2690

Beraz, ingurugiroko tenperaturan, $T \ll \theta_b$ eta $k_B T \ll k_B \theta_b$ betetzen denean, goiko egoera bibrazionalak ez daude nabarmenki kitzikaturik eta ez dute bero-ahalmenerako inolako ekarpenik emango. Altuagoak diren tenperaturetan, $T \gg \theta_b$, bero-ahalmen bibrazionalerako ekarpenak balio klasikoa hartuko du.

Laburbilduz, $T \gg \theta_b$ betetzen denean hauxe dugu:

$$\begin{aligned} U_b &\sim Nk_B T \\ C_{Vb} &\sim Nk_B \end{aligned}$$

$T \ll \theta_b$ betetzen denean, berriz, honako hau:

$$C_{Vb} \sim 0$$

(d) Z_e *Ekarpen elektronikoa*

Partizio-funtzio elektronikoari dagokion adierazpena ondokoa da

$$Z_e = g_0 + g_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon'}{k_B T}\right) + \dots \quad (6.29)$$

zeina (6.5) ekuazioaren parekoa den. Adierazpenean ageri diren g_0, g_1 direlakoak lehenengo, bigarren eta abarreko egoera kitzikatuak dagozkien endakapenak dira. Halaber, adierazpen horretan oinarritzko egoerari dagokion ε_0 energia energiaren zerotzat hartu da. Beraz, oinarritzko egoera eta lehendabiziko egoera kitzikatuaren arteko aldea ε' baliokoa da.

Kitzikapen elektronikoarekin lotuta dagoen tenperatura karakteristikoa $\theta_e = \frac{\varepsilon}{k_B}$ dela suposatu dugu. Tenperatura honen balioa oso handia da ingurugirokoarenaren aldean, eta ondorioz, energia altuko egoerak ez daude nabarmenki kitzikaturik ingurugiroko tenperaturaren. Esaterako, hidrogenoaren kasuan, hauxe daukagu: $\theta_e \sim 120000$ K.

Orokorrean, $T \ll \theta_e$ baldintza ingurugiroko tenperaturaren beteko dela esatea egia da, beraz horrelako tenperaturetan (6.29) ekuazioaren adierazpenaren barnean kontsideratu beharreko egoera bakarra oinarritzko egoera da, ondorioz honako hau dugularik:

$$Z_e = g_0$$

Horren ondorioa hauxe da: ingurugirokoaren ordenako tenperaturetan, energia altuko egoera elektronikoek ez dute bero-ahalmenerako inolako ekarpenik emango. Hala ere, aurreko portaera orokorraren aurkako kasurik egon badago: O_2 eta NO direlakoak. Biotan gertatzen da gauza bera: oinarritzko egoera elektronikoa lehenengo egoera elektroniko kitzikatutik hain gertu egoteak, bien arteko kitzikapen termikoa baldintza normaletan gertatzea dakar ondorioz. Goi-egoeraren kitzikapenak ohikoa ez den anomalia emango du bero-ahalmenerako ekarpenean (Schottky anomalia); ikus 11.2 atala.

6.11 GAS DIATOMIKOARI DAGOZKION PARTIZIO-FUNTZIOA ETA EGOERA-EKUAZIOA

Gogora dezagun gas monoatomikoko molekula bakarraren partizio-funtzio osoa eman digun (6.22) ekuazioa:

$$Z = Z_t Z_r Z_b Z_e$$

zeinean, Z_t delakoak, V eta T magnitudearekiko menpekotasuna duen, eta Z_r , Z_b eta Z_e direlakoak soilik tenperaturarekiko. Ondokoa idatz dezakegu:

$$Z = Z_t Z_{\text{barne}}$$

non $Z_{\text{barne}} = Z_r Z_b Z_e$ egin den. Azken hau, barneko askatasun-graduen ekarpena da. Beraz, hauxe dugu:

$$Z = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} Z_{\text{barne}}$$

(6.15 a) ekuaziotik abiatuz P presioari esleitu diezaiokegun adierazpena ondokoa da

$$\begin{aligned} P &= N k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \\ &= \frac{N k_B T}{V} \end{aligned}$$

azkenean, gas ideal diatomikoari dagokion egoera-ekuazio modura honako hau lortuko dugularik

$$PV = N k_B T$$

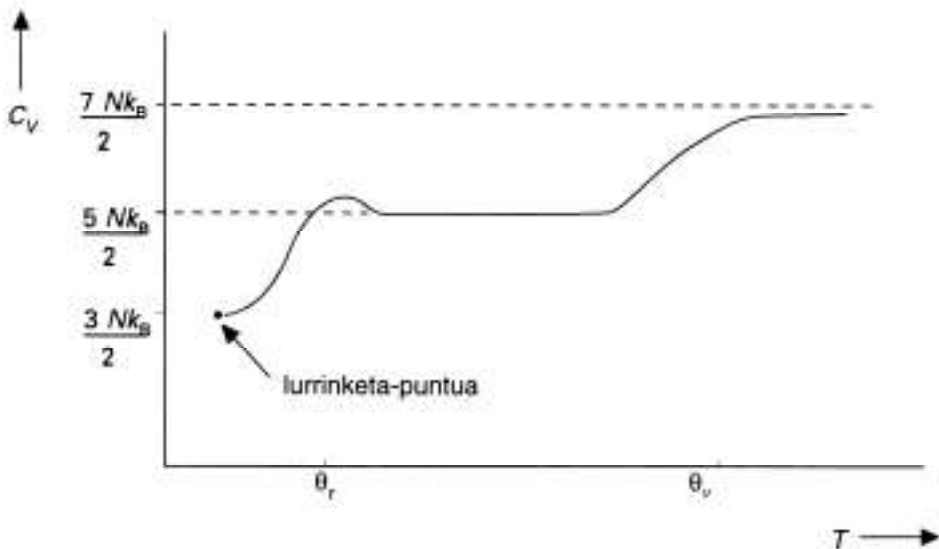
6.12 GAS DIATOMIKOAREN BERO-AHALMENA

N molekula osotutako gas ideal diatomikoari dagokion bero-ahalmenaren tenperaturarekiko adierazpen grafikoa 6.4 irudian ikus daiteke, zeinean lineala ez den tenperatura-eskala aukeratu den.

Lurrinketa-puntutik gertu dauden goragoko tenperaturetan ($T \ll \theta_r$), molekulen higidura bakarra translazionala da eta bero-ahalmena $C_v = \frac{3}{2} N k_B$ baliokoa da. Tenperatura handituz doan neurrian, θ_r balioari hurbilduko zaiolarik, biraketa-egoera altuenak kitzikatzen hasten dira eta $T \gg \theta_r$ betetzen denean, biraketaren bero-ahalmenerako ekarpena $N k_B$ baliokoa da. Beraz, $\theta_b \ll T \ll \theta_r$ tenperatura-tartean bero-ahalmen osoari dagokion adierazpena ondokoa da

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B + N k_B = \frac{5}{2} N k_B$$

eta 6.4 irudiko kurbak $\frac{5}{2}Nk_B$ baliorako goranzko jauzia emango du. Ingurugiroko temperatura θ_r eta θ_b temperaturen artean dagoela behatu da; beraz, ingurugiroko temperaturan dagoen gas diatomikoaren kasuan hauxe dugu: $C_v \approx \frac{5}{2}Nk_B$.



6.4 Irudia. Gas diatomikoaren bero-ahalmenaren temperaturarekiko menpekotasuna. Temperatura-escala ez da lineala. Hidrogenoaren kasuan temperatura karakteristikoak $\theta_r \sim 85K$ eta $\theta_b \sim 6000K$ dira.

T temperatura θ_b baliora hurbilduz doan heinean, energia altuko egoera bibrazionalak kitzikatzen hasten dira, $\theta_b \ll T$ betetzen denean, bero-ahalmenarako ekarpen bibrazionala ondokoa izango delarik: Nk_B . Beraz, $\theta_b \ll T$ betetzen denean, bero-ahalmen osoaren balioa ondokoa da

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B + Nk_B + Nk_B = \frac{7}{2}Nk_B$$

eta orain ere, 6.4 irudiko kurbak goranzko jauzia emango du, $\frac{7}{2}Nk_B$ balioraino heltzeko.

Azpimarra dezagun, orain arte egindako guztia gas diatomiko idealari dagokion C_v delakoa kalkulatzeko teoriaren eskema baino ez dela. Gas konkretu baten azterketa zehatza egiteko, hidrogenoaren kasua, esaterako, irakurleak goi-mailako testuetara jo beharko du.

7

Fermi/Dirac motako gasak

7.1 SARRERA

Kontsidera dezagun V bolumenean eta T tenperaturan dagoen m masadun N fermioiz osaturiko Fermi/Dirac motako gas ideala. Fermioien spinak $\frac{1}{2}$ -ren anizkoitzak dira eta euren arteko elkarrekintzarik ez dagoela suposatuko dugu.

Gogora dezagun (5.11) ekuazioak eman digun Fermi/Dirac motako partizio-funtzioa. Horren arabera hauxe dugu:

$$f_k = \frac{N_k}{g_k} = \frac{1}{e^{\left[\frac{(\varepsilon_k - \mu)}{k_B T} \right]} + 1} \quad (7.1)$$

non $\mu = \alpha k_B T$ den.

FD motako kasu honetan, 7.2 atalean ikusiko dugunez, μ parametroa tenperatura baxuetan potentzial kimikoarekin fisikoki indentifika dezakegu. μ -ri *Fermi energia* deritzogu. Aurreko (7.1) ekuazioaren eskuin aldeko gaiari *Fermi funtzioa* deritzogu, zeinari egokiagoa den itxura eman diezaiokegun energia-mailak jarraitzat hartzen baditugu. Beraz, ondokoa idatz dezakegu

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\left[\frac{(\varepsilon - \mu)}{k_B T}\right]} + 1} \quad (7.2)$$

(7.1) eta (7.2) ekuazioetatik abiatuz, argi dago Fermi funtzioak ondokoa emango digula: ε energiako egoera fermioiz beterik egoteko probabilitatea. $\varepsilon = \mu$ berdintza dugunean, $f(\varepsilon)$ delakoaren balioa $\frac{1}{2}$ da, edozein tenperaturatan.

ε -tik $(\varepsilon + d\varepsilon)$ -erako tarteko energia-mailen kopurua eta tarte bereko fermioi-kopurua hauek badira $g(\varepsilon)d\varepsilon$ eta $N(\varepsilon)d\varepsilon$, hurrenez hurren, Fermi funtzioa ondokoa izango da:

$$f(\varepsilon) = \frac{N(\varepsilon)d\varepsilon}{g(\varepsilon)d\varepsilon} \quad (\text{ikus (7.1) ekuazioa})$$

edo honako hau

$$N(\varepsilon)d\varepsilon = f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon \quad (7.3)$$

7.2 FERMİ ENERGIA

Ondoren, μ Fermi energiaren esangura aztertuko dugu. Horretarako, zero absolutuko tenperaturatan, $T = 0$, dagoen FD motako multzotik abiatuko gara. Multzo horri dagokion Fermi energiaren balioa μ_0 izango da.

$\frac{(\varepsilon - \mu_0)}{k_B T}$ kantitateari bi balioa eslei diezaizkiokegu, tenperatura nulua denean,

$T = 0$, hau da, $\varepsilon > \mu_0$ betetzen denean, honako hau: $\frac{(\varepsilon - \mu_0)}{k_B T} = \infty$; eta, $\varepsilon < \mu_0$

denean, berriz, ondokoa: $\frac{(\varepsilon - \mu_0)}{k_B T} = -\infty$. Beraz, Fermi funtzioari dagozkion balioak

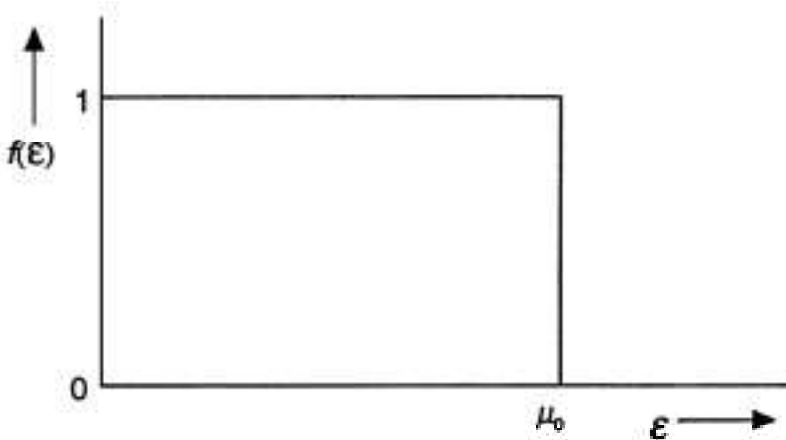
hauexek izango dira:

$$(a) f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\infty} + 1} = 0, \quad \varepsilon > \mu_0 \text{ eta}$$

$$(b) f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{-\infty} + 1} = 1, \quad \varepsilon < \mu_0.$$

Ekuazioen arabera hauxe dugu: zero absolutuko tenperaturatan, $T = 0$, $\varepsilon = \mu_0$ energia-mailatik gorako egoeren okupazio-probabilitatea nulua da, hots, $\varepsilon = \mu_0$ energiatik gorako mailak hutsik daude. Alderantziz, zero absolutuko tenperaturatan, $T = 0$, $\varepsilon = \mu_0$ energia-mailatik beheko egoeren okupazio-probabilitatea unitatea da, eta beraz, mota horretako egoera guztiak

okupaturik daude. 7.1 irudian $f(\varepsilon)$ funtzioaren itxura ε -rekiko adierazi da, tenperatura nulua denean.



7.1 Irudia. Fermi funtzioa, $T=0$ tenperaturan.

$f(\varepsilon)$ funtzioaren jokaera azaltzeko, ondoko azalpena eman dezakegu: tenperatura nulua denean, halaberharrez, fermioiek aukeran dituzten energiari baxueneko egoerak okupatuko dituzte. Pauliren esklusio-printzipioaren arabera, egoerek fermioi bana eduki dezakete, beraz, multzoko N partikulak lehendabiziko N energia-egoera baxuenetan metatu dira. μ_0 energia-maila, Fermi energia, okupaturiko egoera altuenaren energia da, egoera horretatik gorako egoerak okupatugabe daude. Beraz, fisikoki indentifikatu dugu μ_0 balioa.

Honen guztiaren arabera, $T = 0$ tenperaturan dagoen multzoaren konfigurazio (mikroegoera) bereizgarri bakarra dago. Hortaz, $\Omega = 1$ edukiko dugu eta $S = k_B \ln \Omega = 0$ izango da, termodinamikaren hirugarren printzipioarekin bat datorrena, beraz.

μ_0 -ri dagokion balioa lortzeko ondoko baldintzak erabil ditzakegu:

$\sum_k N_k = N$ edo $\int_0^\infty N(\varepsilon) d\varepsilon = N$. Bi horiek eta (7.3) ekuazioak honako hau emango digute:

$$\int_0^\infty f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon = N$$

Baina, $T = 0$ tenperaturan, dakigunez, $f(\varepsilon) = 1$, $\varepsilon \leq \mu_0$ denean, eta $f(\varepsilon) = 0$, $\varepsilon > \mu_0$ denenean; ondorioz azken ekuazioa honela berridatz dezakegu:

$$\int_0^{\mu_0} g(\varepsilon) d\varepsilon = N \quad (7.4)$$

$g(\varepsilon)d\varepsilon$ -ren kasuan (4.6) ekuazioak eman digun emaitzaren ordezkia ondokoa erabiliko dugu:

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = GV2\pi \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \quad (7.5)$$

(7.5) ekuazioan, $G = (2s + 1)$ kantitatea spin-erakapena da, non s spin-zenbaki kuantikoa den; beraz, $s = \frac{1}{2}$ balioa duten fermioien kasuan, elektroiak esaterako, $G = 2$ edukiko dugu, eta (7.5) ekuazioa ondoko eran idatziko dugu

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \quad (7.6)$$

$\frac{1}{2}$ balioa duten spineko fermioiei energia-mailako bi spin-egoera dagozkie $\left(+\frac{1}{2} \text{ eta } -\frac{1}{2}\right)$, eta beraz, (4.6) ekuazioaren eskuineko aldea bi aldiz kontsideratu behar da, 2 zenbakiaz biderkatu beharra dago, (7.6) ekuazioak ematen duena lortzeko asmotan.

Ondokoa lortuko dugu (7.4) eta (7.6) ekuazioetatik abiatuz:

$$\frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\mu_0} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon = N$$

hortaz, Fermi energia-mailaren balioa, $T = 0$ tenperaturan, honako hau izango da:

$$\mu_0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (7.7)$$

Fermi energiaren balioa ohiko $k_B T$ balioa duen energia termikoarekin alderatzeko, ondokoa kontsidera dezakegu

$$\mu_0 = k_B T_F$$

zeinak T_F Fermi tenperatura definituko duen.

7.3 METALETAKO ELEKTROIZ OSOTURIKO GASA

Metaletako elektroiz askearen ereduaren azterketa sakona Egoera Solidoaren Fisikako edozein liburuk emango du, esaterako, Rosenberg-ek (1989). Ereduaren arabera, metaletako eroankortasun-elektroiak libre dira laginaren mugen barnean higitzeko, baina mugetan dagoen potentzial-langak ekiditen du metaletik ihes egitea. Azken finean, elektroiz mugekin bat egiten duen potentzial-kutxaren barnean higitzen ari direla esan dezakegu (ikus (7.6) irudia). Eroankortasun-elektroiak, FD motako gas ideala osotuko duten elektroiz askeen "gas" moduan hartuko dugu.

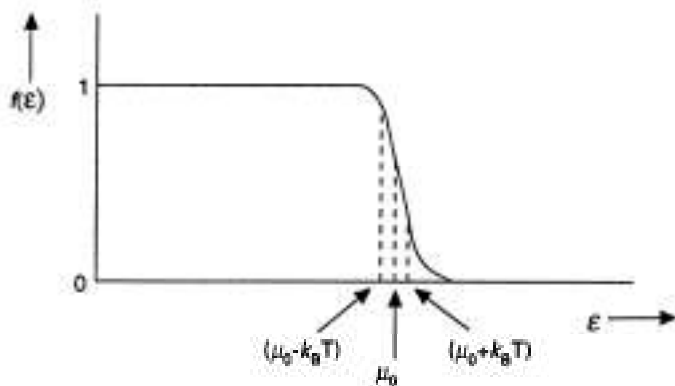
Ondokoa da galdera: metalen kasuan, zein dira μ_0 Fermi energiaren eta T_F Fermi tenperaturaren ohizko balioak? (7.7) ekuazioa erabiliz kalkula ditzakegu, eta euren magnitude-ordena ondokoa da: 10^5 eV edo 10^{-18} J. 7.1 Taulak $T_F = \frac{\mu_0}{k_B}$

Fermi tenperaturaren estimazioak ageri dira monobalenteak diren metalen kasuan, atomoek elektroiz aske bana dutela suposatuz.

7.1 Taula. Zenbait metal monobalenteren Fermi tenperaturak

Metala	$T_F \times 10^{-4}$ (K)
Li	5.5
Na	3.7
K	2.4
Cu	8.2
Ag	6.4
Au	6.4

Ikus daitekeenez, edozein metali dagokion T_F Fermi tenperatura 10^5 K-ren ordenakoa da, eta beraz T tenperaturaren balio horretara heldu aurretik, metala likidotu edo lurrindu egingo da, hau da, $k_B T$ biderkadurak Fermi energiaren balioa lortu dueneko baino askoz ere arinago.



7.2 Irudia. Fermi funtzioa, T temperatura $T_F \gg T > 0$ tartean dagoen kasurako.

Berreskura dezagun $f(\varepsilon)$ funtzioak ε -rekiko duen adierazpen grafikoa. 7.1 irudian adierazi da dagokion itxura zero absolutuko tenperaturan, $T = 0$. T tenperatura handituz doan neurrian, adierazpena eite biribilduagoa hartuz doa, μ_0 balioa duen energiatik gertu dauden elektroiek parte hartuko dutelarik. μ_0 eta $\mu_0 - k_B T$ balioen arteko egoerak hutsik egongo dira, eta μ_0 eta $\mu_0 + k_B T$ balioen arteko egoerak, berriz, beterik.

$T \neq 0$ tenperaturan, Fermi energiari dagokion balioa tenperaturaren araberakoa da; $k_B T \ll \mu_0$ ($T \ll T_F$) betetzen denean, μ -ren balioa ondoko adierazpenak emango digula froga daiteke

$$\mu \approx \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right] \quad (7.8)$$

(ikus Guenault, esaterako).

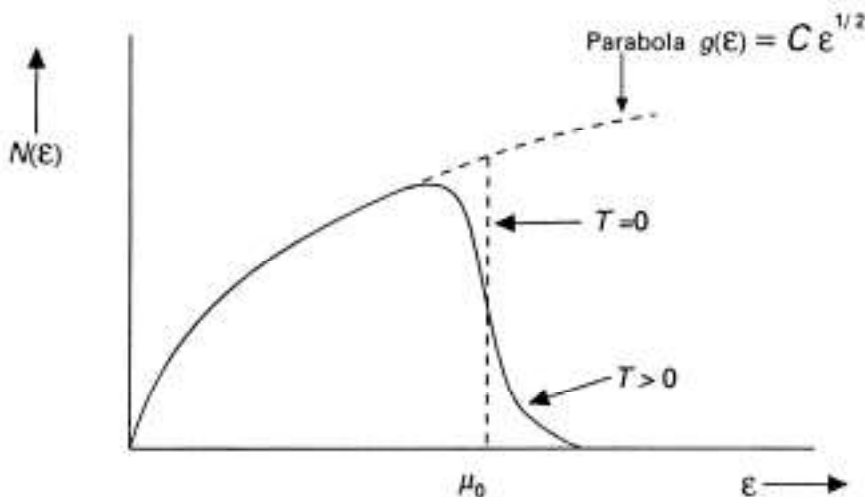
Beraz, $k_B T \ll \mu_0$ betetzen denean, μ -ri $T = 0$ tenperaturan dagokion μ_0 baliotik oso gertu dago, aurreko ekuazioko parentesi handiaren barneko bigarren atala oso baxua baita. $k_B T \ll \mu_0$ ($T \ll T_F$) betetzen denean, elektroiz osotutako gasak endakapena du, $k_B T \gg \mu_0$ ($T \gg T_F$) betetzen denean, berriz, ez, limite klasikoa hain zuzen ere. Hortaz, ingurugiroko tenperaturan dagoen metal tipikoak endakapena agertuko du.

Kontsidera dezagun ondoren, (7.3) ekuazioa:

$$N(\varepsilon) d\varepsilon = f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon$$

(7.6) ekuazioari esker, hauxe idatz dezakegu, $g(\varepsilon) = C\varepsilon^{\frac{1}{2}}$, zeinaren arabera, $g(\varepsilon)$ funtzioaren ε -rekiko adierazpen grafikoa parabola den. (7.3) irudiak adierazi

du $N(\epsilon)$ -ri dagokion adierazpen grafikoa, $(f(\epsilon), \epsilon)$ eta $(g(\epsilon), \epsilon)$ bata bestea biderkatuz lortuko dena.



7.3 Irudia. Elektroien energia-banaketa, $T = 0$ eta $T_F \gg T > 0$ direnean.

7.4 BERO-AHALMEN ELEKTRONIKOA

XX. mendearen hasieran, elektroiz osotutako gasa $\frac{3}{2}k_B T$ balioko energia zinetikoko partikula klasikoaz osotuta zegoela suposatu zen. Honen arabera, metaletako eroankortasun-elektroi bakoitzak $\frac{3}{2}k_B$ balioa duen bero-ahalmenerako ekarpena emango du, hau da, $3R$ balioa sarearen ekarpenari batu behar zaion $\frac{3}{2}R$ balioa duen ekarpena mol unitateko (ikus 9.1 atala). Dena den, hori ez da behatu, eta egia esateko, ingurugiroko tenperaturaren elektroien ekarpenak ondoko magnitude-ordena du: $(10^{-1}R - 10^{-2}R)$, oso baxua dena sarearen ekarpenarekin alderatuz. Bero-ahalmen elektronikoak duen hain balio baxuaren azalpena, mekanika kuantikoaren garaipen arrakastatsuenetarikoa da. Ondoren, horixe aztertuko dugu.

U barne-energia elektroi aske guztien energia osoa da, beraz, $U = \sum_k N_k \epsilon_k$

dugu, zeina, (7.3) ekuazioa erabiliz, ondoko eran idatz dezakegun:

$$\begin{aligned}
 U &= \int_0^{\infty} \varepsilon N(\varepsilon) d\varepsilon \\
 &= \int_0^{\infty} \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon
 \end{aligned}
 \tag{7.9}$$

Ondoren, $T = 0$ eta $T_F \gg T > 0$ kasuak txandaka kontsideratuko ditugu.

(a) $T = 0$

$T = 0$ denean ondokoa da (7.9) ekuazioak hartuko duen forma

$$U_0 = \int_0^{\mu_0} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon$$

$\varepsilon \leq \mu_0$ betetzen denean, $f(\varepsilon) = 1$ baitugu, eta beste edozein kasutan $f(\varepsilon) = 0$ baitugu.

$g(\varepsilon) = C\varepsilon^{\frac{1}{2}}$ adierazpena kontutan hartuz (ikus (7.6) ekuazioa), hauxe lortuko dugu

$$U_0 = \int_0^{\mu_0} C\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon = \frac{2}{5} C\mu_0^{\frac{5}{2}}$$

Modu berean, (7.4) ekuaziotik abiatuz, ondokoa idatziko dugu

$$\begin{aligned}
 N &= \int_0^{\mu_0} g(\varepsilon) d\varepsilon \\
 &= \int_0^{\mu_0} C\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \\
 &= \frac{2}{3} C\mu_0^{\frac{3}{2}}
 \end{aligned}
 \tag{7.10}$$

aurreko ekuazioari esker honako hau lortuko dugu

$$U_0 = \frac{3}{5} N\mu_0 \tag{7.11}$$

non U_0 zero puntuko barne-energia den. Ekuazio honen arabera $T = 0$ denean partikula unitateko batezbesteko energia $0.6\mu_0$ baliokoa da. U_0 parametroak balio handia du Pauli eskusio-printzipioak, partikulak mailarik baxuenetik hasi eta μ_0 Fermi energiako mailarainoko egoera okupatzera behartu baititu. Hau 7.2 atalean aztertu dugu.

(b) $T_F \gg T > 0$

$T = 0$ tenperaturatik $T = T$ tenperaturara, tenperatura handituz doan heinean, μ_0 -ren $k_B T$ balioaren inguruan dauden elektroiek soilik jasoko dute euren energia. Horien kopurua $g(\mu_0)k_B T$ -ren magnitude-ordenakoa da. (Hori, (7.3) ekuaziotik abiatuz ondoriozta dezakegu, zeinean ondoko ordezkapenak egin ditugun: $f(\varepsilon) = 1, g(\varepsilon) = g(\mu_0)$ eta $d\varepsilon = k_B T$). T tenperaturan, (7.9) ekuazioaren balioa (7.8) ekuazioan dagoen μ -ren balioa erabiliz lor dezakegu. Eraitza ondokoa da

$$\begin{aligned} U &= U_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(\mu_0) \\ &= U_0 + U' \end{aligned}$$

U' atal termikoa baxua da U_0 rekin alderatuz. Berstalde, bero-ahalmen elektronikoa honela lor dezakegu

$$\begin{aligned} C_e &= \frac{dU}{dT} \\ &= \frac{dU'}{dT} \\ &= \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T g(\mu_0) \end{aligned}$$

Baina, $g(\mu_0) = C\mu_0^{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2} \frac{N}{\mu_0}$ dugu (7.10) ekuazioa erabiliz. Bestalde, $\mu_0 = k_B T_F$

betetzen denez, hauxe idatz dezakegu

$$\left\{ \begin{array}{ll} C_e = \frac{\pi^2}{2} k_B N \frac{T}{T_F} & (a) \\ = \frac{\pi^2}{2} k_B^2 N \frac{T}{\mu_0} & (b) \\ = \gamma T & (c) \end{array} \right\} \quad (7.12)$$

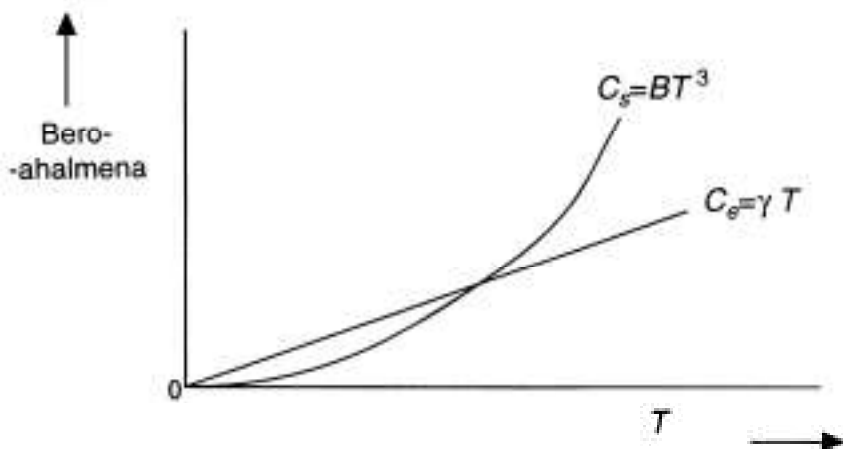
(7.12 c) ekuazioak eman du bero-ahalmen elektronikoa adierazteko normalean erabiltzen forma.

Ideiak finkatzeko asmotan, $T = 300 \text{ K}$ ($\ll T_F$) tenperaturan dagoen gasaren kasuan ondoko kalkuluak egingo ditugu. $\mu_0 = 5\text{eV} = 8 \times 10^{-19} \text{ J}$ dela kontsideratuko dugu, eta (7.12 b) ekuazioan ordezkatzuz, $C_e = 0.21 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ emango digu, sarearen bero-ahalmenaren % 1a baino baxuagoa den balioa (ikus 9.1 atala). Dena den, askoz ere baxuagoak diren tenperaturetan, 10 K-etan adibidez, ez daukagu gauza bera. Horrelako tenperaturetan sarearen bero-ahalmenak BT^3 motako forma du, eta bero-ahalmen osoa ondokoa da:

$$C_V = \underbrace{\gamma T}_{\text{(elektronikoa)}} + \underbrace{BT^3}_{\text{(sarekoa)}}$$

Tenperatura horietan γT atal lineala nagusituko da (ikus (7.4) irudia). Beraz, γ koefizientearen balioa esperimentalki determinatu nahi izanez gero, tenperatura baxu horietan egin beharko genuke.

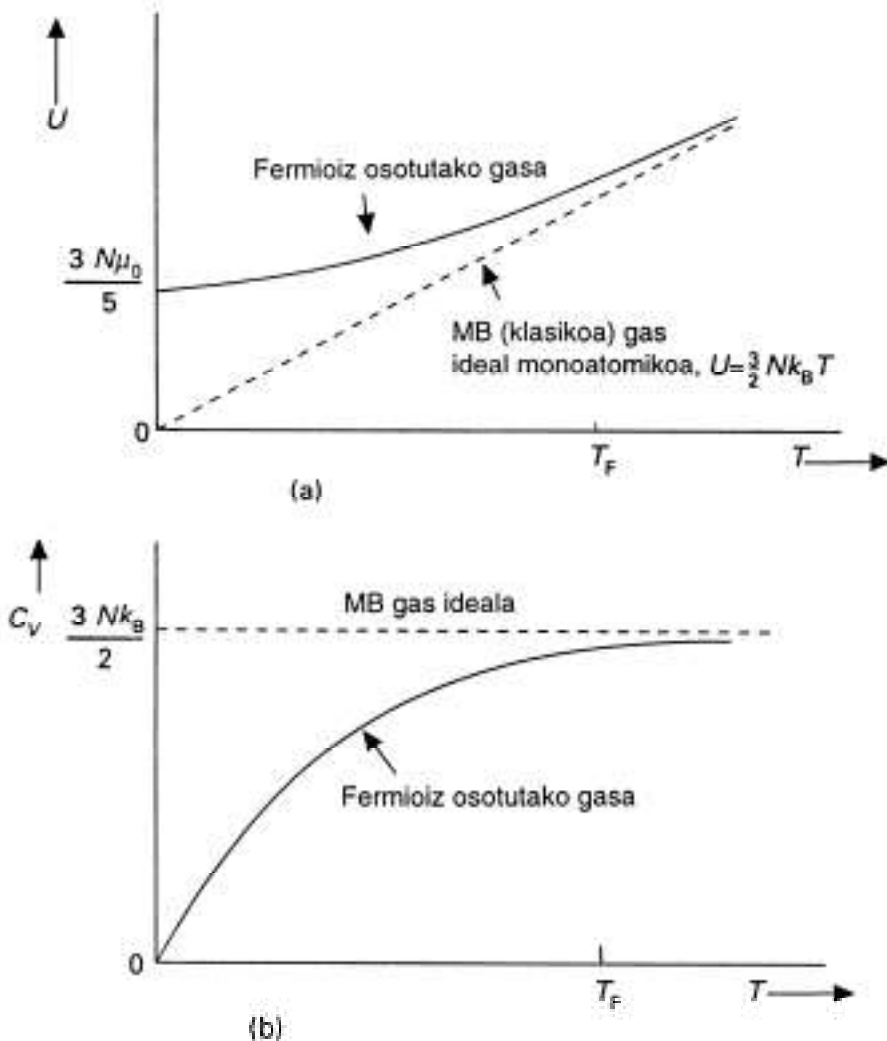
Altu xamarrek diren tenperaturetan, T tenperatura eta T_F Fermi tenperaturak konparagarriak direneko kasuan, esku artean dugun FD motako gasaren jokaera klasikoa da eta bero-ahalmen elektronikoa molarren balioa $\frac{3}{2}R$ da, sareari dagokionarekin, hain zuzen $3R$ -rekin, alderatuta oso baxua da. Beraz, metalaren bero-ahamena eta ez-metalarenak ia balio berbera dute.



7.4 Irudia. Metalaren bero-ahalmena, tenperatura baxuetan.

7.5 FERMIOIZ OSOTUTAKO GAS IDEALAREN FUNTZIO TERMODINAMIKOAK

Nahiz eta aurreko bi ataletan elektroiz askeak osotutako gasari buruz aritu garen, lortutako emaitza gehienak fermioiz osotutako edozein gasi ere aplikatu dakizkieke.



7

.5 Irudia. FD motako gas idealari dagozkion (a) (U, T) eta (b) (C_V, T) kurbak.

Har dezagun lehenik, fermioiz osotutako gasari dagokion U barne-energia. V bolumena konstantea denean, T tenperaturarekiko adieraziko duen menpekotasuna 7.5 (a) irudiko lerro jarraiak emandako da. Kurbaren hasiera $\frac{3}{5} N \mu_0$ puntuan dago, $T = 0$ betetzen denean (ikus (7.11) ekuazioa). T tenperaturak

T_F Fermi tenperatura gainditzen duenean, fermioiz osotutako gasaren jokaera lerro etenak adierazi duen MB motako gas idealaren jokaeratik gertu dago.

Kontsidera dezagun ondoren, $C_V = \frac{dU}{dT}$ bero-ahalmena bolumena konstantea denean. Tenperaturarekiko duen menpekotasuna (7.5 b) irudiak adierazi du. Tenperaturaren balio baxuetarako, $T \ll T_F$, bero-ahalmenari dagokion balioa (7.12) ekuazioetako C_e koefizienteak emango digula jadanik ikusi dugu, eta tenperatura horietarako bero-ahalmenak T tenperaturarekiko linealtasuna izango du. $T > T_F$ denean, bero-ahalmenaren balioa, MB gasari dagokion $\frac{3}{2} Nk_B$ balio klasikotik gertu dago.

Azkenik, kontsidera dezagun P presioa. 11.1 atalean $P = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$ beteko dela frogatuko da, beraz, V konstantea denean, ondokoa edukiko dugu: $P \propto U$. Honen arabera, P presioaren T tenperaturarekiko menpekotasuna, U barne-energiak duena da. Berririo, beraz, V , T eta P direlakoan balio berberak dituen MB motako gas idealari dagokion presioaren balioa baino askoz ere handiagoa da fermioiz osotutako gas idealari dagokiona. Zero puntuko presioa egon badago, eta honi dagokion balioa, (7.11) ekuazioa erabiliz, ondokoa da

$$\begin{aligned} P_0 &= \frac{2}{3} \frac{U_0}{V} \\ &= \frac{2}{5} \frac{N\mu_0}{V} \end{aligned} \quad (7.13)$$

Hurrengo atalean ikusiko denez, presio honek balio oso altuak eduki ditzake.

7.6 ZENBAIT KALKULU ERRAZ

Kantitate batzuen balioak lortzeko asmotan zenbait kalkulu egingo ditugu, zilararren kasuan.

7.1 Taularen arabera, hauxe da zilarrari dagokion T_F tenperaturaren balioa:

$$T_F = 6.4 \times 10^4 \text{ K}$$

Hortaz, $\mu_0 = k_B T_F \approx 9 \times 10^{-19} \text{ J} \approx 5.6 \text{ eV}$ edukiko dugu, dakigunez $\text{eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ baita.

$T = 0$ zero absolutuko tenperaturan, elektroï-unitateko, batezbesteko energia (7.11) ekuazioa erabiliz lortuko dugu

$$\bar{\varepsilon} = \frac{U_0}{N} = \frac{3}{5} \mu_0 \approx 5.4 \times 10^{-19} \text{ J} = 3.4 \text{ eV}$$

7.7 PAULI PARAMAGNETISMOA

Eremu magnetiko batean kokatutako materialak, induzitutako momentu magnetikoa lortuko du, momentu horren norabidea aplikatutako eremuarenarekiko lerrokaturik edo kontrako norantzan egongo delarik. Lehenengo kasuan paramagnetismoa (eta ferromagnetismoa) dugu, eta bigarrenetan diamagnetismoa. Diamagnetismoa material guztietan agertuko den bitartean, paramagnetismoa, ahul azalduko da guztietan. Efektu paramagnetiko horrek ez du tenperaturarekiko menpekotasunik. Ondoren, efektu hori azalduko dugu 7.3 eta 7.4 ataletan aztertutako elektroien askeen teoria erabiliz.

Atomo bakoitzaren momentu magnetikoaren jatorria elektroien askeen spinean dago. Eremu magnetikorik gabeko kasuan, oinarritzko dipoloek hautazko norabidea dute, baina B eremu magnetikoa metalean aplikatutakoan, dipoloak eremuaren arabera zein haren kontra lerrokatuko dira.

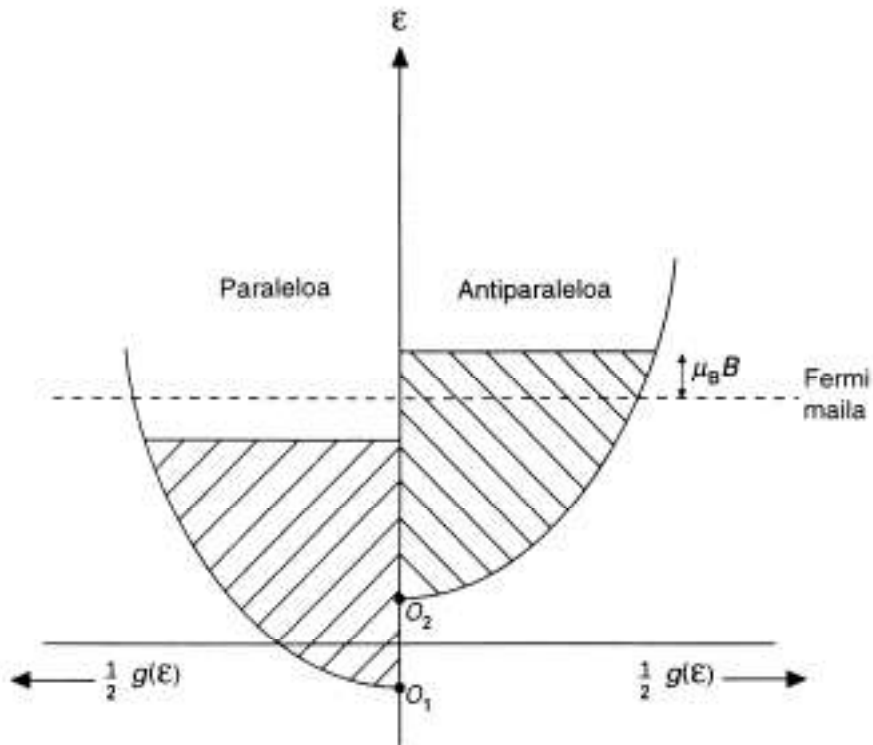
Elektroien askeen spinean jatorria duen momentu magnetikoaren balioa μ_B bada (Bohr magnetoi), B eremuarenarekiko lerrokaturik dagoen elektroien energia magnetikoa $-\mu_B B$ izango da, eta eremuaren kontra lerrokaturik dagoenarena $\mu_B B$ baliokoa izango da. Beraz, dipolo paraleloak antiparaleloak baino energia baxuagoa edukiko du, aldea $2\mu_B B$ kantitatea izango delarik. Energia-diferentzia horren eraginez, zenbait elektroien berrorientatu dira, azkenean dipolo antiparalelo baino gehiago egongo diren arte, eta beronek sistemaren energia gutxituko du. Hortaz, efektu paramagnetikoa ekarriko duen B -rekiko paraleloa den momentu magnetiko erresultantea agertuko da.

Kontsidera dezagun ondoren, $T = 0$ tenperaturan eta kanpo-eremurik gabe elektroien dagozkion spin-egoeren energia-mailen diagrama. 7.7 irudiak kutxa parabolikoan adierazi du hori, zeinean beteriko egoerak marratuta agertu diren.

Adierazpen grafikoen erdi bakoitza 7.3 irudian adierazi den $g(\varepsilon) = C\varepsilon^{\frac{1}{2}}$ parabolaren antzekoa da, baina kasu honetan ε energia erabili da ordenatu modura. $g(\varepsilon)$ egoeren dentsitatea (7.6) ekuazioak emango duena da. Aipatutako adierazpen grafikoa, irudikatutako egoeren kopurua $\frac{1}{2}g(\varepsilon)$ da, spin-egoera bakoitzean elektroien kopuru osoaren erdia egongo baita.

Kutxa parabolikoaren erdiek ε_F energiaren kopurua elektroien kopuru bana dute, hau da, $T = 0$ K tenperaturako Fermi mailaren kopurua. (Aurrerantzean Fermi maila adierazteko, μ_0 erabili beharrean, orain arte egin den moduan, ε_F erabiliko dugu, μ delakoaren erabilera hedatuak ekar lezakeen nahasketa ekiditeko asmoz.)

$$\Delta N = \frac{1}{2} g(\varepsilon_F) \mu_B B$$



7.8 Irudia. Energia-mailen hasierako kokapena B kanpo-eremua aplikatutakoan.

Berrorientazio berean ere, ΔN elektroiek $2\mu_B$ balioa duen kantitatean aldatu dute euren momentu magnetikoaren balioa; $+\mu_B$ -tik $-\mu_B$ -raino. Beraz, B delakoaren norabide berbera duen laginaren momentu magnetiko netoa ondokoa da:

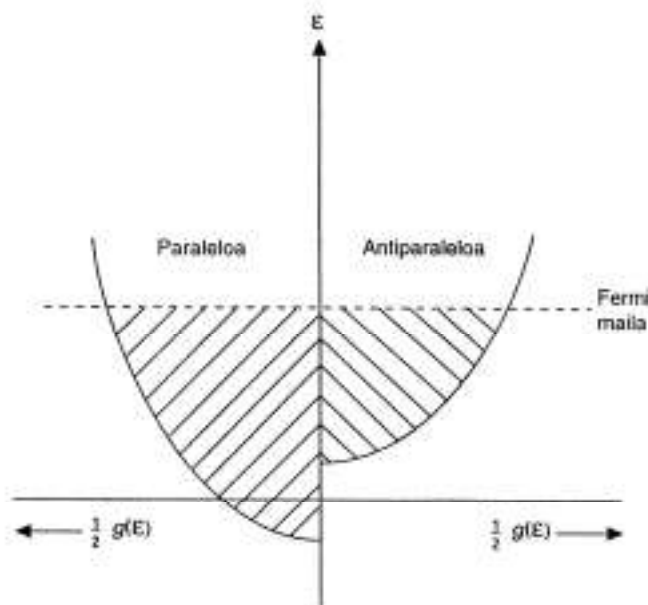
$$2\mu_B \Delta N = \mu_B^2 g(\varepsilon_F) B$$

Ondoko adierazpenaren bitartez definitu ohi da suszeptibilitate paramagnetikoa

$$\chi_P = \frac{\text{momentu magnetikoa}}{H \text{ eremuaren intentsitatea}}$$

non eremuaren intentsitatea $B = \mu_0 H$ adierazpenaren bidez emanda dagoen, eta μ_0 hutseko permeabilitatea da. Beraz, hauxe idatziko dugu:

$$\chi_P = \mu_B^2 g(\varepsilon_F) \mu_0 \quad (7.14)$$



7.9 Irudia. Elektroien amaierako kokapena. B kanpo-eremua mantentzen denean.

Mota honetako paramagnetismoari, askotan, Pauli paramagnetismoa deritzo, beronen agerpenaren zergatikoa ondokoa delarik: ε_F balioa duen mailatik gertu dagoen energia duen elektroikopuru txikiak (7.8 irudiko eskuin aldeko goiko aldean dagoen elektroi-multzoa) bere orientazioaren alderanzketa lortzen duela. $T = 0$ baliotik gorako kasuan, χ_P delakoaren temperaturarekiko menpekotasuna Fermi energiaren menpekotasunaren arabera egongo da, eta arbuia garria da. Ondorioz, χ_P parametroak ez du temperaturarekiko menpekotasunik.

Azkenik, esan dezagun, elektroiz osotutako gasaren suszeptibilitaterako $-\frac{1}{3}\chi_p$ balioa duen ekarpen *diamagnetikoa* ere ageriko dela. Beronen eragina χ_p -ren balioa (7.14) ekuazioan duenaren bi herenetara gutxitzea da.

7.8 HELIO LIKIDOAREN PROBLEMA

⁴He eta ³He, Helioaren isotopo biei dagozkien masa atomikoen zenbakiak 4 eta 3 dira, hurrenez hurren. ⁴He delakoaren atomoa lau nukleoi (bi protoi eta bi neutroi) dituen nukleoak eta nukleotik kanpoko bi elektroik osotuko dute, aipatutako partikula guztiak fermioiak izanik, hau da spin erdioso partikulak. Beraz, ⁴He atomoaren partikula-kopurua zenbaki bikoitia denez, berari dagokion

spina zenbaki osoa da, simetrikoa den uhin-funtzioaren bidez deskribatu beharko dugu eta gainera Bose/Einstein estatistikari darraio.

^3He delakoaren atomoa hiru nukleoi (bi protoi eta neutroi bakarra) dituen nukleoak eta nukleotik kanpoko bi elektroik osotuko dute, lehen bezala partikula guztiak fermioiak izanik, spin erdia izango dute. Beraz, ^3He atomoak partikula-kopurua zenbaki bakoitia denez berari dagokion spina ez da zenbaki osoa, antisimetrikoa den uhin-funtzioaren bidez deskribatu beharko dugu eta gainera Fermi/Dirac estatistikari darraio.

0 K-eko tenperaturaino likido eran agertuko dira ^4He zein ^3He , euren lurrin-presiopean daudenean. Euren atomoek geruza elektroniko "itxiak" dituzte eta hortaz, kimikoki inerteak dira. Honen ondorioz atomoen arteko indarrak (Van der Waals motakoak direnak) oso ahulak dira. Atomoen artean a distantzia duen sarea osotuko duten partikulen multzo modura kontsideratuko dugu helio likidoa. Heisenberg Ziurgabetasun-Printzipioaren arabera hauxe dugu: $\Delta p_x \cdot \Delta x \sim h$.

Ez-erlatibista den partikulari dagokion energia $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ denez, zero puntuko atomo-unitateko energia ondokoa izango da: $\varepsilon \sim \frac{h^2}{ma^2}$. Gainera, a parametroa

finkoa den kasuan, ε delakoaren balioa handiagoa izango da m baxua denean, helioaren kasuan betetzen dena, hain zuzen ere. Beste modu batetara esateko, ziurgabetasun-printzipioaren ondorioz, helioaren zero puntuko energia nahiko handia da.

Beraz, zero inguruko tenperaturetan bi dira helioan ageriko diren efektuak. Lehenik, atomoen arteko elkarrekintzetan jatorria duen lotura-energiak, atomoak elkartzeko joera edukiko du. Bigarrenik, atomoen artean indarrak sortaraziko dituzten zero puntuko balio handiko energiek haren kontra egingo dute. Egoera honetan, erakarpen-indarra eta zero puntuko energiak konparagarriak dira, normalean gertatzen denaren aurka doana, bestelako substantzietan zero puntuko energien balioak erakarpen-energienak baino askoz ere baxuagoak baitira. Ondorioa hauxe da: espero zitekeena baino bolumen handiagora "puztua" izango dela helioa. Hauxe da Sir Francis Simon zenak era argi honetan esan zuena: "helio likidoa bere zero puntuko energiak berak lehertarazten du". Ondorioz, ondo pakaturiko egitura eduki beharrean, nahiko "irekia" dena du helioak (helioaren isotopo biek). Horrela bada, egitura horrek kanpo-presio handiak egitera behartuko gaitu solidotu nahi badugu. ^3He isotopoari dagokion zero puntuko energiaren balioa ^4He isotopoari dagokiona baino altuagoa da masa atomikoaren zenbakia dela eta. Hortaz, ^3He isotopoaren lurrin-presioa ^4He isotopoarena baino

handiagoa da, eta beraz lehenengoa solidotzeko presio handiagoa behar izango dugu.

Horrexegatik, hain zuzen ere, aztertuko ditugu ^4He eta ^3He isotopoak, gasak bailiren.

7.9 ^3He LIKIDOA FERMIOI-GASA MODUAN

^3He atomoaren spin nuklearra $\frac{1}{2}$ da; beraz, horrelako atomoz osotutako multzoa fermioi-gasa da. Spin nuklear hau dela eta, ^3He atmoak paramagnetismoa erakutsiko du. Bere χ suszeptibilitatea 1 K-eraino neurtu egin da. Tenperatrarekiko $\chi = \frac{a}{T}$ Curie motako menpekotasuna dauka. Tenperatura baxu horietan, kanpo-eremu magnetikorik multzoari aplikatzen ez bazaio, spin nuklearraren orientazioa zorizkoa da. Spinaren desordena honi esker likidoaren entropia oso altua da.

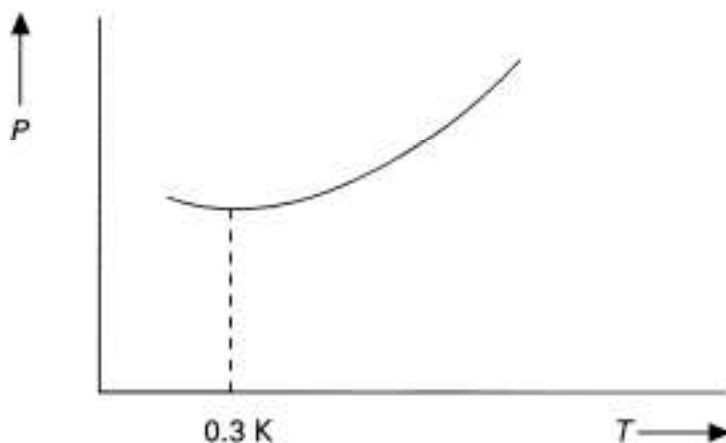
Kontsidera dezagun Clausius/Clapeyron ekuazioa,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (7.15)$$

zeinak likidotze-kurbaren $\frac{dP}{dT}$ malda, ΔS eta ΔV likidotze-prozesuaren entropia-aldakuntza eta bolumen-aldakuntzarekin lotzen dituen. Ia adibide gehienetan, entropiak eta bolumenak gorantz egiten dute likidotze-prozesua gertatzerakoan; beraz, bai ΔS bai ΔV positiboak dira. Hala ere, 0.3 K-etik beherako tenperaturetan ^3He -aren entropiak ez dauka joera hori. Horrela dela ikusteko, har dezagun kontutan 7.10 irudiak adierazi duen likidotze-kurba.

Ikus daitekeenez, 0.3 K-etik beherako tenperaturetarako $\frac{dP}{dT}$ malda negatibo bihurtu da. Beraz, (7.15) ekuazioaren arabera, ΔS edo ΔV negatiboak dira. Dena den, esperimentuaren arabera ΔV positiboa da, ondorioz, ΔS negatiboa da; hots, likidoari entropia txikiagoa dagokio, eta desordena txikiago erakutsiko du likidotze-kurban zehar 0.3 K-etik beherako puntuetan.

Ondorio modura spin nuklearrak desordenatuago daudela egoera solidoan esan dezakegu. ^3He likidoari dagokionez, euren orientazioa libreki alda dezaketen spinak Fermi mailaren inguruko banda estu batean daudenak dira. (Antzeko egoera izan dugu bero-ahalmen elektronikoa (ikus 74. atala) eta Pauli paramagnetismoa (ikus 7.7 atal) aztertu ditugunean.) Desordena-prozesuan parte har dezaketen spin-kopurua oso baxua izateari esker, 0.3 K-etik beherako tenperaturetan likidoaren entropia solidoarena baino txikiagoa izango da.

7.10 Irudia. ^3He -aren likdotze-kurba.

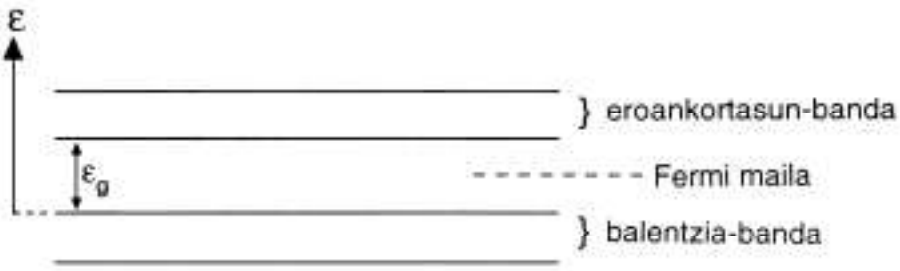
^3He likidoaren bolumen molarra oso altua da, beraz, bere atomoak elkarretik oso urrun daude. Ondorioz, dentsitate bereko fermioi-gasa dela kontsidera daiteke. ^3He likidoaren bero-ahalmena eta entropia zerorantz doaz, fermioi-gasaren kasuan gertatu den modu berean.

^3He likidoaren gas-tratamendu zehatzagoak, Landau-k eta beste batzuek egindakoak, atomoen higiduren arteko koerlazioak hartzen ditu kontutan. Hori lortzeko asmotan, ^3He atomoak FD estatistika beteko duten ^3He kuasipartikulak erabiliz ordezkutzen dira. Kuasipartikula horien masa eraginkorra ^3He atomoaren masaren hirukoitza da (ikus Guenault-ek idatzitako *Statistical Physics* liburuko 8. kapitulua)

7.10 ERDIEROALETARAKO APLIKAZIOA

Ingurugiroko tenperaturan, $10^{-4}\,\Omega\text{m} - 10^7\,\Omega\text{m}$ tartean dagoen erresistibitatea duten eroale elektrikoak dira erdieeroaleak. Eroaleei dagokienaren $\sim 10^7\,\Omega\text{m}$ eta isolatzaileei dagokienaren ($\sim 10^{12}\,\Omega\text{m} - 10^{20}\,\Omega\text{m}$) artean dago tarte hori. 0 K-eko

tenperaturan erdieeroalearen jokaera isolatzailearena da, eta, 7.11 irudian ageri den moduan, ε_g balioa duen energia-jauziak banatuko dituen hutsik dagoen "eroankortasun-" eta guztiz beterik dagoen "balentzia-"bandek osotuta dagoela pentsa dezakegu.



7.11 Irudia. Erdieroale puruaren banda elektronikoa. Zero absolutuan, balentzia-banda beterik dago eta eroankortasun-banda hutsik; ez dago eroankortasunik materialean.

Tenperatura gora doan heinean energia-jauzia zeharkatuz, balentzia-bandatik eroankortasun-bandarako kitzikapen termikoa dago.

Tenperatura gorantz doan neurrian, balentzia-banda dauden zenbait elektroio termiko kitzakatu egingo dira, ondorioz eroankortasun-bandara pasatuko direlarik. Eroankortasun-bandan dauden elektroioak, eta balentzia-bandan horiek utzitako zuloak higikorak dira, eta kanpo-eremu elektrikoa apalikatutakoan agertuko dute eroankortasun elektrikorako ekarpenik. Esku artean dugun erdieroale puruaren kasuan, horri eroankortasun *intrintsekoa* deritzogu. Material erdieroale ezagunenak silizioa, germanioa eta GaAs delakoa dira.

T tenperaturan dagoen erdieroale puruari dagokion eroankortasun intrintsekoa kalkulatzeko, ondoko kantitateak ezagutu behar dira: eroankortasun-bandan dagoen orekako bolumen-unitateko N_e elektroio-kopuruaren balioa eta balentzia-bandan dagoen orekako bolumen-unitateko N_z zulo-kopuruaren balioa. Argi dago, $N_e = N_z$ beteko dela.

Egoera solidoaren Fisika liburuetan frogatuta dago eroankortasun intrintsekoari dagokion adierazpena ondokoa dela

$$\sigma = N_e e \mu_e + N_z e \mu_z$$

non e elektroien karga den, eta μ_e eta μ_z elektroien eta zuloen higikortasunak diren, hurrenez hurren. Ondoren, mekanika estatistikoa erabiliz N_e eta N_z kalkulatuko ditugu.

Has gaitetzen N_e delakoarekin. 7.11 irudiko balentzia-bandaren goiko aldeari zero energia esleitu diogu; ϵ_g delakoa, eroankortasun-bandako energiaren baliorik baxuena da. Frogatuko dugunez, Fermi maila 7.11 irudiko energia-jauziaren erdiko puntuan kokaturik dago.

Eroankortasun-bandan dagoen elektroien energia ε bada, eta $(\varepsilon - \varepsilon_F) \gg k_B T$ beteko dela suposatuz, (7.2) ekuazioko Fermi funtzioa,

$$f_e(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon - \varepsilon_F)}{k_B T}} + 1} \quad (7.16)$$

honako eran honetan idatz dezakegu

$$f_e(\varepsilon) = e^{-\frac{(\varepsilon_F - \varepsilon)}{k_B T}}$$

Eroankortasun-bandan higitzen ari diren elektroiek elektroien askeak direla suposatzen ari gara. $(\varepsilon \rightarrow \varepsilon + d\varepsilon)$ tarteko energia duten egoeren kopurua determinatzeko (7.6) ekuazioak eman digun emaitza erabiliko dugu, hots,

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

Oraingoan berriz, ε -ren ordeztuz, $(\varepsilon - \varepsilon_g)$ gaia aintzat hartu beharko dugu, elektroien energia eroankortasun-bandako mailarik baxuena erreferentziazat hartuz neurtu baitugu; $m = m_e^*$ egingo dugu, non m_e^* delakoa bandan dagoen elektroien masa efektiboa den. Halaber, $V = 1$ egingo dugu. Beraz, $(\varepsilon \rightarrow \varepsilon + d\varepsilon)$ tarteko energia duten egoeren kopuruari dagokion adierazpena ondokoa da

$$g_e(\varepsilon)d\varepsilon = 4\pi \left(\frac{2m_e^*}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (\varepsilon - \varepsilon_g)^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \quad (7.17)$$

(7.3) ekuazioa erabiliz, eroankortasun-bandan dagoen bolumen-unitateko elektroien kopurua honako hau da

$$\begin{aligned}
 N_e &= \int_{\varepsilon_g}^{\infty} f_e(\varepsilon) g_e(\varepsilon) d\varepsilon \\
 &= 4\pi \left(\frac{2m_e^*}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\varepsilon_F}{k_B T}} \int_{\varepsilon_g}^{\infty} (\varepsilon - \varepsilon_g)^{\frac{1}{2}} e^{\frac{-\varepsilon}{k_B T}} d\varepsilon \\
 &= 2 \left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{(\varepsilon_F - \varepsilon_g)}{k_B T}}
 \end{aligned} \tag{7.18}$$

Jarraian, balentzia-bandako N_z zuloen kontzentrazioa kontsideratuko dugu. Zuloa, elektroirik eza denez, zuloei dagokien f_z banaketa-funtzioa ondokoa izango da:

$$f_z = 1 - f_e$$

Beraz, honako hau idatz dezakegu:

$$\begin{aligned}
 f_z &= 1 - \frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon - \varepsilon_F)}{k_B T}} + 1} \\
 &= \frac{1}{e^{\frac{(\varepsilon_F - \varepsilon)}{k_B T}} + 1} \\
 &\approx e^{\frac{(\varepsilon - \varepsilon_F)}{k_B T}}
 \end{aligned}$$

$(\varepsilon_F - \varepsilon) \ll k_B T$ betetzen bada, behintzat.

Balentzia-bandako goiko aldean kokaturik daudela eta m_z^* balioa duen masa efektibodun partikula askeen jokaera dutela kontutan izanik, (7.17) ekuazioaren antzekoa den beste bat idatz dezakegu zuloei dagokien banaketa-funtzioa adierazteko:

$$g_z(\varepsilon) d\varepsilon = 4\pi \left(\frac{2m_z^*}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (-\varepsilon)^{\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

balentzia-bandako goiko aldetik goranzko energia positiboa dela suposatu baitugu.

Beraz, elektroiekin egindago prozedura berberari jarraituz gero, ondokoa da balentzia-bandan dauden zuloei esleiei diezaiokegun kopurua:

$$N_z = \int_{-\infty}^0 f_z(\varepsilon) g_z(\varepsilon) d\varepsilon \quad (7.19)$$

$$= 2 \left(\frac{2\pi m_z^* k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-\varepsilon_F}{k_B T}}$$

Esku artean dugun erdieroale intrintsekoaren kasuan haxe dugu: $N_e = N_z$, eta beraz, (7.18) eta (7.19) ekuazioak erabiliz honako emaitza hau lortuko dugu:

$$\varepsilon_F = \frac{1}{2} \varepsilon_g + \frac{3}{4} k_B T \ln \left(\frac{m_e^*}{m_z^*} \right)$$

$m_e^* = m_z^* = m^*$ betez gero, $\varepsilon_F = \frac{1}{2} \varepsilon_g$ izango da, hots, Fermi maila energia-jauziaren erdiko puntuan kokaturik dago (ikus 7.11 irudia).

Ondorioz,

$$N_e = N_z = \text{konstante} \cdot \exp \left(-\frac{\varepsilon_g}{2k_B T} \right)$$

Honen arabera N_e zein N_z , $\exp \left(-\frac{\varepsilon_g}{2k_B T} \right)$ -rekiko menpekotasuna dute eta ez $\exp \left(-\frac{\varepsilon_g}{k_B T} \right)$ -rekikoa, hasieran espero zitekeen moduan.

Ge eta Si materialen kasuetan, ε_g energien balioak 0.75 eV eta 1.1 eV-ekoak dira. Ge eta Si-rako balioak $N_e = N_z = 10^{19} \text{ m}^{-3}$ eta $3 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ dira, hurrenez hurren, ingurugiroko tenperaturan.

7.11 LABURBILDUMA

Kapitulu honetan fermioi-gasaren jokaera aztertu eta MB motako gas idealaren jokaerarekin alderatu dugu. Fermi energia-maila eta Fermi tenperaturaren

esangura fisikoak azaldu ditugu. Ondoren, aipatutako ideiak zenbait problemataraz aplikatu ditugu, horien artean ondokoak daudelarik: metaletako elektroi-gasa, paramagnetismoaren fenomenoak, ^3He likidoaren propietateak eta erdieroaleetako eroankortasuna.

8

Bose/Einstein motako gasak

8.1 SARRERA

Kontsidera dezagun V bolumenean eta T tenperaturan dagoen m masadun N bosoi osotutako Bose/Einstein motako gas ideala. Bosoiak espin osoko partikulak dira eta elkarren arteko elkarrekintzarik ez dagoela suposatuko dugu.

Gogora dezagun (5.12) ekuazioak eman digun Bose/Einstein motako partizio-funtzioa. Beraren arabera hauxe dugu:

$$f_k = \frac{N_k}{g_k} = \frac{1}{e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_k} - 1} \quad (8.1 \text{ a})$$

Aurreko ekuazioko f_k delakoak energia-egoera (maila) bakoitzean dagoen bosoi-kopurua adierazi du. $e^{\alpha} = A$ eginez, α -ren balioa ondoko baldintzak $\sum_k N_k = N$ finkatuko du. Beraz, honako hau idatz dezakegu

$$f_k = \frac{1}{\frac{\varepsilon_k}{A} e^{\frac{\varepsilon_k}{k_B T}} - 1} \quad (8.1 \text{ b})$$

$$\beta = \frac{-1}{k_B T} \text{ bete baita.}$$

Eslei diezaiogun oinarritzko egoerari ondoko energia $\varepsilon_k = \varepsilon_0 = 0$. Argi dagoenez, edukin fisikoa ager dezan, oinarritzko egoera honetan zein beste edozein egoeratan positiboa izan behar du f_k delakoak. (8.1 b) ekuazioan $\varepsilon_k = 0$ eginez gero, f_k positiboa izango da, $\frac{1}{A} > 1$ betetzen bada. Beraz, $\frac{1}{A}$ delakoak unitatea baino handiagoa izan beharko du, bosoiak gasa deskribatu behar badu.

$\frac{1}{A} \gg 1$ betetzen denean, $\frac{1}{A} e^{\frac{\varepsilon_k}{k_B T}} \gg 1$ delakoarekin batera $f_k = A e^{\beta \varepsilon_k}$ beteko da, hau da, MB edo emaitza klasikoa, ikus (4.14) ekuazioa.

Ikusia dugu jadanik ((6.7) ekuazioa) zein den beste kantitateen funtzioan A delakoak duen adierazpena. $\frac{N}{V}$ dentsitate baxua bada edo temperatura altua, $A \ll 1$ edukiko dugu, hau da, MB limitean gaude, eta gasa endakapen gabekoa da (hautagarriak diren egoeren kopurua partikula-kopurua baino askoz ere handiagoa baita). 6.4 atalean $A = e^\alpha$ kontsideratu dugu.

(8.1 a) ekuaziotik abiatuz, edozein tenperaturatan oinarritzko egoerari dagokion N_0 bosoi-kopurua ondokoa da

$$N_0 = \frac{1}{\frac{1}{A} - 1} \quad (8.2)$$

zeinean $g_0 = 1$ egin den, energia zero denean egoera bakarra baitago.

Temperatura zerorantz doan kasuan, $T \rightarrow 0$, bosoiak oinarritzko egoeran pilatuz joango dira, hau da, $N_0 \rightarrow N$. Beraz,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{\frac{1}{A} - 1} = N$$

Energia-mailak jarraitzat hartuz gero, honako hau idatz dezakegu

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{-\beta \varepsilon} - 1} \quad (8.1 \text{ c})$$

ageri den A parametroa ondoko ekuazioak finkatuko duen

$$\int_0^\infty N(\varepsilon) d\varepsilon = N \quad (8.3)$$

non ondokoa dugun (ikus (7.3) ekuazioa):

$$N(\varepsilon)d\varepsilon = f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon \quad (8.4)$$

Alde batetik, $N(\varepsilon)d\varepsilon$ delakoak ε eta $\varepsilon + d\varepsilon$ direlakoan arteko energia-tartean dagoen bosoi-kopurua adieraziko du, bestetik, $g(\varepsilon)d\varepsilon$ delakoak, hautagarriak diren energia-mailak, energia-tarte berean. (4.6) ekuaziotik abiatuz ondokoa idatz dezakegu:

$$\left\{ \begin{aligned} g(\varepsilon)d\varepsilon &= \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \\ &= C \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \end{aligned} \right\} \quad (8.5)$$

zeinean, zero spineko bosoiak kontsideratuz gero, spin-endarakapena honako hau izango den: $G = 1$ (ikus (7.5) ekuazioa).

Ondoko adierazpena (8.1 c) eta (8.4) ekuazioak erabiliz lor dezakegu:

$$N(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{g(\varepsilon)d\varepsilon}{\frac{1}{A}e^{-\beta\varepsilon} - 1} \quad (8.5 \text{ a})$$

eta beraz, (8.3) ekuazioa honela berriedatziko dugu:

$$N = \int_0^\infty \frac{g(\varepsilon)d\varepsilon}{\frac{1}{A}e^{-\beta\varepsilon} - 1} \quad (8.6)$$

8.2 BOSE/EINSTEIN KONDENTSAZIOA

Pentsa dezagun orain A parametroaren balioa unitaterantz doan kasuaz. Kasu

honetan $\frac{1}{A}e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} \gg 1$ baldintza, ε -ren balio altuetarako soilik beteko da. Beraz,

gasak ez du MB portaerarik agertuko. Temperatura zero denean, $T = 0$, bosoiak oinarritzko egoera, $\varepsilon = 0$, bete egingo dute. Apurtxo bat handiagoak diren tenperaturetan, bosoiak energia-egoera altuagoak edo kitzikatuak beteko dituzte.

Energia-egoerarik baxuenean, $g(\varepsilon) = C\varepsilon^{\frac{1}{2}}$ -ren balioa zero da, (8.5) ekuazioan $g(\varepsilon)d\varepsilon$ delakoak edukiko duen balioa zero izango delarik, nahiz eta zero energiaren balio horri egoera bakarra dagokiola badakigu. Honen arabera,

oinarrizko egoera bakar honi ez dago (8.6) integralaren barruan, zeinak N_{ki} emango digun, hau da egoera kitzikatueta bosoien kopurua.

Horrela bada, N_0 oinarrizko egoeran dauden bosoi-kopurua, eta N_{ki} egoera kitzikatueta daudenena erabiliz lortuko dugu bosoi-kopuru osoa:

$$N = N_0 + N_{ki}$$

$$N = N_0 + \int_0^{\infty} \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{\frac{1}{A} e^{-\beta\varepsilon} - 1} \quad (8.7)$$

zeinean (8.2) ekuazioa erabiliz, hauxe dugun:

$$N_0 = \frac{1}{\frac{1}{A} - 1} = \frac{A}{1 - A} \quad (8.2 \text{ a})$$

A parametroa unitaterantz handituz doan neurrian, N_0 delakoa ere handituz doa, bosoiak frakzio handiagoa bereganatuz. N_0 -ren gorakada honi Bose/Einstein kondentsazioa deritzogu.

Bose tenperatura izenez, T_B , ezaguna den tenperaturatik gorako, alde batetik, eta beheko tenperaturetan, bestetik, $N = N_0 + N_{ki}$ delakoaren jokaera desberdina dela beha daiteke. T_B tenperaturatik gorakoetan, N_{ki} izango da nagusi eta bosoi guztiak har ditzake bere barruan, hots, N bezain handia izan daiteke. T_B tenperaturatik behekoetara jaitsiz doanean, berriz, bosoiak oinarrizko egoeran pilatuz doaz, tenperatura nulua denean denek oinarrizko egoera beteko dutelarik. Bestalde, $T = T_B$ denean, bosoiak oinarrizko egoerarako "kolapso" hori bat-batekoa da. Eguneroko kondentsazio-prozesuan molekulei dagokien bolumen geometrikoaren murrizketa gertatzen den moduan, oinarrizko egoeran ager daitekeen bosoi-pilaketa, kondentsaziotzat edo momentuen espazioko "ordenaketa"tzat hartzen dugu.

Ondoko eran eman dezakegu T_B tenperaturari dagokion balioaren estimazioa. (8.7) ekuazioaren eskuin aldeko bigarren atalak egoera kitzikatueta dauden N_{ki} bosoiak kopurua emango digu, hots,

$$N_{ki} = \int_0^{\infty} \frac{g(\varepsilon) d\varepsilon}{\frac{1}{A} e^{-\beta\varepsilon} - 1} \quad (8.7 \text{ a})$$

Zero absolututik gertu dauden tenperaturetan, N_0 zenbaki handia den kasuan, A parametroa unitatetik gertu egongo da (ikus (8.2 a) ekuazioa). Hortaz, $A = 1$

egitea hurbilketa ona da. Gogora dezagun $\beta = \frac{-1}{k_B T}$ dela eta (8.5) ekuazioak $g(\varepsilon)$ -ren balioa emango digula, gainera $x = \frac{\varepsilon}{k_B T}$ eginez, hauxe lor dezakegu:

$$N_{ki} = V \frac{2\pi}{h^3} (2mk_B T)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^x - 1}$$

Integral mugatuaren balioa ondokoa da: $\frac{2.612\pi^{\frac{1}{2}}}{2}$. Beraz,

$$N_{ki} = 2.612V \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (8.8)$$

T_B tenperaturan bosoi guztiek egoera kitzikatueta egon beharko lukete; hortaz, aurreko ekuazioan, N_{ki} ren ordez N idatziz eta $T = T_B$ eginez, honako adierazpen hau lortuko dugu

$$N = 2.612V \left(\frac{2\pi mk_B T_B}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (8.9)$$

T_B tenperatura bakantzeko berridatz dezagun azken emaitza:

$$T_B = \frac{h^2}{2\pi mk_B} \left(\frac{N}{2.612V} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (8.10)$$

(8.8) eta (8.9) ekuazioak elkarren artean zatituz ondokoa dugu:

$$\frac{N_{ki}}{N} = \left(\frac{T}{T_B} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Emaitzatik abiatuz $\varepsilon = 0$ oinarritzko egoerari dagokion bosoi-kopurua honako adierazpen honek emango digu

$$N_0 = N - N_{ki} \quad (8.11)$$

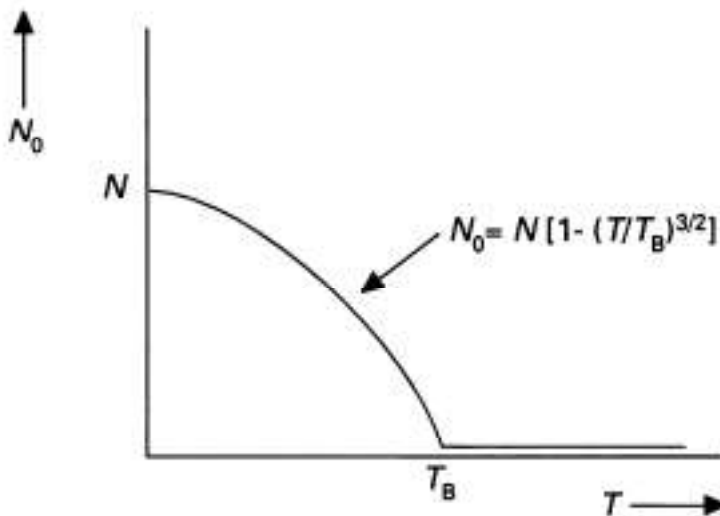
$$N_0 = N \left(1 - \left[\frac{T}{T_B} \right]^{\frac{3}{2}} \right)$$

8.1 irudiak N_0 T -rekiko adierazi du. $T \leq T_B$ betetzen denean, (8.1) ekuazioak emango digu N_0 , eta $T > T_B$ betetzen denan, $N_0 \sim 0$ edukiko dugu.

Ohar matematikoa

Bosoi kopuru osoa kalkulatzeko, $\sum_k N_k = \sum_k f_k g_k$ adierazpenaren ordeztu, (8.6)

motako integrala erabiltzen uzten digun argudioa nahiko ona da mekanika estatistikokoaren zenbait kasutan, esaterako, itxita dagoen erradiazioan (ikus 8.5 sekzioa), solidoen Debye teorian (ikus 9.4 sekzioa), edo Fermi/Dirac motako gasetan (ikus 7. kapitulu). Dena den, problema matematikoa askotan ez da zuzena segidaren ordeztu integrala erabiltzea. Hainbat segida asintotikoki batu daitezke; hau da, integralari dagokion balioari atal zuzentzaileen sorta bat gehitu behar zaio.



8.1 Irudia. Bosoi kopuruak tenperaturakiko duen aldaketa, BE motako gas idealaren kasuan.

Esku artean dugun kasuan, nahikoa da (8.2) atala batzea, multzo handietarako bestelako zuzenketak arbuigarriak baitira.

Hau da erabili dugun argudio matematikoa (8.6) ekuazioaren ordeztu (8.7) ekuazioa idazteko. Kondentsazioaren efektua egon badago, (8.6) integralak $A = 1$ denean ere, konbergitu egingo baitu. Honek, (8.7) ekuazioaren lehenengo atala kontsideratzera behartuko gaitu, esangura matematikoa eta fisikoa ager ditzan.

8.3 BOSOIZ OSOTUTAKO GAS IDEALAREN FUNTZIO TERMODINAMIKOAK

T_B tenperaturatik beherako edozein tenperaturatan egonik $\varepsilon = 0$ egoeran dauden partikulek ez dute barne-energiarako, bero-ahalmenerako eta abarretarako erkapenik emango.

Aurrera egiteko jarrai gakizkion MacDonald-ek (1963) erabili zuen bideari. Aurreko sekzioan ikusi dugunez, T_B tenperaturatik beherako tenperaturetan, egoera kitzikatueta dauden bosoiak kopurua ondokoa da $N_{ki} = N \left(\frac{T}{T_B} \right)^{\frac{3}{2}}$.

Hasierako hurbilketa modura N_{ki} honetatiko bakoitzari dagokion energia termikoaren batezbesteko balioa $k_B T$ delakoaren ordenakoa dela suposatuko dugu. Beraz, barne-energiaren balioa T_B -tik beherako tenperaturatan ondokoa izango da:

$$U = N k_B T \left(\frac{T}{T_B} \right)^{\frac{3}{2}}$$

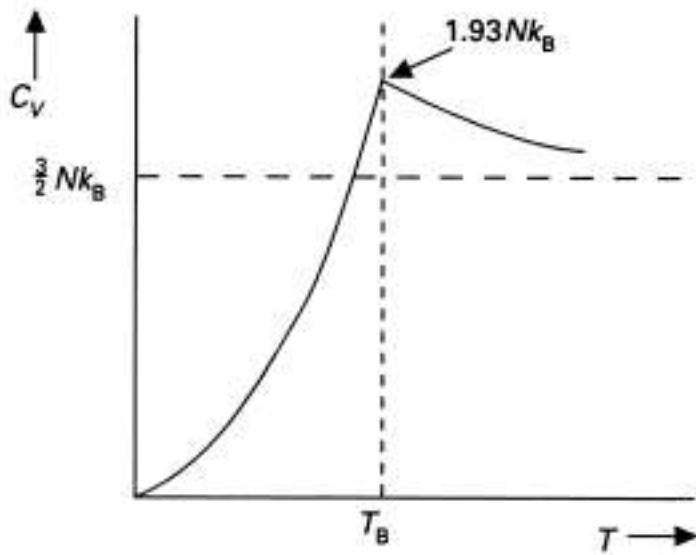
Emaitza horren arabera, U barne-energiak $T^{\frac{5}{2}}$ motako menpekotasuna agertuko duela ikus daiteke. Bero-ahalmenak, $C_V = \frac{dU}{dT}$, $T^{\frac{3}{2}}$ motako menpekotasuna agertuko du, $T = T_B$ tenperaturatan $1.93 N k_B$ balio maximoa lortu arte. London-ek (1938) emandako emaitzan argiro ikus dezakegu hori, hau da,

$$U = 0.771 N k_B T \left(\frac{T}{T_B} \right)^{\frac{3}{2}}$$

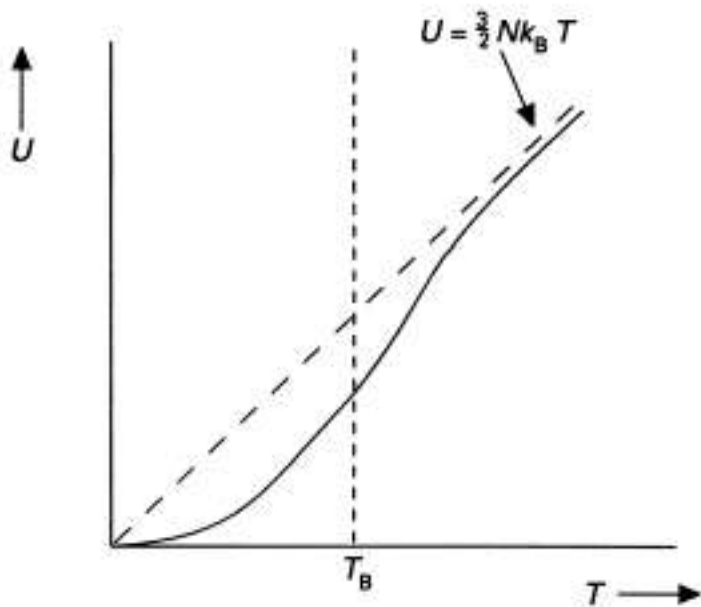
zeinak $T \leq T_B$ delakorako balio duen. Adierazpen honi diferentziatu ondoren ondokoa dugu:

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 1.93 N k_B \left(\frac{T}{T_B} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$T = T_B$ betetzen denean, $C_V = 1.93Nk_B$ lortuko dugu.



(b)



(a)

8.2 Irudia. BE motako gas idealari dagozkion (a) (U, T) eta (b) (C_V, T) kurbak.

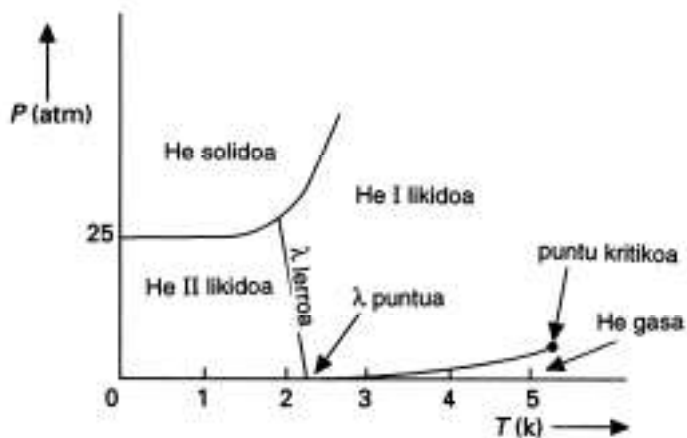
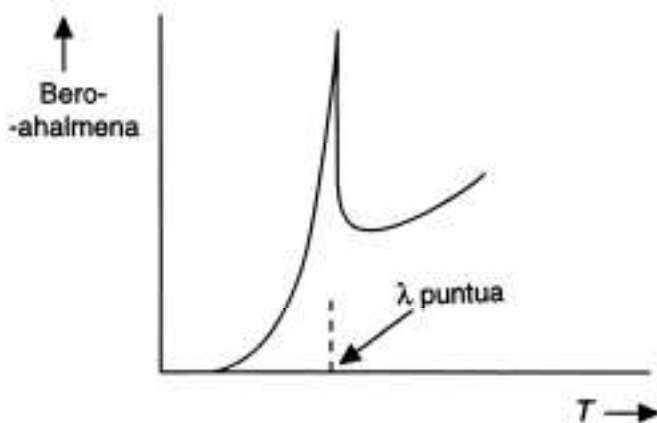
$T \gg T_B$ betetzen denean, U barne-energia, dagokion balio klasikorantz joango da, $\frac{3}{2}Nk_B T$ balioa hain zuzen, eta $T = T_B$ denean C_V bero-ahalmena balio maximotik balio klasikora ($\frac{3}{2}Nk_B$) jaitsiko da. (U, T) eta (C_V, T) adierazpenak ageri da 8.2 irudian. C_V bero-ahalmenak $T = T_B$ tenperaturaren gailurra agertuko du. McDonald-ek aipatu zuen moduan, gailur honi $T = T_B$ tenperaturaren gertatuko den partikulen oinarritzko egoerarako kondentsazioaren ondorio zuzena da.

Presioari dagokion adierazpena ondokoa denez, $P = \frac{2U}{3V}$ presioak tenperaturarekiko duen menpekotasuna eta U barne-energiak duenak berberak dira.

8.4 ^4He -REN GAINEKO APLIKAZIOA

^4He atomoari dagokion spin erresultantea zero da eta beraz, ^4He atomoa bosoia da. 8.3 irudian horri dagokion fase-diagrama adierazi da. Tenperatura kritikoa 5.2 K-ekoa da; 5.2 K-etik gora eta kanpo-presioa edozein izanda ere ez dago ^4He -a likido modura behatzerik. 25 atm-tik beherako presioetan eta tenperatura zerorantz doan neurrian likido egoeran iraungo du ^4He delakoak. Bero-ahalmenak anomalia handia agertuko du tenperatura jakin batean. ^4He likidoa bere lurrinaren lurrin-presio pean soilik dagoenean tenperatura hori, 2.17 K-eko da. 2.17 K-eko tenperatura horri λ puntua deritzogu (ikus 8.3 eta 8.4 irudiak). Bi fase likido bananduko dituen lerroa, λ lerroa, fase-diagraman ageri da. λ lerrotik gorako tenperaturetan aurki dezakegun likidoari He I deritzogu; bere portaera ohizko likidotik gertu dago. Aldiz, λ -lerrotik beherako tenperaturatan aurkituko dugun likidoari He II deritzogu, zeinaren propietateak bakarrak diren. Bereziki, likidoak duen biskositatea, fluxu kapilare mehetan zehar neurtzen denean ia nulua da. Superfluidoa dela edo superfluidotasuna duela esan ohi da.

Aipatutako ezaugarri hauek He II-aren bi fluidoaren eredua erabiliz deskriba ditzakegu. Ereduaren arabera, elkarren artean murgilduko diren bi fluidoak, osagai normala eta superfluidoa, osotuta dago He II delakoa. Osagai normalak, He I-ari dagokion biskositateaz gain, behe-tenperaturaren zero puntuko energia duen ohiko likidoaren kasuan espero daitezkeen propietateak ditu. Osagai superfluidoa, berriz, guztiz desberdina da, eta ez du ia biskositaterik ez eta entropiarik ere. Ez dago osagai bien arteko elkarrekintzarik, egia esateko, bakoitzaren jokaera bestea ez dagokion kasuan edukiko duena da.

8.3 Irudia. ^4He -ren fase-diagrama.8.4 Irudia. ^4He delakoak agertu duen bero-ahalmenaren anomalia.

Kontsidera dezagun orain, aurreko ereduarean eta BE motako gasaren ereduaren arteko erlazioa. Horretarako, λ puntu experimentalak T_B Bose tenperaturarekin identifikatuko dugu. Eta horren ondorioz, He II-ren osagai superfluidoa $\varepsilon = 0$ energia-egoeran dauden atomoez osotuta dagoela esango dugu. Azpimarra dezagun egoera horretan gero eta bosoi gehiago pilatuko direla, temperatura T_B beherako balioetara jaitsiz doan neurrian Hauek dira (8.11) ekuazioan agertu diren N_0 bosoiak. Modu berean, He II-ren osagai normala, $\varepsilon = 0$ energia-egoeratik gorako egoera kitzikatuetan dauden bosoez osotuta dagoela onartuko dugu. Horiek dira (8.8) ekuazioan agertu diren N_{ki} bosoiak.

Har dezagun berriro (8.10) ekuazioa. Rosser-i (1982) jarraituz, ^4He -ren likidoa bosoien gas idealtzat hartuko dugu. Likido honi dagozkion datuak ondokoak dira

$$^4\text{He likidoaren bolumen molarra} = 27 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

Horrela bada,

$$\frac{N}{V} = \frac{6 \times 10^{23}}{7 \times 10^{-6}} = 2.2 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

^4He atomoaren masa honako hau da: $m = 6.65 \times 10^{-27} \text{ kg}$.

Beraz, (8.10) ekuaziotik abiatuz odoko balioa dugu:

$$T_B = 3.1 \text{ K}$$

Argi dago aurreko hori λ puntuari dagokion 2.17 K-eko baliotik gertu dagoela. Beraz, 3.1 K-eko Bose tenperaturaren balioak He I-tik He II-rako trantsizioari dagokion tenperaturak duen ordena berbera du. Tenperatura bien arteko aldea, neurri batean, ondokoan datza: bosoien gas idealaren eredua helio likidoaren hurbilketa baino ez da. Izan ere, helio likidoan elkarrekintza atomikoek ekarpen handia ematen dute. Hortaz, He II superfluidotasun-propietateak λ puntuko BE motako kondentsazioaren ondorioak izan daitezke; dena den, honek ez du azalpen orokorrik ematen.

8.5 FOTOIZ OSOTUTAKO GASA: GORPUTZ BELTZAREN ERRADIAZIOA

Fotoia, 1 balioko spina duen bosoia da.

T tenperaturan dagoen eta V bolumena duen gordegailu itxia kontsideratuz hasiko gara. Energia desberdina duten fotoiez osotutako gastzat har dezakegu aipatutako gordegailua. Gordegailuaren hormek fotoiak zurgatu zein berrigorri ditzaketenez, N fotoi-kopurua ez da finkoa, eta ondorioz

$$\sum_k N_k = N \left(\text{edo } \sum_k dN_k = 0 \right) \text{ delako baldintza ezin aplikatu daiteke. (5.10)}$$

ekuazioaren α biderkatzailea identikoki nulua da, beraz, eta (8.1 a) ekuazioan ageri den $e^{-\alpha}$, faktorea bataren berdina da. (8.1 a) eta (8.1 c) ekuazioak honela berridatz ditzakegu:

$$f_k = \frac{N_k}{g_k} = \frac{1}{e^{-\beta \varepsilon_k} - 1} \quad (8.12 \text{ a})$$

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{-\beta \varepsilon} - 1} \quad (8.12 \text{ b})$$

zeintzuek energia-mailako fotoi-kopurua emango diguten.

ν maiztasuna duen fotoiari dagokion energia $h\nu$ baliokoa da, zeinak fotoien banaketa ν -ren menpe idaztea permitituko duen. Honako era honetan berriedatz dezakegu (8.12 a) ekuazioa

$$f(\nu) = \frac{1}{e^{-\beta h\nu} - 1} \quad (8.12 \text{ c})$$

Har ditzagun kontutan ν -tik $(\nu + d\nu)$ -rako maiztasun-tarte txikiko bibrazioak, zeintzuek ia maiztasun eta energia berbera edukiko dituzten. Ondoren, ν -tik $(\nu + d\nu)$ -rako tarteko maiztasunek duten energia-egoeren kopurua adieraziko duen $g(\nu)d\nu$ hori, (4.7) ekuazioak eman digun $g(k)dk$ honekin erlazionatuko dugu, hots,

$$g(k)dk = \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk \quad (8.13)$$

Esku artean dugun fotoiz osotutako gasean bi dira uhin elektromagnetikoak azalduko dituen polarizazio-norabide independenteak, biak ere uhinaren hedaketa-norabidearekiko perpendikularrak direlarik. Hortaz, posibleak diren modoen kopurua bikoitza da, fotoi bakoitzak polarizazio-norabideetariko edozein hauta dezakeelako. Oraintsu lortutako (8.13) ekuazioaren eskuin aldea 2 faktoreaz biderkatuko dugu, eta k -tik $(k + dk)$ -rako tartean posibleak diren egoeren kopuruari ondoko adierazpena esleituko diogu

$$g(k)dk = \frac{V}{(2\pi)^3} 8\pi k^2 dk$$

Kontsidera ditzagun $k = \frac{2\pi\nu}{c}$ eta $dk = \frac{2\pi d\nu}{c}$, c argiaren abiadura izanik. Beraz, aurrekoa kontutan hartuz, erraz lor daiteke ondoko adierazpena:

$$g(\nu)d\nu = \frac{V}{c^3} 8\pi \nu^2 d\nu \quad (8.14)$$

ν -tik $(\nu + d\nu)$ -rako tartean dagoen $u(\nu)d\nu$ energia, ν balioarekin lotuta dagoen energia duten fotoien kopuruaren eta energia beraren biderkadura da, hots

$$u(\nu)d\nu = N(\nu)d\nu \times h\nu$$

Modu berean, ikus 8.4 ekuazioa, hauxe lor dezakegu

$$N(\nu)d\nu = f(\nu)g(\nu)d\nu$$

Beraz, ondokoa idatz dezakegu:

$$\begin{aligned} u(\nu)d\nu &= f(\nu)g(\nu)d\nu \times h\nu \\ &= \frac{V}{c^3} 8\pi\nu^3 d\nu \frac{1}{e^{\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)} - 1} \end{aligned} \quad (8.15)$$

zeina Planck erradiazio-formula den, hots, tenperatura konstanteko gordegailuan dagoen erradiazioari dagokion energiaren banaketa espektrala da.

Planck erradiazio-formulari λ uhin-luzera erabiliz dagokion adierazpena lortzeko, $c = \lambda\nu$ denez, ondoko biak hartu behar ditugu kontutan:

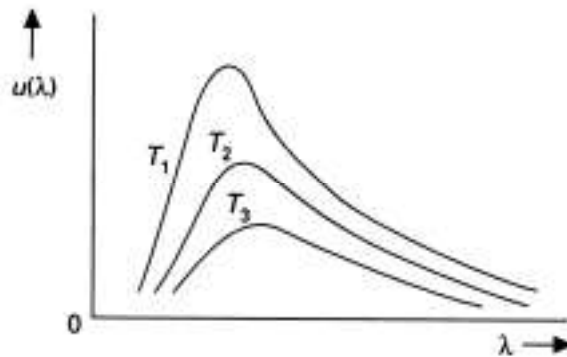
$$u(\nu)d\nu = u(\lambda)d\lambda$$

$$|d\nu| = \frac{c}{\lambda^2} |d\lambda|$$

Beraz, (8.15) ekuazioari dagokion forma berria ondokoa da

$$u(\lambda)d\lambda = V \frac{8\pi\hbar c d\lambda}{\lambda^5 \left[e^{\left(\frac{h\nu}{\lambda k_B T}\right)} - 1 \right]} \quad (8.16)$$

8.5 irudian uhin-luzeraren funtzioan emandako $u(\lambda)$ -ren kurbak ikus daitezke.



8.5 Irudia. Erradiazioari dagokion banaketa-espektrala.

Plack erradiazio-formulak bestelako erradiazio-legeak ditu bere barruan. Lege horietariko baten arabera erradiazioari dagokion energia osoak T^4 menpekotasuna izango du. Energia osoa determinatzeko, (8.15) edo (8.16) adierazpenak maiztasun eta uhin-luzera guztietarako, hurrenez hurren, integratu beharko dira. Beraz, bolumen unitateko energia osoa (energia-dentsitatea) ondokoa da:

$$\begin{aligned}\frac{U}{V} &= \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)} - 1} \\ &= \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{k_B T}{h}\right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}\end{aligned}$$

azkenengoan, $x = \frac{\lambda\nu}{k_B T}$ egin dugularik.

Eskuinaldeko integral mugatuak $\frac{\pi^4}{15}$ balioa du. Ondorioz, hauxe idatz dezakegu:

$$\frac{U}{V} = \sigma T^4$$

non $\sigma = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15c^3 h^3}$ den.

Har dezagun orain, (8.16) ekuazioa. λ uhin-luzera luzeetan $\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \approx 1 + \frac{hc}{\lambda k_B T}$ beteko da, eta ekuazioa honako eran berridatziko dugu:

$$u(\lambda)d\lambda \approx V \frac{8\pi k_B T}{\lambda^4} d\lambda$$

zeinari Rayleigh/Jears formula klasikoa deritzogun.

Uhin-luzera laburretan, $\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \gg 1$ betetzen denean ondokoa edukiko dugu

$$u(\lambda)d\lambda = V \left(\frac{8\pi hc}{\lambda^5} \right) e^{-\frac{hc}{\lambda k_B T}} d\lambda$$

zeinari Wien legea deritzogun.

Ondokoa ere froga daiteke: $u(\lambda)$ delakoak maximoa dueneko $\lambda_{\max}$ uhin-luzerak $\lambda_{\max} T = \text{konstantea}$ adierazpena beteko duela, zeinari Wien desplazamentu-legea deritzogun.

8.6 LABURBILDUMA

Kapitulu honetan bosoiz osotutako gas ideala eta Bose/Einstein kondentsazioa aztertu ditugu. Aipatutako gasari dagozkion zenbait funtzio termodinamiko MB gasari dagozkion beste zenbaitzuekin konparatu dira. Gainera, teoriaren bi aplikazio aztertu ditugu, ^4He -ren jokaera eta fotoiz osotutako gasaren propietateak.

9

Solidoak

9.1 KRISTAL-SAREEN BERO-AHALMENAREN TEORIA KLASIKOA

Kontsidera dezagun indar harmonikoen pean dimentsio bakarrean higitzen ari diren N partikulaz osotutako multzoa. Askatasun-graduen kopurua $2N$ da. Horietatik N energia zinetikotik datozenak eta beste N -ak energia potentzialetik. Ekipartizio-printzipioaren arabera $2N$ askatasun-graduek $\frac{1}{2}k_B T$ balioko barne-energiarako ekarpen bana dute (ikus 6.2 sekzioa). Beraz, barne-energia ondokoa izango da:

$$U = Nk_B T$$

eta bero-ahalmena:

$$C_V = \frac{dU}{dT} = Nk_B$$

tenperaturaren menpekotasunik agertuko ez duena.

Aurreko argudioa hiru dimentsioko kristal-sareari hedatzea erraza da. Solidoaren molekulak sare-kokapenen inguruetan oszilatzea behartuta daude, molekula bakoitza higidura harmonikoan arituko delarik. Bakoitzari hiru askatasun-gradu dagozkio, eta hauetariko bakoitzari $k_B T$ kantitatea esleitu behar diogu (energia potentzialak eta energia zinetikoak $\frac{1}{2}k_B T$ balioko bana dutelarik). Hortaz, barne-energia honako hau da:

$$U = 3Nk_B T$$

eta bero-ahalmena:

$$C_V = 3Nk_B$$

(edo mol unitateko idatziz gero: $C_V = 3R$.)

Tenperatura nahiko handia den kasuan, aurreko emaitza klasikoa bat dator esperimentuarekin. Doulong eta Petit izeneko lege enpirikoaren barruan dagoen emaitza da, zeinaren arabera ondokoa dugun: nahiko altuak diren tenperaturetan egoera solidoan dauden substantzia puru guztien bolumen konstanteko bero-ahalmen molarra $3R$ baliotik oso gertu dago. Tenperatura baxuetan bero-ahalmenak oso balio baxuetara erortzen dira eta zerorantz doaz tenperatura zerorantz doan kasuan. Teoria klasikoak erantzun zuzena eman ez duen adibidea da hauxe, eta teoria kuantikoa erabili beharra dago problema honen azterketa egiteko.

9.2 KUANTIZATURIKO OSZILADORE LINEALA

Kontsidera dezagun dimentsio bakarreko sare kristalinotzat har dezakegun N osziladore lineal identikoz osotutako multzoa. Osziladore bakoitza, puntu finko batetik neurtutako x desplazamenduarekiko proportzionala den $-Kx$ indar berreskuratzailearen pean eta lerro zuzenean (x ardatza) zehar higitzera behartuta dagoen m masako partikula da. Berari dagokion higidura-ekuazioa ondokoa da:

$$m\ddot{x} = -Kx$$

Multzoa lokalizaturiko N osziladore kuasi-independente identikoz osotuta dagoela onartuko dugu. Honi dagozkion propietateak solidoen bero-ahalmenaren teoriaren oinarriak dira. Kuasi-independenteak direla esatean hauxe adierazi nahi dugu: partikulen arteko elkarrekintzek ahultasun nahikoa dute partikula bakoitzak besteeikiko oszilazioa birtualki independentea izan dadin, nahiz eta energia osoaren balio konkretu batekin bat datozen energia-elkarraldaketak ager

daitezkeen; edo, beste modu batera esateko, osziladoreak ahulki mihiztaturik daude.

Mekanika kuantikoaren arabera honelako osziladoreari dagozkion energia-mailak ondokoak dira

$$\varepsilon_j = \left(j + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

non $j = 0, 1, 2, 3, \dots$ den eta abar. $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}}$ osziladore klasikoaren maiztasuna da. Mailak endakapengabekoak dira.

Osziladoreari dagokion partizio-funtzioaren adierazpena honako hau da:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{k_B T}} \\ &= \sum_j \exp \left[-\frac{\left(j + \frac{1}{2}\right) h\nu}{k_B T} \right] \\ &= e^{-\frac{h\nu}{2k_B T}} \sum_j \exp \left[-\frac{j h\nu}{k_B T} \right] \end{aligned}$$

Segida honi progresio geometriko hutsa denez, azken adierazpeneko eskuin aldeko baturaren balioa hauxe da

$$1 + e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} + e^{-\frac{2h\nu}{k_B T}} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}$$

$\theta = \frac{h\nu}{k_B}$ hartuz gero, hauxe dugu:

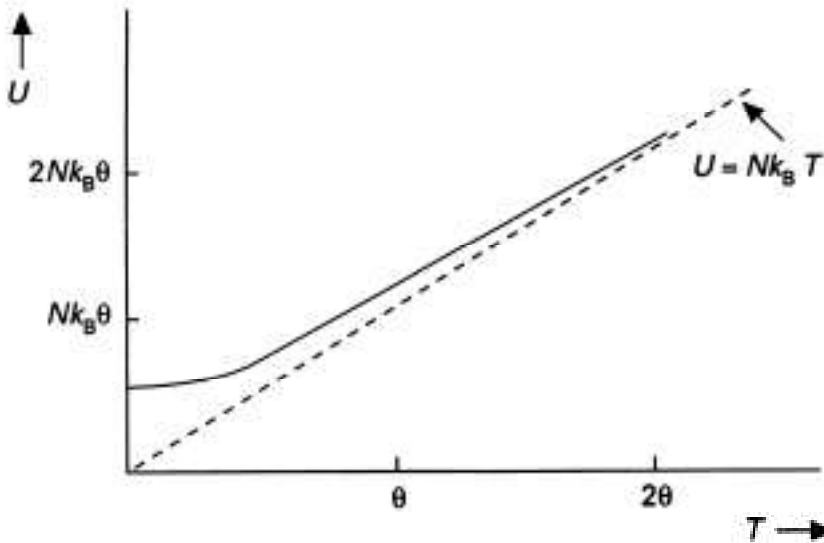
$$Z = \frac{e^{\left(-\frac{\theta}{2T}\right)}}{1 - e^{\left(-\frac{\theta}{T}\right)}} \quad (9.1)$$

non θ delakoari multzoaren tenperatura karakteristikoak deritzogun.

Z funtzioaren adierazpenetik abiatuz U , C_V eta beste zenbait kantitate lor ditzakegu. Beraz, (3.17) ekuaziotik abiatuz, honako hau dugu:

$$\begin{aligned}
 U &= Nk_B T^2 \frac{d \ln Z}{dT} \\
 &= \frac{Nk_B \theta}{2} + \frac{Nk_B \theta}{e^{\left(\frac{\theta}{T}\right)} - 1}
 \end{aligned} \tag{9.2}$$

eta (U, T) delako adierazpen grafikoa 9.1 irudian adierazi da.



9.1 Irudia. Osziladore harmonikoen multzoari dagokion (U, T) kurba.

(9.2) ekuazioaren eskuin aldeko lehen atala zero puntuko energiaren adierazlea da, bigarrena, berriz, barne-energiarena. Tenperatura zerorantz doan kasuan, $T \rightarrow 0$, osziladore gehienak euren $\frac{h\nu}{2}$ balioko energia-egoera baxuenean daude eta beraz, $U \rightarrow \frac{N h \nu}{2}$ betetzen da, hots, $U \rightarrow \frac{Nk_B \theta}{2}$. $T \gg \theta$ delakoa betetzen denean, $\frac{\theta}{T} \ll 1$ dugu eta ondorioz $e^{\left(\frac{\theta}{T}\right)} - 1 \approx \frac{\theta}{T}$; hortaz, ondokoa idatz dezakegu

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{Nk_B \theta}{2} + Nk_B T \\
 &= Nk_B T \left[\frac{\theta}{2T} + 1 \right] \\
 &\approx Nk_B T
 \end{aligned}$$

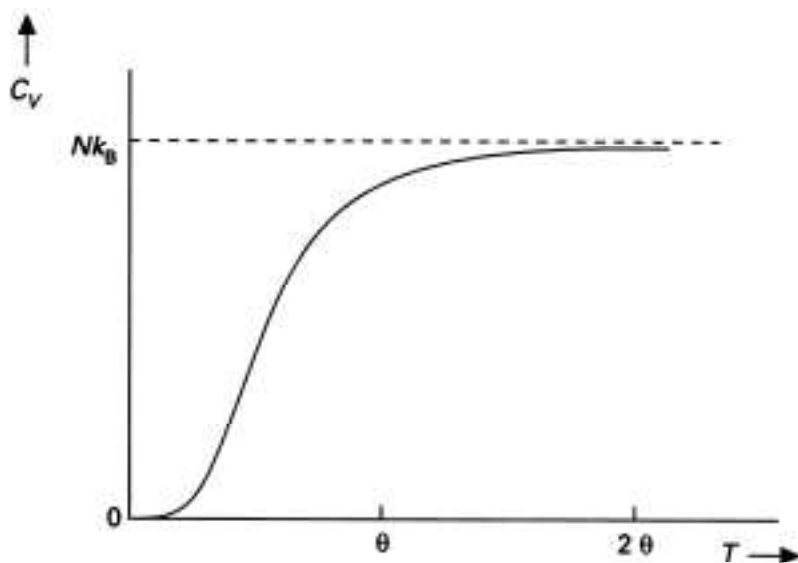
Tenperatura altuetan (U, T) adierazpen grafikoa lerro etenetik gertu egongo da, $U = Nk_B T$, ikus daitekeenez. 9.1 ataleko azterketarekin bat dator hori.

Multzoari dagokion bero-ahalmena ondokoa da:

$$C_V = \frac{dU}{dT} = Nk_B \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\theta}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\theta}{T}\right) - 1 \right]^2}$$

eta C_V delakoak T -rekiko duen menpekotasuna 9.2 irudian adierazi da.

$T \rightarrow 0$ betetzen denean, $C_V \rightarrow 0$ izango dugu, eta $T \gg \theta$ betetzen denean, aldiz, $C_V \rightarrow Nk_B$, balio klasikoa, hain zuzen ere.



9.2 Irudia. Osziladore harmonikoen multzoari dagokion (C_V , T) kurba.

9.3 SOLIDOAREN BERO-AHALMENARI DAGOKION EINSTEIN TEORIA

9.1 atalean ikusitakoaren arabera, solidoaren C_V delakoa $3Nk_B$ baliorantz doa tenperatura altuetan eta zerorantz gutxituz doa tenperatura oso baxuetarako. Honen lehen azalpena Einstein-ek eman zuen, zeinak solidoaren atomoak ν maiztasun berberaz bibratzen ari diren osziladore kuantizatuen multzo modura kontsideratu zituen. Horrelako N atomoz osotutako multzoa $3N$ osziladore

linealez osotutako multzoaren berdina da, atomo bakoitza hiru dimentsiotan higitzeko askea baita. Beraz, N osziladore lineali dagokien (9.2) emaitzaren ordeztuz, $3N$ osziladoreri dagokien emaitza aldatua lortuko dugu, hots,

$$U = \frac{3Nk_B\theta_E}{2} + \frac{3Nk_B\theta_E}{\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1}$$

non $\theta_E = \frac{h\nu}{k_B}$ delakoari Einstein tenperatura deritzogun. Hortaz,

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 3Nk_B \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\theta_E}{T}\right) - 1\right]^2}$$

C_V bero-ahalmena $\frac{T}{\theta_E}$ -ren funtzioan irudikatuz gero, adierazpenaren forma

orokorra esperimentuaren emaitzarekin bat dator. $T \gg \theta_E$ denan, $e^{\frac{\theta_E}{T}} \approx 1 + \frac{\theta_E}{T} \approx 1$ beteko da eta $C_V = 3Nk_B$ lortuko dugu, Dulong/Petit balioa, alegia.

T tenperatura oso balio baxuetarantz doanean, C_V delakoak balio esperimentalak baino arinago gutxitzen da. Beraz, nahiz eta mekanika kuantikoaren lehendabiziko lorpenetariko bat izan, Einstein teoria ez da guztiz egokia.

9.4 DEBYE TEORIA

9.2 atalean, N osziladore linealez osotutako multzoa aztertu dugu eta 9.3 atalean, berriz, lortutako ideiak hiru dimentsioko kasurako hedatu ditugu, Einstein teoria erabiliz. Horretan, N atomoz osotutako kristala $3N$ osziladore linealtzat hartu dugu. Debye-ren arabera ν_m balio jakinerainoko maiztasun naturalen espektro jarraia zuten osziladore mihiztatuak ziren atomoak. Hau ez da Einstein teoria sinpleak onartu zuena, zeinean atomo guztiek ν maiztasun berberaz oszilatzen zuten. Lehengoaz gain, kristala solido elastiko jarraitzat kontsideratuz, ereduko atomoen maiztasun naturalak posibleak diren uhin geldikorrei dagozkien maiztasunen berdinak izango zirela onartu zuen Debye-k.

Ikusia dugu jadanik, tenperatura konstanteko gordegailuan dagoen erradiazioa elektromagnetikoa zenbait energiatako fotoiez osotutako multzotzat har

dezakegula (ikus 8.5 sekzioa). Modu berean, ingurune solidoan dauden uhin elastikoen (soinuaren) energia *fono*i eran kuantizaturik dagoela kontsidera dezakegu. ν maiztasuneko fonoiaren energia $h\nu$ baliokoa da. Energia-egoera bakoitzeko fonoi-kopurua ez dago murrizturik, eta beraz, fonoi-en multzoa, bosoi-en gastzat har dezakegu. ν -tik $(\nu + d\nu)$ -rako maiztasun-tartean dagoen fonoi-kopurua $N(\nu)d\nu$ bada, (8.5a) ekuaziotik abiatuz hauxe dugu:

$$N(\nu)d\nu = \frac{g(\nu)d\nu}{\frac{h\nu}{e^{k_B T}} - 1} \quad (9.3)$$

zeinean $\alpha = 0$ egin dugun (hots, $A = 1$), fotoien kasuan egin den moduan (ikus 8.5 sekzioa), eta zeinean $g(\nu)d\nu$ delakoak, ν -tik $(\nu + d\nu)$ -rako maiztasun-tarteko fonoiei dagozkien bibrazio-modo normalen kopurua den.

Ondoren, $g(\nu)d\nu$ delakoa kalkulatzeko modua aztertuko dugu. Debye-k egindakoari jarraituz, solidoaren eredua egitura atomikorik gabeko ingurune elastiko isotropo homogenioa da. Ingurune honetan hedatuko diren uhin elastikoak dira bibrazioak. Hiru dira parte hartuko duten uhinak: bata luzetarakoa eta beste biak zeharkakoak hirurak norabide berean hedatuko dira. V bolumena duen solidoan dimentsio *bakar*rean zehar higituko diren uhin elastikoei dagozkien ν -tik $(\nu + d\nu)$ -rako tartean posibleak diren bibrazio-modoen kopuruari dagokion adierazpena ondokoa da:

$$g(\nu)d\nu = V \frac{4\pi\nu^2 d\nu}{c^3}$$

non c uhinaren abiadura den. Hori, (8.14) emaitzaren antzekoa da, baina kasu honetan parte hartu duen norabide *bakarra* 2 faktoreaz zatitu dugu. Beraz, *hiru* motatako uhinak kontsideratutakoan, hauxe dugu:

$$g(\nu)d\nu = 4\pi V \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_z^3} \right) \nu^2 d\nu \quad (9.4)$$

non c_l luzetarako uhinaren abiadura eta c_z zeharkako uhin bien abiadura diren.

ν_m maiztasun maximoaren balioa honako baldintza honek finkatu du: N atomoz osotutako multzotzat hartu dugun solidoan $3N$ bibrazio-modo independente, hots $3N$ fonoi, daude.

Orduan,

$$3N = \int_0^{v_m} g(v) dv = \frac{4\pi V}{3} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_z^3} \right) v_m^3$$

(9.4) emaitzarekin konbinatuz erraz lor dezakegu ondokoa:

$$g(v)dv = \frac{9Nv^2 dv}{v_m^3} \quad (9.5)$$

(9.3) ekuazioan ordezkatzuz, hauxe lortuko dugu:

$$N(v)dv = \begin{cases} \frac{9N}{v_m^3} \frac{v^2 dv}{e^{\frac{hv}{k_B T}} - 1} & 0 < v \leq v_m \\ 0 & v < 0 \end{cases}$$

v -tik $v + dv$ -rako tartean dauden fonoiaren kopurua $N(v)dv$ denez, fonoiaren multzoari dagokion energia osoaren balioa ondokoa da:

$$\begin{aligned} U &= \int_0^{v_m} hvN(v)dv \\ &= \frac{9Nh}{v_m^3} \int_0^{v_m} \frac{v^3 dv}{e^{\frac{hv}{k_B T}} - 1} \end{aligned} \quad (9.6)$$

Azpimarra dezagun, aurreko balioak bere barruan multzoari dagokion zero puntuko energia ez duela; dena den, honek ez du ondoriorik, zero puntuko energiak bero-ahalmenaren gaineko eraginik ez baitu.

Diferentzia dezagun U T -rekiko, hau da,

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{9Nh}{v_m^3} \frac{1}{k_B T^2} \int_0^{v_m} \frac{v^4 e^{\frac{hv}{k_B T}}}{\left[e^{\frac{hv}{k_B T}} - 1 \right]^2} dv$$

$x = \frac{h\nu}{k_B T}$ eta $x_m = \frac{h\nu_m}{k_B T} = \frac{\theta_D}{T}$ egingo dugu, θ_D Debye tenperatura karakteristikoa izanik. Aldagai-aldaketa honen ondorioz integralen limitea ν_m -tik $x_m = \frac{\theta_D}{T}$ -ra aldtuko da. Hauxe lortuko dugu:

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (9.7)$$

$\frac{\theta_D}{T} \ll 1$ betetzen denean, tenperatura altuetan beraz, $x \ll 1$ eta $e^x \approx 1 + x \approx 1$ beteko dira. Orduan, (9.7) ekuaziotik abiatuz, hauxe dugu

$$\begin{aligned} C_V &\approx 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} x^2 dx \\ &= 3Nk_B \end{aligned} \quad (9.8)$$

Dulong/Petit legearekin bat datorrena.

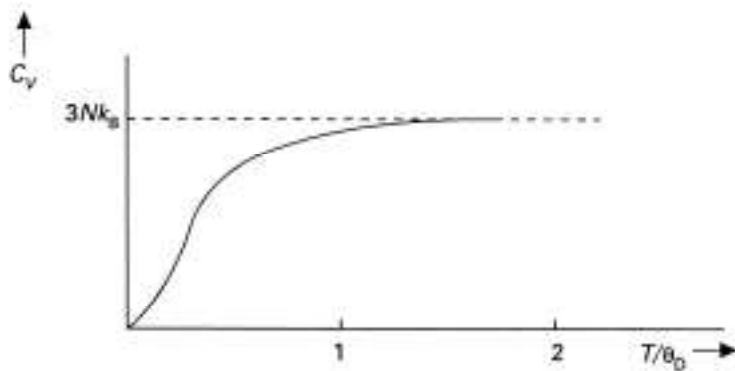
Tenperatura oso baxuetarako, $\frac{\theta_D}{T}$ handia denean, (9.7) ekuazioko goi-limiteari infiniturantz joatea utziko diogu. Kasu honetan, beraz, hauxe dugu:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15}$$

Hortaz, (9.7)tik abiatuz,

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (9.7)$$

Ekuazio honen baliagarritasuna $\frac{\theta_D}{10}$ balioen ingurunetik beherako tenperaturen balioetarako dago, non balio horrek substantzia gehienek kasuan 20 K-eko goi-limitea adieraziko duen. Gainera, ekuazioak behe-tenperaturako bero-ahalmenak tenperaturarekiko T^3 motako (Debye-ren T^3 legea) menpekotasuna duela adierazi du.



9.3 Irudia. Solidoaren bero-ahalmena, Debye teoriaren arabera.

(9.8) eta (9.9) emaitzak esperimentuarekin bat datoz. Ikus daitekeenez, Debye teoriak $C_V = 3Nk_B$ balioa aurrean du, hots balio klasikoa. C_V delakoaren $\frac{T}{\theta_D}$

koefizienteak duen menpekotasuna adierazi da 9.3 irudian. Kurba hori solido monoatomiko guztiei dagokie, nahiz eta bakoitzari dagokion θ_D -ren balio desberdina den. Solido batzuei dagokien θ_D tenperatura karakteristikoaren balioak 9.1 Taulan laburbilduta daude.

9.1 Taula

Substantzia	θ_D (K)
Beruna	88
Cadmioa	168
Zilarra	215
Cubrea	315
Altzairua	398
Burdina	453

9.3 irudiari begiratuz, hauxe ikus dezakegu: $\frac{T}{\theta_D}$ unitatea baino handiagoa denean, C_V delakoa $3Nk_B$ limite klasikotik oso gertu dago. $\frac{T}{\theta_D}$, unitatea baino baxuagoa denean, efektu kuantikoak hasten dira parte hartzen C_V delakoa jaitsez doan neurrian, zeroraino heldu arte.

10

Likidoak

10.1 SARRERA

Gasen eta solidoen Mekanika Estatistikoa aspaldi finkatu zen, baina likidoen kasuan, aurrekoen aldean, orain dela gutxi ikusi da antzerako garapena.

XVII. eta XVIII. mendeetan zehar, likidoa ingurune jarraitzat hartua izan zen. Garai horietan, Newton-ek, Bernoulli-k eta beste zenbaitzuek hidrodinamikaren oinarriak ezarri zituzten, eta euren lan gehienek gaur egun oraindik ere baliagarritasuna dute. XIX. mendearen hasieran, materiaren teoria molekularra garatu egin zen, eta honek ondoko galderari erantzuna eman nahia ekarri zuen: zein da molekula indibidualen propietateen eta materiaren bolumen-propietateen arteko erlazioa ? Materiaren dentsitatea finitua dela eta, molekulak elkar alderatuko dute euren arteko distantzia oso txikia denean. Bestetik, solidoen kohesioaren ondorioz, distantzia handietan dauden molekulak elkar erakarriko dute. Gainera, 1850.ean Berthelot-ek esperimentalki frogatu zuenaren arabera, likidoak gutxienez hamar atmosferako gainazal-tentsioa paira zezaketen, eta beraz, egoera likidoan oso urrun dauden molekulen artean erakarpen-indarrak ager daitezke. 1873.an van der Waals-ek, berak asmatutako egoera-ekuazioa erabiliz, molekulen arteko elkarrekintzen bidez egoera likidoa eta eremu kritikoa

azaltzea posiblea zela frogatu zuen. Gainera, bere ideiak oraindik erabilgarriak dira. Van der Waals lerro isotermikoa, tenperatura batetik behera, presio negatiboko eremuan sartzen da, zeinaren arabera likidoaren gainean tentsioa dagoen. Beroni buruz irakurleak sakondu nahi badu, Trevena-k idatzitako *Cavitation and Tension in Fluids* liburua irakur dezake.

XIX. mendean eraiki zen gasen teoria zinetikoak, eta antza denez, gasen propietate guztiak kualitatiboki ondoriozta ditzake. Mekanika estatistikoaren teoria orokorra Boltzmann-ek eta Gibbs-ek asmatu zuten XIX. mendean. Bestalde, XX. mendeko teoria kuantikoaren etorrerak ez zuen eragin handirik izan likidoen buruzko teorian, bai ordea, solidoen teoriaren gainean (ikus 9.4 atala).

1920.ko hamarkadan Bragg-ek, X izpien bidez, solidoen egitura lortzea posiblea zela frogatu zuen. Horren ondorioz azaldu zen, beraz, solido amorfoetarako eta ondoren likidoetarako bidea, eta haxe da Kirkwood-ek 1935.ean bere lan aintzindaria aurkeztean egin zuena; bidea jorratzeko erabili beharreko kantitate egokia 10.2 atalean definituko dugun $g(r)$ banaketa-funtzioa da. Kirkwood-ek frogatu egin zuen $\phi(r)$ funtzioa eta $g(r)$ banaketa-funtzioa ekuazio integralaren bidez lot daitezkeela. Hurrengo urrats handia 1957.an gertatu zen, ekuazio integralaren hurbilketaren egiaztapena Monte Carlo eta dinamika molekularren teoriak konputagailu handietan aplikatuz egin zenean. Percus-ek eta Yevick-ek 1958an beste bultzada bat eman zioten teoriari ekuazio integral berri bat asmatuz. Gehiago sakondu nahi izanez gero, Temperly-k idatzitako *Liquids and their Properties* (1968) liburuko 1 kapitulua edo Trevena-k idatzitakoaren 1 kapitulua ere, *Physics of Simple Fluids* (1978), irakur daitezke.

Kapitulu honetan likidoen azterketarako erabilitako zenbait saiakuntza laburbilduko ditugu. Gasaren eta solidoaren hurbilketak abiapuntutzat hartuz banaketa-funtzio erradiala definituko dugu. Ondoren, likidoetako molekulen arteko elkarrekintzei buruzko eztabaida dator. Ideia hauen garapenerako, alde batetik (a) gas dentsoa edo Mayers-en teorian oinarritutako likidoa, eta bestetik (b) banaketa-funtzio erradialen eta ekuazio integralen erabilerak hartuko ditugu kontutan. Azkenik, bukatzeko, Monte Carlo eta dinamika molekularren metodoak aipatuko ditugu.

10.2 FASE LIKIDORAKO HURBILKETAK

Grosso modo bi izan dira likidoen azterketarako erabili diren hurbilketak. Horietariko batean, likidoa oso dentsoa den gastzat edo gas inperfektutzat hartu da; bestearen arabera, berriz, likidoa solido desordenatua da.

(a) Gasaren eredua

Espero genezakeenez moduan, gasaren eta likidoaren arteko antzekotasunak nabarmenagoak dira puntu kritikoaren inguruan. Jadanik ikusi dugu N molekula puntualak osotutako gas idealari dagokion $PV = Nk_B T$ egoera-ekuazioa; beronen oinarria molekulen arteko elkarrekintza-indarrik eza da, eta ondorioz elkarren arteko energia potentzialik ez dago (ikus 10.3 atala). Kasu honetan gasaren U barne-energia osoa molekulen energia zinetikoen batura baino ez da, eta 6.6 atalean ikusi genuenez emaitza hau da: $U = \frac{3}{2} Nk_B T$. Demagun orain, aipatutako gas ideal honen orde, gas erreala dugula. Gasaren dentsitatea baxua bada, bere molekulak edozein aldiunetan aldendurik egongo direlarik, molekulen artean elkarrekintza eraginkorrik ez dagoela onar dazakegu; eta beraz, dentsitate baxuetan gas errealak $PV = Nk_B T$ ekuazioa betetzea espero dugu, eta izatez, horrela da. Baina, dentsitate altuetan, aldiz, gure gas errealeko molekulak elkarretik oso gertu egongo dira, eta orain ezin izango ditugu molekulen arteko elkarrekintzak arbuatu.

Zer esan dezakegu bi molekula erreal horien arteko elkarrekintzari buruz? Likidoetako eta solidoetako molekulak batera mantentzen dituzten indar bateratzailearen existentziak, molekulen arteko indarrak erakartzaileak direla pentsatzera garamatza. Gainera, solidoa edo likidoa konprimatzea oso zaila da, eta beraz, hau ondoriozta dezakegu: bi molekularen arteko distantzia, distantzia jakin bat baino txikiagoa bada, molekulen arteko indarra oso alderatzaile izango da. Ondorioz, bi molekula errealean kasuan, alderaketak kontutan hartuko ditugu elkarretik oso gertu daudenean, eta erakarpenak, berriz, elkarretik urrun daudenean.

Hau egiteko modua van der Waals-ek proposatu zuen 1873an. Gasaren mol bati dagokion $PV = RT$ ekuazioa aldatu egin zuen, ondoko era honetan idatzi zuelarik:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (10.1)$$

Van der Waals-en ereduan bi molekularen arteko alderaketa hartzen da kontutan, molekulak masa puntualak direla kontsideratu beharrean, σ diametroko esferatxo zurrnak direla onartuz. Bi esferatxoaren arteko distantzia minimoa, beraz, σ da. Distantzia honetan oso altua den edo infinitua den alderaketa gertatuko da. Molekulen tamaina finitua dela eta, molekulak hedatzeko eskura duten bolumena ez da V izango, molekula puntualen kasuan den moduan, zerbait gutxiago izango dute aukeran; demagun $(V - b)$ dela. Egia

esan, b -ren balioa gasaren N molekulen bolumenaren laukoitza da; hots, $b = \frac{2}{3} N \pi \sigma^3$.

Azter ditzagun orain erakarpenak. Bi molekularen arteko distantzia σ balioa baino handiagoa denean, molekulen arteko indarra erakarlea da; r -ren balioa bost aldiz diametroaren balioa denean, edo batzuetan distantzia txikiagoetan ere, erakarpen hau ia nulua da. Van der Waals-en arabera erakarpen hauek guztiak, gainerako $P' \propto \frac{1}{V^2}$ barne-presio horren baliokideak zirela esan zuen, zeinak molekulak bateratzen zituen. P' barne-presioaren balioa gasaren masa konstantearen kasuan lortu zuen. Aldaketa hauek kontutan hartuz, gasaren ekuazioak (10.1) ekuazioaren itxura izango du.

"Gas perfektuak duen jokaerarekiko desbidaketak" deskribatzeko beste modu bat, birial egoera-ekuazioa idaztea da; hots,

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B'}{V} + \frac{C'}{V^2} + \frac{D'}{V^3} + \dots \quad (10.2)$$

non $B', C', \dots$ koefizienteek, esku artean dugun gas inperfektuak gas perfektuaren jokaerarekiko dituen desbidazioak neurtuko dituzten. Birial ekuazioa 10.6 atalean aztertuko da sakonago.

(a) Solidoaren eredua

Likidoaren eta gasaren arteko antzekotasuna puntu kritikoaren inguruan nabarmenagoa den modu berean, solidoaren eta likidoaren arteko antzekotasuna puntu hirukoitzaren (likidotze-puntuan) inguruan izango da nabarmenagoa.

Zero absolutuan dagoen solido kristalinoan, atomoak edo molekulak ia geldirik (geldiunean) daude sareko puntuetan. Sareko puntu hauek irudi geometriko erregularra osotuko dute, eta konfigurazio erregularra, edo ordena, solidoan barrena mantenduko da: solidoak goi-irispenerako ordena duela esan ohi da. Barneko edozein molekula erreferentzia gisa hartuta, beste edozeinen kokapenak, nahiz eta lehenegoarekiko oso urrun egon, erreferentziarako molekularen kokapenarekiko koerlazioa izango du. Molekula bakoitzak z auzokide hurbilenen kopurua izango du; z -ri sarearen koordinazio-zenbakia deritzogu. Solidoa zero absolututik gora berotuz gero, molekulak geroz eta bibrazio handiagoak pairatuko dituzte tenperaturak gora egiten duen neurrian. Hala ere, bibrazioak, ondo definiturik dauden aurreko kokapenen inguruan gertatuko dira, eta beraz goi-irispenerako ordena mantendu egingo da.

Kontsidera dezagun orain, zer gertatuko den tenperatura handiagoa jasotakoan. Lehia egongo da molekulak ordenatzeko joera duten

elkarrenkintza–indarren eta desordenarako joera duen molekulen higidura termikoaren artean. Solidoa likidotzen denean, hasierako goi–irispeneko ordena deuseztatu egingo da, baina tokiko edo behe–irispeneko ordena neurri handian mantendu egingo da. Honen bidez hauxe esan nahi dugu: likidoan dagoen eta geuk finkatu dugun molekula zentral baten inguruko konfigurazio molekularra ia erregularra da, baina $30 \text{ \AA} = 3 \text{ nm}$ -ra aldendutakoan, molekulen kokapenak ez dute erreferentziarako molekularen kokepenarekiko erlazio geometrikorik izango. Beste modu batean esateko, finkaturiko edozein molekularen inguruan behe–irispeneko ordena dago, baina likidoan barrena goi–irispeneko ordenarik ez dago.

Tokiko ordena $g(r)$ banaketa erradialeko funtzioaren bidez deskribatu da. Likido sinplea aztertuko dugu, argona esaterako, zeinaren atomoak edo molekulak esferikoki simetrikoak diren. Molekula bakoitza σ diametrokoa dela onartuko dugu, eta gainera, molekula biren arteko elkarrekintzak, euren zentruen arteko distantziarekiko menpekotasuna izango du soilik.

Har dezagun O zentrua duen molekula eta kontsidera dezagun O puntuan dagoen behatzaileak ikusiko duena. O puntutik r distantziara dagoen bolumen–unitateko molekula–kopurua $\rho(r)$ -ren bidez adieraziko dugu; hots, dentsitate–zenbakiaren bidez. O puntutik lerro zuzenean barrena aldenduz goazen neurrian, $\rho(r)$ funtzioa r -rekiko aldatuz joango da, eta ordenaren izaeraren arabera, $\rho(r)$ -ren balioa, batzuetan ρ_0 batezbesteko dentsitate–zenbakia baino altuagoa, eta beste batzuetan baxuagoa izango da. Aipatutako batezbesteko balio honen definizio honako hau da:

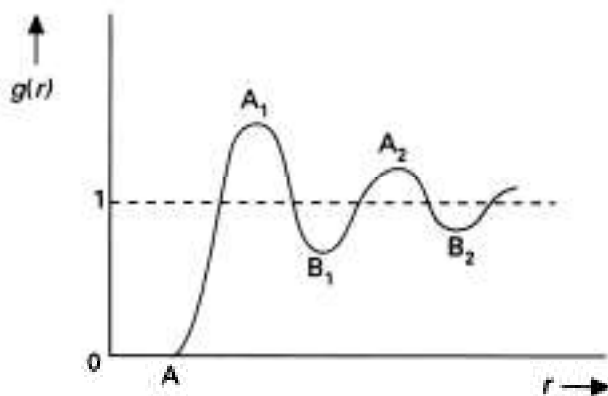
$$\rho_0 = \frac{\text{likidoan dauden molekula guztien kopurua}}{\text{likidoaren bolumena}}$$

Beste modu batean esateko, $g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}$ zatidura unitatearen berdina, unitatea bainoa handiagoa edo baino txikiagoa izan daiteke. $g(r)$ funtzioa, banaketa erradialeko funtzioa da, bere adierazpide grafikoa 10.1 irudian ageri delarik.

A puntuan, OA distantzia molekularen diametroaren berdina den distantzian, aipatutako kurba zerotik abiatuko da. Hau honela dela erraz ikus daiteke. r -ren balio handietarako $\rho(r)$ -ren balioek ρ_0 -ra joko dute; hau da, $g(r)$ unitaterantz doa. Zenbait diametroko distantzietan, berriz, $g(r)$ delakoa unitatetik aldendu egingo da, eta aldentze–maila O puntuaren inguruko ordenaren neurria izango da. A₁ lehenengo maximoa auzokide hurbilenen geruzarik barneratuenari dagokio, A₂, aldiz, bigarrenari, eta abar. B₁, B₂ minimoak aipatutako guneen arteko hutsunei

dagozkie. Esaterako, 84 K-etan dagoen argon likidoaren kasuan, lehenengo eta bigarren maximoen r -ren balioak 4.0 Å eta 7.0 Å dira, hurrenez hurren.

Ondoko hau azpimarratu behar da : $g(r)$ eta $\rho(r)$ funtzioak, r -ren edozein baliotarako, denboran zehar kalkulaturako batezbesteko balioak dira; balio hauekiko fluktuazio estatistiko handiak ageriko dira molekulen higidura termikoari esker. Funtzio hauek, likidoetan X izpien eta neutroien bidezko experimentuak eginez lortu ahal izan dira. Areago, 10.7 atalean ikusiko dugunez, barne-energiaren antzeko kantitateak edo egoera-ekuazioa bera ere $\rho(r)$ funtzioa erabiliz kalkula daiteke.



10.1 Irudia. Likido sinple baten behe-irispenerako ordena adierazten duen banaketa erradialeko funtzioa.

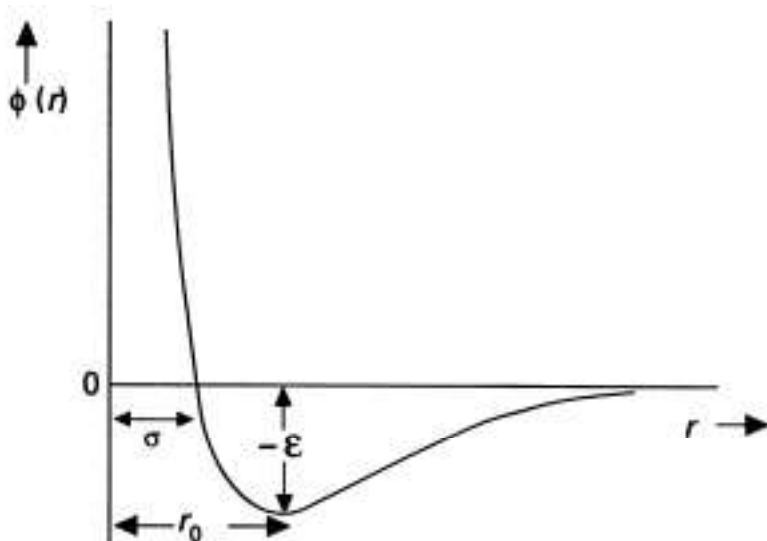
10.3 LIKIDOEN MOLEKULEN ARTEKO ELKARRENTZEN IZAERA OROKORRA

Demagun, esku artean dugun sistema N molekula esferiko identikoz osotutako likido sinplea dela. Lehenik, har ditzagun bi molekula soilik, i eta j etiketak erabiliz bereiztuko ditugunak, eta beste guztiak ahaztu egingo ditugu. Molekulen zentruen arteko distantzia r da. 10.2 irudian ikus daiteke molekula bien arteko $\phi(r)$ energia potentzialaren r -rekiko adierazpide grafikoa.

$r = \sigma$ denean, $\phi(r)$ funtzioaren balioa nulua da. σ ikurraz, molekula bakoitzaren diametro eraginkorra adieraziko dugu. Edozein aldiunetan, molekulen arteko indarraren adierazpena ondoko hau da:

$$F = -\frac{d\phi}{dr}$$

$r < \sigma$ denean, kurba ia bertikala da, molekulen arteko alderaketa oso altua edo infinitua baita. r distantzia σ baino handiagoa idenean, $\phi(r)$ funtzioak $-\varepsilon$ balioko minimora joko du $r = r_0$ puntuan, eta gainera hortxe bertan alderaketatik erakarpenera aldatuko da. $r > r_0$ denean, (ϕ, r) kurbak r ardatzerantz joko du azkar, zenbait diametro molekularretako distantzian, hain zuzen ere.



10.2 Irudia. $\phi(r)$ funtzioaren adierazpide grafikoa.

Kontsidera dezagun orain, likido osoa. Molekulak 1-etik N -raino etiketatuko ditugu. ij molekula-bikote desberdinen kopurua $NC_2 = \frac{N(N-1)}{2}$ da. r_{ij} distantziaz aldendurik dauden i eta j molekulen arteko energia potentziala $\phi(r_{ij})$ bada, eta elkarrekintzak bikoteka soilik gertatuko direla onartzen badugu, orduan, multzoari dagokion Φ energia potentziala ondokoa da:

$$\Phi = \sum_{i>j} \phi(r_{ij})$$

$\sum_{i>j}$ batukariaren arabera, $\phi(r_{ij})$ batugaiak ez dira bi aldiz batuko, eta (10.3) adierazpenak $\frac{N(N-1)}{2}$ batugai izango ditu.

Deskribapen orokorragoa nahi izanez gero, ikus bedi *Liquids and their Properties* (1978) Temperley and Trevena.

10.4 "ESFERATXO ZURRUNA" ETA BESTE ZENBAIT FUNTZIO SIPLE

Likidoei buruzko lanetan erabilitako $\phi(r)$ funtzioaren hiru forma sinple aipatuko ditugu.

Lehenengoan, molekula σ diametroko eta erakarpenik gabeko esferatxo zurruna dela onartu da. Beraz, "esfera zurrunaren" energia potentziala hauxe da: $\phi(r) = \infty, r < \sigma$, eta $\phi(r) = 0, r > \sigma$. Bigarrenean, errealagoa den hurbilketa erabiliz, molekulak erakarpen-indar ahulak pairatuko dituzten σ diametroko esferatxo zurrunak direla onartu da. Kasu honetan, beraz, $\phi(r) = \infty, r < \sigma$ eta $\phi(r) = -\frac{A}{r^6}, r > \sigma$ izango dugu. Azkenik, hirugarren funtzioa "potentzial-kutxa" da; hots,

$$\phi(r) = \infty, \quad r < \sigma$$

$$\phi(r) = -\varepsilon, \quad \sigma < r < \sigma_1$$

$$\phi(r) = 0, \quad r > \sigma_1$$

non σ_1 distantzia σ baino handiagoa den, eta ε delakoak energia bat adierazten du. Normalean, $\frac{\sigma_1}{\sigma}$ -ren balioa 1.5 dela jotzen da.

10.5 GAS EDO LIKIDO IMPERFEKTUARI DAGOKION PARTIZIO-FUNTZIOA

6.6 atalean ikusi dugunez, N molekulaz osotutako gas idealari dagokion partizio-funtzioa ondokoa da:

$$Z_W = \frac{Z^N}{N!} \quad (10.4)$$

non $Z = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$ molekula bakarrari dagokion partizio-funtzioa den.

Emaitza hau lortzeko, molekulen energia zinetiko translazionala soilik hartu da kontutan, eta gainera, molekulen artean elkarrekintzarik ez dagoela onartu da.

Demagun, orain, esku artean dugun multzoa N partikula identikoz osotutako gas inperfektua (dentsoa) edo likidoa dela. Molekulen energia translazionalaz gain, molekulen arteko elkarrekintzak kontutan hartu behar dira. Elkarrekintza bikoteka gertatuko dela onartzen badugu, energia potentzial osoa (10.3) adierazpenak emango digu:

$$\Phi = \sum_{i>j} \phi(r_{ij})$$

Multzo osoari dagokion partizio-funtzioaren adierazpena ondokoa dela frog

$$Z'_W = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}N} \int \dots \int \exp\left(-\frac{\Phi}{k_B T}\right) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N \quad (10.5)$$

non integrala $d\tau_i = dx_i dy_i dz_i$ bolumenean egingo den, i -ren balioa 1-etik N -raino aldatuko delarik; hau da, V bolumenean dauden molekulen kokapen guztietarako aldatuko da.

(10.5) adierazpena ondoko eran idatz dezakegu:

$$Z'_W = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}N} \frac{Q_N}{N!}$$

non hauxe egin dugun:

$$Q_N = \int \dots \int \exp\left(-\frac{\Phi}{k_B T}\right) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N \quad (10.6)$$

Q_N -ri integral konfiguracionala deritzogu eta V bolumeneko gordegailuan dauden N molekulen posibleak diren kokapen guztietarako Φ funtzio intermolekularren integrapenarekin loturik dagoen Boltzmann faktorea baino ez da. Gakoa Q_N -ren lorpenean datza; berau hurrengo atalean ikusiko dugularik. Q_N lortutakoan dela, Z'_W ere lortuko da eta beraz, propietate termodinamikoak ondorioztatu egin daitezke.

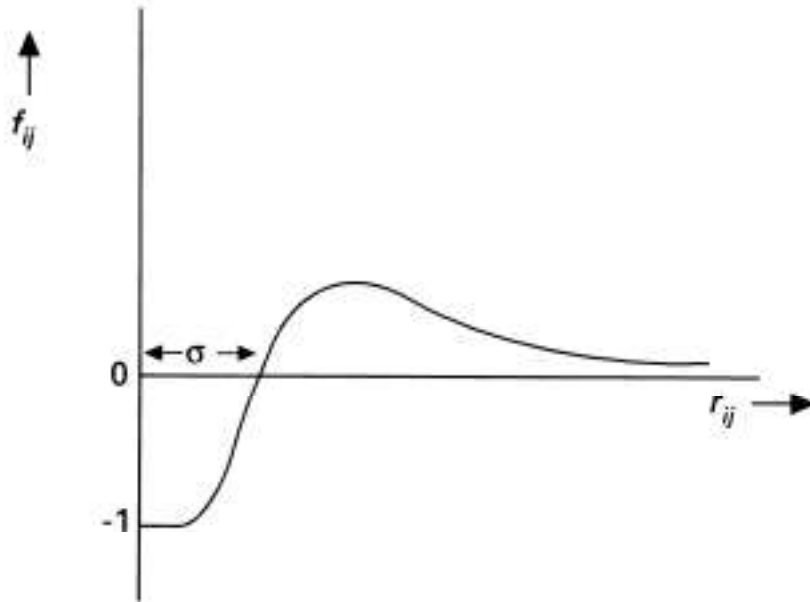
10.6 MAYERS-EN BIRIAL GARAPENA

Irakurlea molekulen arteko $\phi(r_{ij})$ edo ϕ_{ij} funtzioen eta gas inperfektuen propietateen arteko loturari buruzko Mayers-en lanean murgildu nahi izango balitz, Mayer-ek berak idatzitako *Statistical Mechanics* (1977) liburua edo goi-mailako beste edozein liburu irakurri beharko luke. Metodoa, egoera likid

Q_N lortzeko asmotan, lehenengo Mayers-en $f(r_{ij})$ funtzioa edo f_{ij} funtzioa definitu beharra dago, era honetan, hain zuzen ere:

$$\exp\left(-\frac{\phi_{ij}}{k_B T}\right) = 1 + f_{ij} \quad (10.7)$$

10.2 irudiak ϕ_{ij} funtzioak r_{ij} -rekiko duen menpekotasuna adierazi du, 10.3 irudiak, aldiz, f_{ij} funtzioarena adierazi duelarik.



10.3 Irudia.

f_{ij} funtzioaren r_{ij} distantziarekiko menpekotasuna.

Esku artean dugun azterketa honetan benetako garrantzia duena hauxe da: f_{ij} funtzioa, r_{ij} distantzia σ -rekiko alderatuz handia denean nulua dela. Beste modu batean esateko, f_{ij} funtzioa nulua da molekulak elkarretik oso gertu ez badaude.

Adieraz dezagun (10.6) ekuazioko integragaia f funtzioak erabiliz:

$$\exp\left(-\frac{\Phi}{k_B T}\right) = \exp\left(-\sum_{i>j} \frac{\phi_{ij}}{k_B T}\right) = \prod_{i>j} (1 + f_{ij}) \quad (10.8)$$

eta hortaz, berau erabiliz hauxe lortuko dugu:

$$Q_N = \int \dots \int \prod_{i>j} (1 + f_{ij}) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N \quad (10.9)$$

Azken berdintza horretako eskuineko aldeko integrala beste modu honetan idatz dezakegu:

$$\text{Integrakizuna} = 1 + \sum_{i>j} f_{ij} + f_{12}f_{23} + \dots \quad (10.10)$$

Azken hori molekulei dagozkien kokapen guztietarako integratu behar da. Lehenengo atalaren integrazioak ondoko hau emango digu,

$$\int_{(N)} d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N = V^N$$

gas perfektuaren kasuan lortu behar duguna. Ikus (10.4) atala.

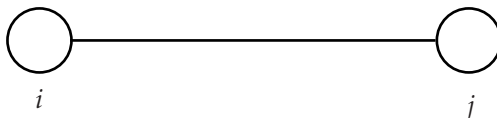
Kontsidera dezagun orain bigarren atala, $\sum_{i>j} f_{ij}$ delakoa hain zuzen. $f_{12} f$

funtzioak integratu ondoren honako hau lortuko digu:

$$\iint f_{12} d\tau_1 d\tau_2 \int_{(N-2)} d\tau_3 \dots d\tau_N = V^{N-2} \iint f_{12} d\tau_1 d\tau_2 \quad (10.11)$$

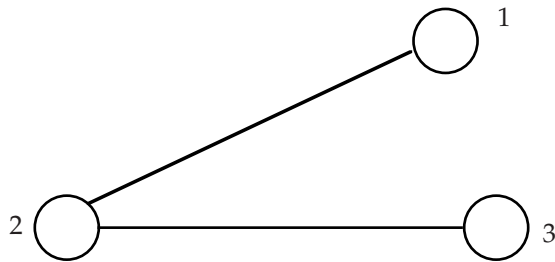
Antzeko emaitza izango dugu batukarian dagoen edozein f_{ij} batugairen kasuan, eta f_{ij} funtzioa edozein molekula-bikoteren kasuan berdina denez, (10.11) motako

$\frac{N(N-1)}{2}$ atalen balioak berdinak dira. Horietariko bakoitza i eta j molekulak lotzen dituen f faktorearen adierazlea da, eta beraz, hauxe izango dugu:



zeina bi molekulaz osotutako taldea edo "cluster"-a dela esango dugun.

Modu berean (10.10) adierazpeneko hurrengo $f_{12}f_{23}$ motako atalek f_{12} eta f_{23} faktoreen bidez loturik dauden hiru molekulaz osotutako taldeak adieraziko dituzte.



Beraz, ikus daitekeenez, (10.10) adierazpeneko atalak, gas perfektuak duen portaerarekiko desbidaketen adierazleak dira. f_{ij} funtzioak i eta j partikulak elkarretik oso gertu daudenean soilik balio ez-nulua duenez, elkarretik oso gertu dauden 2, 3, 4, ..., l partikulaz osotutako clusterrak aztertuko ditugu. (10.9) ekuazioak erakutsi duen moduan aipatutako clusterrek ff aktoreen arteko biderkadurak emango dituzte Q_N -an. (10.9) garapeneko $b_2, b_3, b_4, \dots, b_l$ goi-ordenako atalek ondoko itxura hau dute,

$$b_2 = \frac{1}{2! V} \iint f_{12} d\tau_1 d\tau_2$$

Espero daitekeen moduan, zenbat eta dentsitatea handiagoa izan, goi-ordenako atalek gero eta garrantzi handiagoa dute egoera-ekuazioa finkatzeko unean. Argumentua matematikoki zehatz-mehatz gara daiteke, horren ondorioz hanako hau lor daitekeelarik,

$$\frac{P}{k_B T} = \sum_l b_l Z^l \quad (10.12)$$

non Z aldagai laguntzaileak haxe beteko duen,

$$\frac{N}{V} = \sum_l l b_l Z^l \quad (10.13)$$

b_1 -en balioa unitatea da. Dentsitate baxuetan, goiko (10.12) eta (10.13) segidetako lehenengo atalak baino ez du garrantzirik, eta biek gas ideala emango dute. Zerbait altuagoak diren dentsitateen kasuan 2, 3, 4 etab. molekulen arteko elkarrekintzek dakartzaten zuzenketak gas idealarekiko agertuz joango dira. (10.12) eta (10.13) garapenen artean Z aldagai desagertaraziz gero, birial garapena lor daiteke; hots,

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{N}{V} + B \left[\frac{N}{V} \right]^2 + C \left[\frac{N}{V} \right]^3 + D \left[\frac{N}{V} \right]^4 + \dots \quad (10.14)$$

zeina presioaren garapena den, $\frac{N}{V}$ -ren gero eta berredura handiagoko atalak erabiliz. Bere baliagarritasuna (10.12) eta (10.13) segiden konbergentziaren arabera da. Hau egia da elkarrekintza-funtzio askoren kasuan, dentsitateak nahiko bazuak direnean. Beraz, nahiko baxuak diren dentsitateetan, gas errealek gas perfektuekiko adieraziko dituzten aldeak erabiliz lor daitezke. Mayers-en teoria kontutan hartuz, aipatutako garapeneko bigarren koefizientearen eta Mayers-en f funtzioaren arteko lotura ondoko hau dela frogatu daiteke,

$$B = -2\pi N \int_0^{\infty} r^2 f(r) dr \quad (10.15)$$

eta modu berean, goi-ordenako C , D , ... koefizienteak ere f funtzioen arteko biderkaduren anizkoitzen bidez adieraz daitezke.

Bostgarren koefizientetik gorakoak arbuia dituen birial garapena erabiliz, dentsitate kritikotik beherako gasen propietateen zentzuzko balioak lor daitezke. Neurri batean, Mayers-en metodoa kondentsazio-prozesua azaltzeko ere gai da. Likidoen dentsitateen balioetarako berriz, birial garapena ez da konbergentea, eta beraz, ezin du zentzuzko emaitzarik eman.

10.7 BANAKETA ERRADIALEKO FUNTZIOAREN ERABILERA

Esku artean dugun N partikulaz osotutako likidoaren barne-energia edo egoera-ekuazioa $g(r)$ banaketa erradiala funtzioaren menpean dagoela ondorioztatu daiteke, edo berdina dena, $\rho(r)$ dentsitate-zenbakiaren funtzioan (ikus 10.2b ekuazioa).

Lehenik, has gaitezen U barne-energiarekin. Erreferentzia modura i molekula kontsideratuko dugu, zeinean jatorria jarriko dugun, eta hori abiapuntutzat dugula, r eta $r + dr$ erradioen arteko geruza esferikoan dauden beste molekula guztietarako energia potentziala aztertuko dugu. Geruza horretan dagoen batezbesteko molekula-kopurua $\rho(r)4\pi r^2 dr$ da. Beraz, honen arabera, energia potentzial osoaren balio ondoko adierazpenak emango digu,

$$\int_0^{\infty} \phi(r) \rho(r) 4\pi r^2 dr$$

r guztietarako integratu behar baitugu. Goi-limitea infinituaz ordezkatzeko, $\phi(r)$ funtzioa r handituz doan heinean, zerorantz oso arin baitoa.

Likidoaren energia potentzial osoa lortzeko, aurreko prozedura berbera errepikatu behar dugu, baina kasu honetan emaitza 2 faktoreaz zatituko dugu, molekula-bikoteak bi aldiz ez zenbatzearen. Azkenik, U barne-energia osoa lortzeko asmotan, $\frac{3}{2} Nk_B T$ energia zinetikoa kontutan hartu behar dugu.

Ondorioz, hauxe izango dugu:

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T + \frac{1}{2} N \int_0^{\infty} \phi(r) \rho(r) 4\pi r^2 dr \quad (10.16)$$

Egoera-ekuazioa ondorioztatu nahi badugu antzeko argudioa erabiliko dugu. Indar zentralen bidezko elkarrenkintza duten molekuletarako Clausius birial garapenak emango digu; aipatu egoera-ekuazioa; hots,

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{3} \overline{\sum_{\text{bikoteak}} F(r_{ij}) r_{ij}} \quad (10.17)$$

Honen arabera, i eta j molekulen arteko $F(r_{ij})$ indar zentrala bi molekula horiek banatu dituen r_{ij} distantziaz biderkatu beharra dago; likidoko biderkadura guztiak batu ondoren zenbait aldiunetako balioen batezbestekoa lortutakoan (10.17) ekuazioan ordezkatzuko dugularik. (10.17) ekuazioaren ondorioztapena nola egin daitekeen ikusteko, irakurleak Pryde-k idatzitako *The Liquid State* (1966) liburua irakur dezake.

Eskura ditzagun berriro erreferentziako i molekula, eta $r = r_{ij}$ erradioko geruzan dagoen j molekula. 10.3 atalaren arabera hauxe idatz dezakegu:

$$F(r_{ij}) = F(r) = - \frac{d\phi(r)}{dr}$$

Aipatutako geruzan $\rho(r) 4\pi r^2 dr$ molekula daudenez, (10.17) ekuazioko eskuineko aldeko atalerako ekarpena ondokoa izango da,

$$\frac{1}{3} r \left(- \frac{d\phi(r)}{dr} \right) \rho(r) 4\pi r^2 dr$$

Lehenago erabili dugun argudio berbera orain ere erabiliz, aurreko adierazpena integratu eta $\frac{N}{2}$ faktoreaz biderkatuko dugu. Ondorioz, (10.17) ekuazioa era honetan idatziko dugu,

$$PV = Nk_B T - \frac{1}{6} N \int_0^\infty \frac{d\phi(r)}{dr} \rho(r) 4\pi r^3 dr$$

Barne-energiari eta egoera-ekuazioari dagozkien adierazpenak ondorioztatu ondoren, posiblea da, printzipioz, U , P eta orekan dagoen sistemaren beste zenbait propietate termodinamiko lortzea $\phi(r)$ eta $\rho(r)$ funtzioen menpean. Hori egiteko $\rho(r)$ funtzioaren itxura ezaguna onartuko dugu. Dena den, $\rho(r)$ funtzioaren forma lortzeak badu bere zailtasunik; esaterako, difrakzioaren bidezko esperimentuak erabil daitezke, baina horietan neurtutako $\rho(r)$ -ren balioak ezin dira zehaztasun handiz neurtu, eta P presioak $\rho(r)$ funtzioarekiko sentikortasun handia dauka. Beraz, lehen printzipioak erabiliz $\phi(r)$ funtzioa lortzeko saiakerarik egon da. Matematikoki posiblea zela Kirkwood-ek ikusi zuen, eta 1935ean $\phi(r)$ eta $\rho(r)$ ekuazio integralaren bidez lot zitezkeela frogatu zuen. Ekuazio hori ez da inoiz zehazki ebatzi, baina Kirkwood-ek eta bere ikasleek lortu egin zituzten zenbait kasutarako bertsio hurbilduak. Hauxe izan zen likido baten egoera-ekuazioa lortzeko, *a priori* egindako kalkuluak erabili ziren lehen aldia.

Aipatutako lanaren zehaztasun matematikoak oso korapilatsuak dira eta bestelako saiakerarik ere izan da. Percus-ek eta Yevick-ek (1958) lortu zuten ekuazio integralik onena, eta $\rho(r)$ funtzioa neurketek ematen duten xehetasun konparagarriaz (berdintsuaz) teorikoki auresan daiteke. $\phi(r)$ ezagutzeaz gain, $\rho(r)$ funtzioa ezaguna denean orekaren propietate guztiak ondorioztatu daitezke.

Beste puntu bat ere aipatzea merezi du. Edozein likidori dagokion banaketa erradialeko funtzioa, esferatxo zurrunen bidez lortuko denaren oso antzerakoa da, likidoaren izaera edozein izan daitekeelarik (ikus 10.4 atala). Beste modu batean esateko, $\rho(r)$ funtzioaren forma, kontsiderazio geometrikoek finkatuko dute, gehien bat; eta beste bi faktore hauek, adibidez, ez dute eraginik: molekula errealeen arteko erakarpena egotea eta molekulak esferatxo zurrun perfektuak ez izatea. Egia esateko, esferatxo zurrunez osotutako likidoaren egitura benetako likidoaren egituratik gertuago dago, hasierako ereduak abiapuntutzat hartu zituzten solido aldarazia edo gas dentsoa baino.

10.8 MONTE CARLO ETA DINAMIKA MOLEKULARRAREN METODOAK

Metodo hauek, multzo txikietako, esate baterako 100 molekulek osotutako multzoetako zenbait propietateren kalkulu esplizituak burutzen dituzte, eta aurrera eramateko ordenadore handiak eta azkarrak behar dira. Multzo txiki hauetako propietateak ez dira oso desberdinak multzo handietakoen aldean, eta beraz, tamainua desberdinetako multzo txikiak erabiliz, handiei dagozkien propietateak estrapola daitezke.

Monte Carlo metodoa multzoari dagokion hasierako konfigurazio batetik abiatzen da, eta hurrengo aldiuneetan molekulen kokapena, banan banan aldatuz doa, higidura termikoaren efektua simulatzeko asmotan. Ondoren, aztertu nahi den propietateak simulaturiko konfigurazioetan duen batezbesteko balioa kalkulatu da. Esfera zurrunez osoturiko multzo txikietarako kalkuluak egin dira. $\phi(r)$ funtzioaren forma desberdinak dituzten elkarrekintza-potentzialak erabiliz Multzoaren historian zeharreko aldiuneetan banaketa erradialeko funtzioaren, presioaren edo partikula unitateko energia zinetikoaren balioak lor daitezke. Q_N partizio-funtzio konfiguracionala ere erdiets daiteke.

Dinamika molekularren metodoa areago doa. Kasu honetan ere, lehen egin den moduan, abiapuntua kutxa batean dauden molekulei dagokien konfigurazioa da; puntu horretan, molekulak abiaduraren balio berberarekin baina hautazko norabidea dutela "askatu" egiten dira. Multzoaren denboran zeharreko aldakuntzak molekula bakoitzari dagokion higidura-ekuazioa ebatziz lortuko da. Itxidura-baldintza periodikoak ezartzen zaizkio problemari, eta kutxako mugetatik aterako den molekula, abiadura berberarekin sarrarazten da atera den aurrez-aurreko puntutik; beraz, kutxan dagoen molekula-kopurua konstante mantenduko delarik. Edozein propietatek orekan duen balioa, denboran zeharreko batezbesteko balioa kalkulatu lortuko da, eta lehen aipatu diren propietateak ere, presioa edo partizio-funtzioa erradiala kalkula daitezke. Alder-ek (1957) eta Wainwright-ek (1959) metodo hori erabili zuten 32 esfera zurrunez eta osin karratuko potentzialaren bidezko elkarrekintza zuten 108 molekulaz osotutako multzoen propietateak aztertzeke. Metodoa erabiliz, solidotze-prozesua eta sistema orekan ez dagoenean dituen beste zenbait propietate ere lor daitezke.

1957. urtean aurkikuntzarik esanguratsuenetariko bat egin zen bi metodo hauek independenteki erabiliz; hauxe, hain zuzen ere: esfera zurrunez osotutako multzoaren dentsitateak paketadura trinkoaren dentsitatearen $\frac{2}{3}$ -eko balioa duenean, multzoak desordenaturiko konfigurazio likidotik ordenaturiko konfigurazio solidorako trantsizioa pairatuko du. Goi-mailako paketadurako

dentsitatean, esfera zurrunez, geometrikoki lor daitekeen paketadura-mailarik handiena dute, hamabi auzokide hurbilez inguraturik daudelarik. Trantsizio hori gas errearen edo likidoaren solidotze-prozesua da eta molekulen arteko erakarpen-indarrak ez badago ere gertatuko da. Esfera zurrunez osotutako multzoan ageri beharreko trantsizio hori Kirkwood-ek eta Monroe-k aurrean zuten, baina euren emaitza susmagarria zela kaleratu zen euren ereduak erabili zituen hipotesiak kontutan hartuz. Areago, ikertzaile askok ezin zuten erraz onartu, soilik alderatze-elkarrekintzen bidez sarearen moduko egitura ordenatua ager zitekeenik.

Monte Carlo eta dinamika molekularren buruzko informazio gehiago nahi izanez gero, Temperley et al.-ek idatzitako *The Physics of Simple Fluids* (1968) edo Trevena-k idatzitako *The Liquid Phase* (1975) liburuak gomendagarriak dira.

10.9 AZKEN LABURBILDUMA

Kapitulu honetan haxe ikusi da: likidoetarako mekanika estatistikoaren aplikazioak molekulen arteko $\phi(r)$ energia-funtzioaren forma finkatu beharra daukala. Zenbait $\phi(r)$ funtzio aztertu dira. $\phi(r)$ funtzio egokiaren bidez, likidoa gas inperfektua bailitzen azter daiteke Mayers-en teoria erabiliz, edo solido kuasikristalinoa bailitzen, banaketa erradiala funtzioaren bidez.

Bai Monte Carlo metodoak bai dinamika molekularren metodoak, $\phi(r)$ funtzioari buruzko alde aurretiko hipotesiak behar dituzte. Metodo hauek gasetan, likidoetan eta solidoetan gertatzen diren gauzak simula ditzakete eta fase batetik besterako trantsizioak ere bai.

11

Aurrekoarekin loturiko beste zenbait gai

Kapitulu honetan, aurrekoetan aztertu ez diren zenbait gai landuko ditugu.

11.1 GAS IDEAL MONOATOMIKORAKO $P = \frac{2U}{3V}$

EMAITZA ETA FOTOI-GASERAKO $P = \frac{U}{3V}$

EMAITZA

Maxwell/Botzmann motako gasaren kasuan $PV = Nk_B T$ eta $U = \frac{3}{2} Nk_B T$ bete dira

(ikus 6.6 atala). Beraz, hauxe izango dugu: $P = \frac{2U}{3V}$.

Hala ere, erlazio hau baliagarria da gas ideal monoatomikoak beteko duen estatistika edozein izanda ere. Partikulen artean elkarrekintzarik ez dagoenez, partikulen higidura translazionala soilik hartu beharra dago kontutan, zeina (3.4) ekuazioaren arabera ondoko adierazpenak emango digun:

$$\epsilon_j = \frac{n_j^2 h^2}{8mV^3}$$

Energia-mailen balioek haxe bete dute: $\varepsilon_j \propto V^{-\frac{2}{3}}$, ondokoa beraz, $\varepsilon_j = C_j V^{-\frac{2}{3}}$.

Teoria termodinamikoaren arabera (ikus 4 Eranskina) honako adierazpen hauek izango ditugu:

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

$$U = \sum_j n_j \varepsilon_j$$

Baina S entropiak n_j balioekiko menpekotasuna baino ez du eta ε_j balioek, euren aldetik, V -rekikoa soilik; hots, S konstantea denean n_j -en balioak ez dira aldatuko.

Orduan haxe idatz dezakegu:

$$P = - \sum_j n_j \frac{\partial \varepsilon_j}{\partial V}$$

Beste hauek ere izango ditugu,

$$\frac{\partial \varepsilon_j}{\partial V} = -\frac{2}{3} C_j V^{-\frac{5}{3}} = -\frac{2\varepsilon_j}{3V}$$

$$P = \frac{2}{3V} \sum_j n_j \varepsilon_j = \frac{2U}{3V} \quad (11.1)$$

Azken emaitza hau partikula materialez osotutako MB, FD eta BE motetako gasetarako erabilgarria da, baina ez fotoi-gasaren kasuan, ondoren ikusiko dugunez.

Fotoietarako haxe bete da:

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hck}{2\pi}$$

4.4 atalean ikusi denez, k uhin-bektorea $\frac{1}{a}$ -rekiko proportzionala da, non a parametroak $V = a^3$ bolumeneko gaio kubikoaren aldearen luzera adierazi duen. Beraz, $\varepsilon \propto k$ daukagunez, fotoien kasuan azken ekuazioaren arabera, ondoko hau dugu $\varepsilon \propto V^{-\frac{1}{3}}$, partikula materialen kasuan duguna $\propto V^{-\frac{2}{3}}$ izan beharrean. Orduan, fotoietarako haxe beteko da:

$$P = \frac{U}{3V} \quad (11.2)$$

Beraz, erradiazioak egingo duen presioa bolumen-unitateko energiaren herena da (ikus 8.5 atala).

11.2 BINA ENERGIA-MAILAKO PARTIKULEN MULTZOA, SCHOTTKY ANOMALIA

Demagun, esku artean dugun sistema, endakapen gabeko bina energia-maila (ε_0 eta ε_1 baliokoak) izan ditzakeen N partikula ia-independentez osoturik dagoela.

(3.4) ekuazioa erabiliz, partikulari dagokion partizio-funtzioaren adierazpena honako hau da:

$$\begin{aligned} Z &= \sum_j e^{-\frac{\varepsilon_j}{k_B T}} \\ Z &= e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}} \\ Z &= e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}} \left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \right) \end{aligned}$$

non $\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$ mailen arteko energia-diferentzia den. Maila bakoitzean dagoen partikula-kopurua n_0 eta n_1 badira, hauxe izango dugu: $n_0 + n_1 = N$.

(3.13a) ekuazioa erabiliz multzoari dagokion Helmholtz energia askea lor dezakegu:

$$\begin{aligned} F &= -Nk_B T \ln Z \\ F &= -Nk_B T \ln e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}} \left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \right) \end{aligned} \quad (11.3)$$

eta ondokoa bete denez: $n_j = \frac{N e^{-\frac{\varepsilon_j}{k_B T}}}{Z}$, beste hau ere idatz dezakegu:

$$\begin{aligned} n_0 &= \frac{N}{Z} e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}} = \frac{N}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}} \\ n_1 &= \frac{N}{Z} e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}} = \frac{N}{1 + e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}} \end{aligned} \quad (11.4)$$

Tenperatura altua denean ($T \rightarrow \infty$) hauxe beteko da: $k_B T \gg \varepsilon$, beraz, $e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$ eta $e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}}$ kantitateek unitaterantz joko dute, eta ondorioz n_0 eta n_1 , biak $\frac{N}{2}$ baliorantz joango dira. Hau ez da harrigarria, $k_B T$ energia termikoa, bi mailen arteko energia-diferentzia baino askoz ere handiagoa denez, mailen okupazio-probabilitateek balio bera izango dute. Alderantziz, tenperatura baxuetan ($T \rightarrow 0$), $e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \rightarrow 0$ eta $e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} \rightarrow \infty$ izango ditugu. Beraz, hauexek beteko dira: $n_0 \rightarrow N$ eta $n_1 \rightarrow 0$. Orduan, zero absolutuan ($T = 0$), partikula guztiak energia-mailarik baxuenean daude eta multzoa guztiz ordenaturik dago ($\Omega = 1$).

Azter dezagun orain U barne-energia. Hauxe izango dugu:

$$\begin{aligned} U &= n_0 \varepsilon_0 + n_1 \varepsilon_1 \\ U &= N \varepsilon_0 + n_1 \varepsilon \\ U &= U_0 + n_1 \varepsilon \end{aligned} \quad (11.5)$$

non U_0 zero puntuko energia den. Tenperatura zerorantz doanean ($T \rightarrow 0$), $U \rightarrow U_0$ izango dugu, hots, partikula guztiak euren energia-mailarik baxuenera joango dira. Tenperatura altuetan ($T \rightarrow \infty$), berriz, zeintzuetan $k_B T \gg \varepsilon$ beteko den, $n_1 \varepsilon \rightarrow \frac{N}{2} \varepsilon$ eta $U \rightarrow U_0 + \frac{N}{2} \varepsilon$ izango ditugu. (11.4b) eta (11.5) ekuazioak erabiliz ondokoa idatz dezakegu:

$$\begin{aligned} U &= U_0 + \frac{N \varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{k_B T}} + 1} \\ U &= U_0 + \frac{N \varepsilon}{e^{\frac{\theta}{T}} + 1} \end{aligned}$$

non $\theta = \frac{\varepsilon}{k_B}$ multzoaren tenperatura karakteristikoa den.

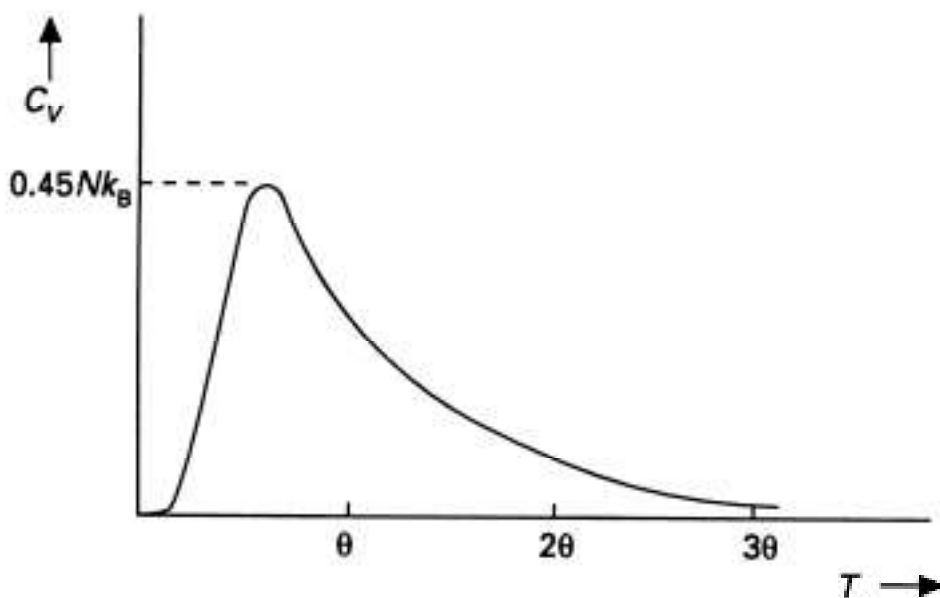
Bolumena konstante mantentzen bada, eta ondorioz, bai energia-mailak ere, multzoaren bero-ahalmenaren adierazpena honako hau da:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = N k_B \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\theta}{T}}}{\left(1 + e^{-\frac{\theta}{T}} \right)^2}$$

Adierazpen honetan, ε eta $k_B T$ energien arteko zatidurak izango du garrantzia. Zatidura hau bi tenperaturaren arteko zatidura moduan ere ($\frac{\theta}{T}$) idatzi dugu.

11.1 irudian azaldu da C_v bero-ahalmenak T tenperaturarekiko duen menpekotasuna. Ikus daitekeenez, tenperatura karakteristikoaren inguruan ($T \sim \theta$) maximoa ageri da, $0.45Nk_B$ baliokoa gutxi gorabehera; $T = 0$ eta $T = \infty$ puntuetan berriz, nulua da. Honelako bero-ahalmenak bi energia-maila soilik dituzten sistemekin lotuta daude eta Schottky anomaliak deritzegu. Honelakoak, zenbait gatz paramagnetikotan aurki daitezke tenperatura baxuetan. Schottky gailurra O_2 eta NO gasen kasuan ere aurki daiteke. Berauetan, zenbait energia-maila elektronikoko oinarritzko energia-mailatik gertu daude, 6.10 (d) atalean aipatu duguna, hain zuzen ere.

Oso ezaguna den bi mailako beste adibide bat espektroskopian ageri den Zeeman efektuari dagokiona da, zeinean atomo bati dagokion energia-maila bakarra bi energia-mailatan banatzen den atomoaren gaineko eremu magnetikoa aplikatzen zaion.



11.1 Irudia. Bero-ahalmena tenperaturarekiko irudikatuta.

Ondoren entropia aztertuko dugu. 2.4 ataleko ideiak erabiliz, bi mailako multzo honi dagokion mikroegoeren kopurua hau da:

$$\Omega = \frac{N!}{n_0! n_1!}$$

eta entropia beraz, beste hau da:

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \Omega \\ S &= k_B [N \ln N - n_0 \ln n_0 - n_1 \ln n_1] \end{aligned} \quad (11.6)$$

Lehenik, har ditzagun $T = 0$ eta $T \rightarrow \infty$ muga-kasuak. $T = 0$ dugunean, $n_0 = N$ eta $n_1 = 0$ izango dugu, eta beraz, $S = 0$ eta $\Omega = 1$; hots, guztiz ordenaturik dagoen konfigurazioa "paratzeko" modu bakarra dago, partikula guztiak oinarritzko egoeran egongo direlatik. $T \rightarrow \infty$ dugunean, aldiz, $n_0 = n_1 = \frac{N}{2}$ izango dugu, eta (11.6) ekuazioaren arabera, ondoko hau beteko da:

$$S = Nk_B \ln 2$$

Goiko hau, beste modu honetan idatz dezakegu:

$$S = k_B \ln 2^N$$

beraz, hau izango dugu:

$$\Omega = 2^N$$

Honen arrazoia, arestian ikusi denez, tenperatura altuetan energia-maila bakoitzari dagokion okupazio-probabilitatea berbera izaten da. $T \rightarrow \infty$ betetzen denean, S entropiak maximoa joko du eta guztiz desordenaturik dagoen egoera izango dugu.

Tarteko edozein tenperaturatan S entropiaren balioa lortzeko, ondoko hau egin dezakegu: (11.3) ekuazioa beste modu honetan idatzi,

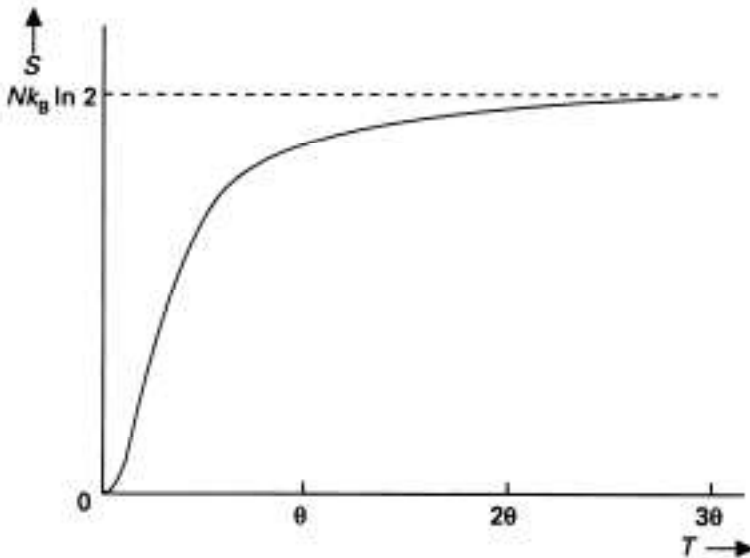
$$F = N\varepsilon_0 - Nk_B T \ln \left[1 + e^{-\frac{\theta}{T}} \right]$$

eta ondoren deribatu partzial hau kalkulatu,

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

$$S = Nk_B \left[\ln \left(1 + e^{-\frac{\theta}{T}} \right) + \frac{\theta}{T} \frac{e^{-\frac{\theta}{T}}}{1 + e^{-\frac{\theta}{T}}} \right]$$

11.2 irudian S entropiak T tenperaturarekiko duen menpekotasuna ikus daiteke.



11.2 Irudia. Schottky anomalia dagoen kasuan S entropiak T tenperaturarekiko duen menpekotasuna.

11.3 BI GAS PERFEKTUREN NAHASTURARI DAGOKION NAHASTURARI-ENTROPIA

Ekar dezagun gogora Sackur-Tetrode izenaz ezaguna den emaitza (6.20 ekuazioa), hots, gas perfektuari dagokion entropiaren adierazpena:

$$S = Nk_B \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

zeina ondoko modu honetan idatz dezakegun,

$$S = Nk_B \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + C \right] \quad (11.7)$$

11.3 irudian ageri denez, gas monoatomiko perfektuaren N mol dituen V bolumeneko gaioa dugu. Bi guneetako gasak oreka termikoan daude T tenperaturan, bero-eroale ona den AB bereizte-horma banaturik.

(11.7) ekuazioa kontutan hartuz gune bakoitzeko gasaren entropiari dagokion adierazpena, hauxe da:

$$S_1 = S_2 = Nk_B \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + C \right]$$

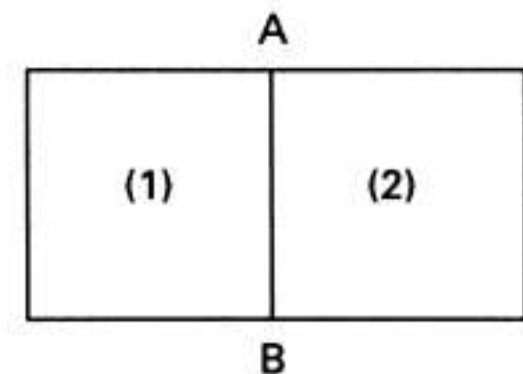
Beraz, banaturik dauden azpisistema bien baturari dagokion entropiaren adierazpena, honako hau da:

$$S_i = S_1 + S_2 = 2Nk_B \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + C \right]$$

Demagun AB bereizte-horma kendu dugula. Kasu honetan $2V$ bolumeneko gaioan $2N$ atomo izango ditugu, eta hortaz, sistemari dagokion entropiaren adierazpena hauxe da:

$$S_f = 2Nk_B \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + C \right]$$

aurreko S_i -ren berdina dena, hain zuzen. Hau da, nahasturaren ondorioz ez dago entropia-aldakuntzarik.



11.3 Irudia. Bi gas perfektuaren arteko nahasketa adierazi duen diagramaren eskema.

Demagun, orain, aipatutako bi guneetako gas inerteak *desberdinak* direla (argona eta neona, esaterako), baina tenpeatura berean daudela. Aurreko kasuan

gertatu den moduan, guneetako mol-kopurua N da. Honen arabera, 11.7 ekuazioako C parametroaren balioak desberdinak dira, m_1 eta m_2 masak desberdinak baitira. Beraz, hasierako egoeran sistema konposatuko azpisistema bakoitzari dagokion entropiaren adierazpenak honako hauek dira:

$$S_1 = Nk_B \left[\ln\left(\frac{V}{N}\right) + C_1 \right]$$

$$S_2 = Nk_B \left[\ln\left(\frac{V}{N}\right) + C_2 \right]$$

Eta sistema konposatuari berari dagokiona, berriz, beste hauxe:

$$S_i = S_1 + S_2 = 2Nk_B \ln\left(\frac{V}{N}\right) + Nk_B [C_1 + C_2]$$

AB bereizte-horma kendutakoan, gas bakoitzak hedatzeko duen espazioa V -tik $2V$ -ra pasatu da, eta beraz, amaierako entropia honako adierazpena honek emango digu:

$$S_f = Nk_B \left[\ln\left(\frac{2V}{N}\right) + C_1 \right] + Nk_B \left[\ln\left(\frac{2V}{N}\right) + C_2 \right]$$

$$S_f = 2Nk_B \ln\left(\frac{2V}{N}\right) + Nk_B [C_1 + C_2]$$

Ikus daitekeenez, kasu honetan egon badago nahasketa-entropiarik,

$$\Delta S = S_f - S_i = 2Nk_B \ln 2$$

Bi gas inarteren kasurako lortu den nahastura-entropiaren adierazpena berbera da gasen izaera edozein izanda ere. AB bereizte-horma kendutakoan, gas-difusioa ageri da, desordenak gorantz egingo du eta modu berean entropiak. Hala ere, gasak berdinak direnean, bereizte-hormaren kentzeak ez du desordenarik eragingo; difusioaren ideiak orain ez dauka zentzurik, eta beraz, ez dago entropia-aldakuntzarik.

12

Landuriko adibideak

Kapitulu honetan, aurrekoetan aztertu diren gaiekin loturik dauden ariketak landuko ditugu.

12.1 ADIBIDEA

Esku artean dugun sistema $0, \varepsilon, 2\varepsilon, \dots$ energia-mailak izan ditzaketen bost partikula bereiztezinez (lokakizatu) osotuta dago. U barne-energia 5ε da. Froga ezazu zazpi banaketa eta 126 mikroegoera daudela.

2.3 atalean emandako teoria erabiliko dugu, baina orain $N = 5$ izanik. Era berean, 2.3 Taula idatzi den moduan, banaketak hauexek dira:

I	5ε	0	0	0	0
II	4ε	ε	0	0	0
III	3ε	2ε	0	0	0
IV	3ε	ε	ε	0	0
V	2ε	2ε	ε	0	0
VI	2ε	ε	ε	ε	0
VII	ε	ε	ε	ε	0

Zazpi banaketei, (2.5) ekuazioak eman digun $t(n)$ mikroegoeren kopurua esleituko diegu. II banaketaren kasuan, $n_0 = 4, n_5 = 5$ bete da, beste guztiak nuluak direlarik, beraz, ondoko hau izango dugu,

$$t(n) = \frac{5!}{4! \ 1! \ 0! \ 0! \ 0! \ 0!} = 5$$

Beste banaketen kasuetan gauza berbera egin daiteke, 2.3 atalean $N = 6$ kasurako egin den modu berean. Banaketei dagozkien $t(n)$ -ren balioak 5, 20, 20, 30, 30, 20 eta 1 dira. Mikroegoeren kopuru osoa, hortaz, denen batura da, 126 hain zuzen.

12.2 ADIBIDEA

Esku artean dugun sistema 300 K-etan dagoenlitro bat heliok osotutako da. Erabil ezazu (4.3) ekuazioa molekula bati dagokion n_j kantitatea lortzeko.

Molekula baten batezbesteko energia zinetikoa hauxe da:

$$\varepsilon_j = \frac{3}{2} k_B T = 6.21 \times 10^{-21} \text{ J}$$

5 eranskinean eman den k_B -ren balioa erabiliz.

(4.3) ekuazioa kontutan hartuz honakoa idatz dezakegu,

$$\varepsilon_j = n_j^2 \frac{h^2}{8mV^3}$$

Eskuin aldeko atalean h eta m , $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}$ eta $m = 6.65 \times 10^{-27} \text{ kg}$ balioko konstanteak ditugu. Modu berean, $V = 10^{-3} \text{ m}^3$ dela dakigunez, aurreko ekuazioan beharrezkoak diren ordezkapenak eginez, ondoko hau lortuko dugu:

$$n_j^2 = 7.5 \times 10^{18}$$

$$n_j = 2.7 \times 10^9$$

Ikus daitekeenez, beraz, n_j zenbaki kuantikoa handia da oso.

12.3 ADIBIDEA

6.65×10^{-27} kg-ko masa duen helio-atomoa 1 m-ko luzerako aldea duen kutxa kubikoan dago.

(a) - Erabil ezazu (4.2) ekuazioa $n_x = n_y = n_z = 1$ endakapen gabeko egoerari dagokion energiaren balioa lortzeko.

Halaber, modu berean ere, lor itzazu ondoko hiru egoerei dagozkien energien balioak eta g_j endakapen-mailak:

- (b) - $n_x = 3, n_y = n_z = 1$,
 (c) - $n_x = n_y = n_z = 2$ eta,
 (d) - $n_x = 3, n_y = 2, n_z = 1$.

(4.2) ekuazioaren arabera hauxe dugu:

$$\varepsilon_j = \frac{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)h^2}{8ma^2} = \frac{n_j^2 h^2}{8ma^2}$$

Bestetik, $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J eta $a = 1$ m direla badakigu.

- (a) - Aurreko ekuazioan ordezkatzuz, lehenengo kasuan ($n_x = n_y = n_z = 1$) hauxe dugu: $\varepsilon_j = \varepsilon_1 = 2.48 \times 10^{-41}$ J.
 (b) - Kasu honetan berriz, $\varepsilon_j = 11\varepsilon_1$ dugu eta aukeran diren konbinaketak hauek guztiak direnez,

n_x	n_y	n_z
3	1	1
1	3	1
1	1	3

endakapen-maila hiru da, ($g_j = 3$).

- (c) - Orain, $\varepsilon_j = 12\varepsilon_1$ dugu eta gainera posibilitate bakarra ($n_x = n_y = n_z = 2$), beraz endakapen-maila 1 da $g_j = 1$.

- (d) - Azkenik, laugarren kasu honetan, $\varepsilon_j = 14\varepsilon_1$ dugu, eta endakapen-maila 6 da, ondoko konbinaketek eman digutenaren arabera,

n_x	n_y	n_z
3	2	1
3	1	2
2	3	1
1	3	2
1	2	3
2	1	3

12.4 ADIBIDEA

Oraingo honetan esku artean dugun sisteman dauden partikulak lau dira, euren endakapenik gabeko energia-mailen balioak hauxek direlarik: $0, \varepsilon, 2\varepsilon, \dots$. Multzoaren energia osoa 6ε da.

- (a) - Idatz ezazu posibleak diren banaketa guztiak, partikulak bereizgarriak diren kasuan.
- (b) - Errepika ezazu (a) atalekoa partikulak bereiztezinak direnean eta Bose/Einstein estatistika betetzen dutenean.
- (c) - Egin ezazu aurreko ataleko kalkulu berbera baina orain partikulek Fermi/Dirac estatistika beteko dutela onartuz.
- (a) - 2.2 Taularen antzeko beste taula bat eraikiko dugu, zeinean partikulek izan ditzaketen energia-mailak n_j $j\varepsilon (j = 0, 1, 2, \dots, 6)$ diren. Banaketa posibleak bederatzi dira; I, II, ..., IX.

n_0	3	2	2	1	2	1	0	1	0
n_1	0	1	0	2	0	1	3	0	2
n_2	0	0	1	0	0	1	0	3	2
n_3	0	0	0	0	2	1	1	0	0
n_4	0	0	1	1	0	0	0	0	0
n_5	0	1	0	0	0	0	0	0	0
n_6	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX

Zutabe bertikal bakoitzak lau partikula ditu, guztien energia osoa 6ε delarik.

- (b) - BE multzoaren kasuan ere, aurreko ataleko banaketa berberak izango ditugu, kasu honetan energia-maila (–egoera) bakoitzean edozein partikula–kopuru ager baitaiteke.
- (c) - FD estatistikaren kasuan, berriz, posiblea den banaketa bakarra VI. zutabekoa da, oraingoan, energia-maila (–egoera) bakoitzean partikula bat baino gehiago ezin egon baitaiteke; eta beste zutabeetako banaketetan, zenbait energia-mailatan partikula bat baino gehiago daude.

12.5 ADIBIDEA

Lor itzazu 12.4 adibideko (a) atalean aipatutako sistemari dagokion mikrogoeren kopurua eta multzo beraren kasuan $n_0, n_1, \dots$ banaketa–zenbakien batezbesteko balioak.

Zutabeetako edozein banaketari dagokion mikrogoeren kopurua lortzeko, (2.5) ekuazioko eskuineko atalak eman digun adierazpena aplikatu beharra dago. Kasu honetan ondoko hau emango digu, hain zuzen:

$$\frac{4!}{n_0! n_1! \dots n_6!}$$

Egokiak diren ordezkapenak egin eta gero, hauexek dira emaitzak:

$$\begin{aligned}\Omega_I &= 4, \Omega_{II} = 12, \Omega_{III} = 12, \Omega_{IV} = 12, \Omega_V = 6 \\ \Omega_{VI} &= 24, \Omega_{VII} = 4, \Omega_{VIII} = 4, \Omega_{IX} = 6\end{aligned}$$

Beraz, mikrogoeren kopuru osoa 84 da.

n_j bakoitzari dagokion batezbesteko balioa lortzeko asmotan, partikulaz osotutako multzoari dagokion grabitate–zentrua lortzeko erabili ohi den antzeko adierazpenaz baliatuko gara, hots,

$$\bar{x} = \frac{\sum m_j x_j}{\sum m_j} = \frac{\sum m_j x_j}{M}$$

zeina kasu honetan aplikaturik, ondokoa emango digun,

$$\bar{n}_j = \frac{\sum n_j \Omega_j}{\Omega}$$

Aplika diezaiogun, esaterako, taulako hirugarren errenkadari. Hauxe lortuko dugu,

$$\bar{n}_2 = \frac{[1 \times \Omega_{\text{III}} + 1 \times \Omega_{\text{VI}} + 3 \times \Omega_{\text{VIII}} + 2 \times \Omega_{\text{IX}}]}{84} = \frac{60}{84} = 0.71$$

Laugarrenaren kasuan, aldiz, beste hau lortuko dugu:

$$\bar{n}_4 = \frac{[1 \times \Omega_{\text{III}} + 1 \times \Omega_{\text{IV}}]}{84} = \frac{24}{84} = 0.29$$

Batezbesteko balioen sorta osoa honako hau da: 1.33, 1.0, 0.71, 0.29, 0.14 eta 0.05.

12.6 ADIBIDEA

Lor ezazu $f(\varepsilon)$ Fermi funtzioaren balioa $T = \frac{T_F}{10}$ tenperaturan, energiarena $\varepsilon = 0.8\mu_0$ denean eta μ Fermi energiaren balioa (7.8) adierazpenak emandakoa dela suposatuz.

(7.8) ekuazioaren arabera hauxe dugu: $\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 \right]$. 7.2 atalean ikusitakoren arabera, $\mu_0 = k_B T_F$ dugu eta $T = \frac{T_F}{10}$ dela esan digutenez, beharrezkoak diren ordezkapenak eginez, ondoko balioa lor daiteke:

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{1200} \right] = 0.9918\mu_0$$

$f(\varepsilon)$ funtzioaren balioa (7.2) aplikatuz lor daiteke, zeinean $\varepsilon = 0.8\mu_0$ egingo den, hortaz,

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{[\exp(-1.918) + 1]} = 0.872$$

12.7 ADIBIDEA

Esku artean dugun sistema osziladore linealez osotuta dago. Lor ezazu $\varepsilon_j = \left(j + \frac{1}{2}\right)h\nu$ energia duten osziladoreen $\frac{n_j}{N}$ batezbesteko frakzioa hiru energia-maila baxuenetarako, sistemaren temperatura berari dagokion θ temperatura, karakteristikoa denean ($T = \theta$).

9.2 atalean deskribatutako teoria erabiliko dugu.

(3.3a) ekuazioaren arabera, hauxe dugu:

$$\frac{n_j}{N} = \left(\frac{1}{Z}\right) \exp\left(\frac{-\varepsilon_j}{k_B T}\right)$$

$$\frac{n_j}{N} = \left(\frac{1}{Z}\right) \exp\left(-\left(j + \frac{1}{2}\right) \frac{\theta}{T}\right)$$

non Z , (9.1) ekuazioak eta $\theta = \frac{h\nu}{k_B}$ berdintzak emango digun. Hortaz, hauxe izango dugu,

$$\frac{n_j}{N} = \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right)\right] \exp\left(-j \frac{\theta}{T}\right)$$

Tenperatura $T = \theta$ tenperatura karakteristikoaren berdina denean hauxe lortuko dugu,

$$\frac{n_j}{N} = 0.632 \exp(-j)$$

j -ren balioak 0, 1 eta 2 direnean, $\frac{n_j}{N}$ zatiduraren balioak hauexek dira:

$$\frac{n_j}{N} = 0.632, \quad 0.232, \quad 0.085$$

13

Ikaslearentzako galderak eta erantzunak

Jarraian datozen (a) atalekoak zenbakizko adibideak dira gehien bat. Hala ere, azterketetan ohikoak diren galdea deskriptiboak ere badaude.

(a) Galderak

1. Esku artean dugun sistema, $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, \dots$ energia-mailak izan ditzaketen lau partikula bereiztezinez osotuta dago. Multzoaren U barne-energia 4ε bada, froga ezazu 5 banaketa eta 35 mikrogoera daudela.
2. Lor ezazu aurreko ariketako (n_j) banaketa-zenbaki bakoitzari multzoan dagokion batezbesteko balioa.
3. Esku artean dugun sistema, $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, \dots$ energia-mailak izan ditzaketen lokalizaturiko hamar partikulaz osotuta dago. Barne-energia osoa 5ε bada, eztabaida ezazu, berau zein modutan bana daitekeen partikulen artean eta froga ezazu 7 banaketa eta 2002 mikrogoera daudela. Zein da banaketa probableenari dagokion mikrogoeren kopurua ?
4. Errepika ezazu 12.1 adibidea 5 partikula ditugunean (12. kapituluari), baina $U = 4\varepsilon$ dela jakinik. Froga ezazu 5 banaketa eta guztira 70 mikrogoera daudela.

5. Demagun, esku artean dugun sistemaren partikula lokalizatuak ε , 2ε eta 3ε energia-mailetan soilik egon daitezkeela. Idatz ezazu multzoko partikula bakarrari dagokion partizio-funtzioa.
Zein da energia-mailarik altuenean dagoen partikula-kopuruaren eta energia-mailarik baxuenean dagoen partikula-kopuruaren arteko zatiduraren balioa ?
6. (4.3) ekuazioa erabiliz, lor ezazu zentimetro bateko aldea duen kutxa kubikoan dagoen oxigeno-atomoak izan dezakeen n_j -ren balioa.
Oxigeno-atomoaren energiak, 2×10^{-8} cm-ko aldea duen kutxa kubikoan dagoen helio-atomoak izango duen energia-mailarik baxuenaren berdina izan behar du.
7. Lor itzazu L luzerako aldea duen kutxa kubikoan dagoen partikulari dagozkion lehenengo zortzi energia-mailarik baxuenek izango dituzten n_x, n_y, n_z zenbaki kuantikoen konbinazioak. Modu berean, lor itzazu ε_j energia-mailen balioak, $\frac{h^2}{8mL^2}$ unitateetan, eta g_j energia-mailen endakapena.
8. Esku artean dugun energia-mailari hiru maila dagozkio ($g_k = 3$) eta bi partikula daude ($N_k = 2$). Eztabaida ezazu mikrogoeren kopuruaren balio posibleak, partikulek Bose/Einstein edo Fermi/Dirac estatistikak bete badituzte. Ikusiko duzunez, lehenengoaren kasuan 6 mikroegoera daude eta bigarrenaren kasuan, berriz, soilik 3.
9. Froga ezazu ($v_m - 1.01v_m$) tartean abiadura duten Maxwell/Boltzmann motako gasaren partikulen $\frac{dN}{N}$ frakzioaren balioa 8.3×10^{-3} dela.
10. Esku artean dugun sisteman zortzi partikula daude. Hiruren abiadura 10 ms^{-1} da, eta beste bostena, aldiz, 20 ms^{-1} . Lor itzazu v_r eta $\bar{v}$.
11. Lor itzazu 300 K-etan dagoen 5.31×10^{-26} kg-ko oxigeno-molekulari dagozkion $\bar{v}$, v_r eta abiadurarik probableena.
12. (6.17) eta (6.18) ekuazioak erabiliz, lor ezazu gas diatomikoari dagokion bero-ahalmen bibrazionalaren ondoko adierazpena:

$$C_{Vv} = Nk_B \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_v}{T}}}{\left[e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1 \right]^2}$$

13. Kobreaki dagokion metro kubikoko elektroien askeen kopurua 8.5×10^{28} da. Kobre-atomoaren masa $m = 9.11 \times 10^{-31}$ kg dela jakinik eta (7.7) ekuazioa erabiliz, lor ezazu Fermi energiaren balioa.
14. Lor ezazu (7.8) ekuazioko parentesi arteko bigarren atalaren balioa 300 K-etan, 13. adibideko datuak erabiliz. Zein tenperaturatan izango du atal honek ekuazioak ematen duen hurbilketaren hamarrena ?
15. Galio Arseniuroan (GaAs) dauden elektroien masa eraginkorra, zuloena baino txikiagoa da. Zein izango litzateke masak izango lukeen eragina erdieroalearen bandako erdiko puntuan, bai ingurugiroko tenperaturari bai tenperatura zerorantz doan kasuan ?
Ingurugiroko tenperaturaren kasuan, azal ezazu zure erantzuna, $g(\epsilon)$ funtzioak m^* -rekiko eta $f(\epsilon)$ funtzioak ϵ_F -rekiko duten menpekotasuna aipatuz.
16. (a) Esku artean dugun erdieroalean 10^{22} m^{-3} -ko dentsitatea duen ezpurutasun-emailea sartu dugu. Emalearen elektroien energia-mailak, erdieroaleari dagokion eroankortasun-bandako ertzetik 3 mV-ko distantziara daude. Erdieroalearen banda-jauzia 0.8 eV-koa da eta eroankortasun-bandako elektroien masa eraginkorra $0.042 m_e$ da, non m_e elektroien askearen masa den. Lor ezazu Fermi mailaren kokapena ingurugiroko tenperaturari, zuloen kopurua nahiko txikia dela eta
$$\exp \left[\frac{(\epsilon_g - \epsilon_F - 0.003)}{k_B T} \right] \gg 1$$
 beteko dela onartuz.
(Laguntza: $\epsilon = \epsilon_g - 0.003$ dugunean, metro kubikoko atomo emaleen ekarpena 10^{22} elektroikoa da, eta elektroirik ezak kargaturiko emaleia esan nahi du.)
(b) Aurreko hipotesiak justifikagarriak al dira ? (Honi erantzuna emateko, $m_z^* = 0.46 m_e$ dela jakin behar duzu.)
17. Esku artean dugun bosoi osotutako gasaren partikulak spin nulukoak eta 6.65×10^{-27} kg-ko masakoak dira. Bose tenperatura 0.087 K da. Lor ezazu metro kubikoko bosoi-kopurua, (8.10) ekuazioa erabiliz.
18. Lor ezazu bosoi osotutako gas idealaren oinarritzko egoeran dagoen bosoi-frakzioa sistema $0.1 T_B$ tenperaturari dagoenean.
19. Froga ezazu (8.16) ekuazioko $u(\lambda)$ funtzioaren λ_m maximoaren balioari dagokion adierazpena ondokoa dela:

$$1 - e^{-x} = \frac{x}{5}$$

$$\text{non } x = \frac{hc}{\lambda k_B T} \text{ den.}$$

Beraz, aurreko ekuazio hau ebatziz, froga ezazu $\lambda_m T = 2.9 \times 10^{-3}$ mK beteko dela.

Lor ezazu Lurrari dagokion λ_m -ren balioa, Lurra gorputz beltza dela suposatuz.

20. Eguzkitiko energiaren espektroak $\lambda_m = 4840 \text{ \AA}$ puntuan erakutsi du maximoa. Eguzkia gorputz beltza dela suposatuz, lor ezazu eguzkiko gainazalaren tenperatura.
21. Errepika ezazu 12.7 Adibidea (12. kapitulua) (a) $T = \frac{\theta}{2}$ dugunean, eta (b) $T = 2\theta$ dugunean.
22. Substantzia baten Debye tenperatura karakteristikoa 1800 K da. Lor ezazu C_v -ren balioa 200 K-etan (9.9) ekuazioa erabiliz.
23. Lor ezazu N osziladore lineal identikoz osotutako multzoari dagokion S entropiaren adierazpena, (3.12), (3.13a), (9.1) eta (9.2) ekuazioak erabiliz. Egiazta ezazu, halaber, $T \rightarrow 0$ betetzen denean, $S \rightarrow 0$ beteko dela.
24. Lor itzazu 10.2 irudiko ϵ , σ eta r_0 parametroen balioak, A eta B konstanteen funtzioan, bi molekulen arteko energia potentzialaren adierazpena (Lennard-Jones-ek eta Devonshire-k 1937an emandakoa) honako hau bada:

$$\phi(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6}$$

25. Aurreko ariketako molekulen arteko distantzia r_0 oreka-distantziatik $2r_0$ distantziara handitzen bada, froga ezazu elkarren arteko energia potentziala $\phi(r) = -\frac{\epsilon}{32}$ izango dela.
26. Molekulen arteko energia potentziala Mie gisakoa bada (Mie-k 1907an emandakoa); hots,

$$\phi(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n}$$

lor ezazu B konstantearen adierazpena A , m , n eta r_0 parametroen funtzioan. Beste modu batean esateko, idatz ezazu emandako adierazpena B parametroa agertu ez den forman.

27. Eztabaida ezazu lokalizatu gabeko partikulaz osotutako multzoaren estatistika eta azal ezazu uhin-funtzio simetriko eta antisimetrikoaren esanahia. Halaber, argitu ezazu berauek Bose/Eisntein eta Fermi/Dirac estatistikekin duten erlazioa.
28. Azal ezazu energia-mailak "fardoetan" metatzearen beharra, lokalizatu gabeko partikulaz osotutako multzoaren estatistika aztertu behar denean. Zein da deskribapen honen eta lokalizaturiko partikulez osotutako multzoari dagokionaren arteko aldea ?
29. Azal ezazu partizio-funtzioaren esangura, eta ondoriozta ezazu gas perfektuaren partikula bakarrari dagokiona.
Froga ezazu, ezen emaitza hau, likido sinplearen partizio-funtzioa lortzeko asmotan heda daitekeela.
30. Eztabaida ezazu ondoko baieztapena:
"Mekanika estatistikoaren helburua materiaren propietateak ondorioztatzea da, materia osotzen duten partikulen arteko elkarrekintzei dagozkien lege ezagunak eta materiari buruzko ezaguna den edo asmatutako egitura erabiliz".
31. Desberdin itzazu lokalizaturiko eta lokalizatu gabeko partikulaz osotutako multzoak. Eman itzazu mota horietako multzoen adibideak.
32. Azal itzazu laburki ondoko "kontzeptuak":
(a) entropia eta probabilitatearen arteko erlazioa,
(b) partizio-funtzioa,
(c) lokalizaturiko partikulaz osotutako multzoari dagokion mikroegoeren kopuru osoa.

(b) Galderetarako erantzunak

2. 1.71, 1.14, 0.69, 0.34 eta 0.11 .
3. 840.
5. $Z = e^{\beta\epsilon} + e^{2\beta\epsilon} + e^{3\beta\epsilon}$, eta zatidura $e^{2\beta\epsilon}$.
6. $\sqrt{3} \times 10^8$.
- 7.

n_x	n_x	n_x	g_j	ε_j
1	1	1	1	3
2	1	1	3	6
2	2	1	3	9
3	1	1	3	11
2	2	2	1	12
3	2	1	6	14
4	1	1	3	18
3	3	1	3	19

10. $\bar{v} = 16.25 \text{ ms}^{-1}, v_r = 16.95 \text{ ms}^{-1}$.
11. $v_r = 482 \text{ ms}^{-1}, \bar{v} = 445 \text{ ms}^{-1}, v_m = 394 \text{ ms}^{-1}$.
13. $1.13 \times 10^{18} \text{ J}, 8.2 \times 10^4 \text{ K}$.
14. $1.1 \times 10^{-5}, T = 9040 \text{ K}$.
16. (a) 072 eV .
17. 10^{26} m^{-3} .
18. 0.97 .
19. $1.06 \times 10^5 \text{ m}$.
20. 5990 K .
21. (a) $0.865, 0.117, 0.016$.
- (b) $0.394, 0.239, 0.145$.
22. $2.65 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
24. $\varepsilon = \frac{A^2}{4B}, \sigma = \left(\frac{B}{A}\right)^{\frac{1}{6}}, r_o = 1.12 \left(\frac{B}{A}\right)^{\frac{1}{6}}$.

1 Eranskina:

Stirling hurbilketa

$N! = 1 \times 2 \times 3 \dots \times N$ bete dela dakigunez honako hau ere izango dugula badakigu

$$\begin{aligned}\ln N! &= \ln 1 + \ln 2 + \ln 3 \dots + \ln N \\ &= \sum_{x=1}^N \ln x \\ &= \text{E 1.1 irudiko zabalera unitateko eta } x = N \text{ baliorainoko} \\ &\quad \text{paraleogramo errektangeluarren gainazalen batura,} \\ &\approx N \text{ handietarako } \ln x \text{ funtzioari dagokion azalera,} \\ &\quad 1 \text{ eta } N \text{ balioen artekoa}\end{aligned}$$

Beraz, hauxe dugu:

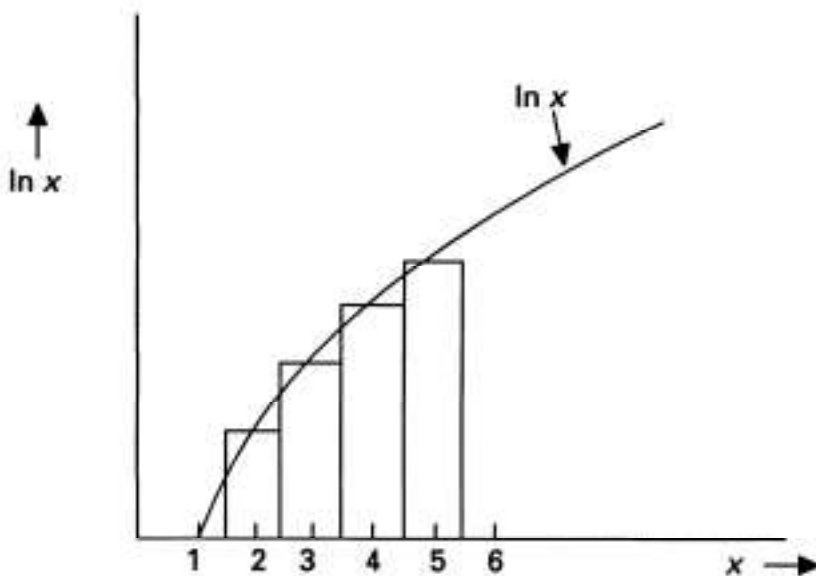
$$\begin{aligned}\ln N! &\approx \int_1^N \ln x dx \\ &= [x \ln x - x]_1^N \\ &= N \ln N - N + 1 \\ \ln N! &\approx N \ln N - N\end{aligned}\tag{E 1.1}$$

$N \gg 1$ denean.

Stirling-ek hurbilketa zehatzagoa eman zuen

$$\ln N! = N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln 2\pi N$$

baina (E 1.1) adierazpenak eman duen emaitza egokia da mekanika estatistikoak erabili ohi dituen N balio handietarako.



E1.1 Irudia. $\ln x$ funtzioak x balio arruntetarako duen histograma.

2 Eranskina:

Lokalizaturiko partikulei dagokien

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_j n_j!} \text{ emaitza}$$

Lehenik, kontsidera dezagun ondokoa: zenbat modutan koka ditzakegu N partikula lokalizatu (bereizgarri) 1, 2 eta 3 zenbakiak erabiliz etiketaturik dauden kutxetan? Baldintzak kutxa bakoitzean n_1, n_2 eta n_3 partikula-kopuruek egon behar dutela eta $N = n_1 + n_2 + n_3$ bete behar dela izango dira.

1. kutxaren kasuan, N partikuletatik n_1 partikula-kopurua hautatzeko moduak ondoko adierazpenak emango digu:

$$NC_{n_1} = \frac{N!}{n_1!(N - n_1)!} \quad (\text{E 2.1})$$

Beraz, $(N - n_1)$ partikula geratuko zaizkigu eta hauetatik n_2 partikula-kopurua aukeratzeko moduak hauxeek dira:

$$(N - n_1)C_{n_2} = \frac{(N - n_1)!}{n_2!(N - n_1 - n_2)!} \quad (\text{E 2.2})$$

Azkenik, argi dagoenez, geratu diren n_3 partikulak 3. kutxan sartzeko modu bakarra dago.

Horrela bada, partikula guztiek hiru kutxak okupatu ditzateken Ω modu-kopurua, (E 2.1) eta (E 2.2) adierazpenak biderkatuz lortuko dugu, hots,

$$\begin{aligned}\Omega &= \frac{N!}{n_1!n_2!(N-n_1-n_2)!} \\ &= \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!}\end{aligned}\quad (\text{E 2.3})$$

Era honetan, kasu orokorrari (1, 2, ..., j, ... zenbakiez etiketaturiko kutxetan, bakoitzean $n_1, n_2, \dots, n_j, \dots$ partikula egongo direlarik, $N = n_1 + n_2 + \dots + n_j + \dots$ partikula sartu behar ditugun kasua) dagokion modu-kopurua ondokoa izango da, (E 2.3) ekuazioaren orokorpena, hain zuzen ere,

$$\begin{aligned}\Omega &= \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_j!\dots} \\ &= \frac{N!}{\prod_j n_j!}\end{aligned}\quad (\text{E 2.4})$$

Hau da (2.5) ekuazioak eman digun emaitza berbera.

3 Eranskina:

Zenbait integral

Testuan zehar azalduko diren zenbait integral laburbilduko ditugu eranskin honetan.

Ondoko integral biak 6.2 atalean ageri dira, molekulen abiaduraren banaketa aztertu dugunean

$$\int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2}$$
$$\int_0^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{8a^2} \left(\frac{\pi}{a} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Maxwell/Boltzmann motako gasaren partikula bakarraren higidura translazionalari dagokion partizio-funtzioa kalkulatu dugunean, honako integral hau erabili dugu (ikus 6.3 atala):

$$\int_0^{\infty} \frac{1}{2} e^{-\lambda \varepsilon} d\varepsilon = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{2\lambda^{\frac{3}{2}}}$$

Bestetik, erabili ditugun beste hiru integral ondokoak dira:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^x - 1} dx = \frac{2.612\pi^{\frac{1}{2}}}{2} = 2.315 \quad (\text{ikus 8.2 atala})$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15} \quad (\text{ikus 8.5 atala})$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15} \quad (\text{ikus 9.4 atala})$$

4 Eranskina:

Zenbait emaitza termodinamiko

Demagun N partikulaz osotutako multzoa dugula. P , V eta T egoera-aldagaiak erabiliz, multzoaren egoera deskribatu egin daitekeela suposatuko dugu. Multzoaren azterketarako termodinamikaren edo mekanika estatistikoaren ikuspuntuak erabil ditzakegu, eta aipatutako bi hurbilketa hauen arteko "zubi"tzat zenbait ekuazio har ditzakegu. Seguruenik, mota hauetako ekuaziorik erabiliena ondokoa da

$$S = k_B \ln \Omega \quad (\text{E 4.1})$$

(E 4.14) eta (E 4.15) ekuazioak ere gauza berberaren adibideak dira.

Ondoren, hurbilketa termodinamikoari ekingo diogu. Multzoarekin lotuta, multzoaren neurriarekiko, hau da N -rekiko proportzionalak diren zenbait *propietate estentsibo* daude. V bolumena, S entropia eta U barne-energia dira propietate estentsiboen adibideak. Bestelako propietateek, *propietate intentsiboak* deritzenak, ez dute multzoaren neurriarekiko menpekotasunik; adibidea modura P presioa eta T tenperatura aipa ditzakegularik.

Demagun, egoera-aldaketa infinitesimal batean zehar multzoak dQ bero-kantitatea zurgatu duela. Termodinamikaren lehenengo legearen arabera ondokoa idatz dezakegu:

$$dU = dQ + dW, \quad (\text{E 4.2})$$

non dU barne-energiaren aldakuntza eta $dW = -PdV$ multzoaren gainean egindako lana diren. Gainera, aldaketa itzulgarria denez eta bigarren legearen arabera, honako hau idatziko dugu:

$$dQ = TdS \quad (\text{E 4.3})$$

eta beraz, azken adierazpen biak kontutan hartuz, hauxe izango dugu:

$$dU = TdS - PdV \quad (\text{E 4.4})$$

Honi termodinamikaren *oinarrizko ekuazioa* deritzogu.

Ondoren, hiru kantitate definituko ditugu: H entalpia, F Helmholtz funtzioa (energia askea) eta G Gibbs funtzioa,

$$H = U + PV \quad (\text{E 4.5})$$

$$F = U - TS \quad (\text{E 4.6})$$

$$G = F + PV = U - TS + PV \quad (\text{E 4.7})$$

(Testuan zehar ez ditugu H eta G esplizituki erabili.)

PVT sistema edo multzo *itxiaren* oreka-egoeren artean funtzio hauek dituzten aldakuntzak kontsideratuko ditugu. (Sistema itxian dagoen materia-kantitatea finkoa da, hots, sistemak ez du materiari elkarraldatu. Ikus 5.5 atala.)

Hortaz, ondokoa dugu:

$$dU = TdS - PdV \quad (\text{E 4.4})$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

(E 4.4) ekuazioa erabiliz azken hiru ekuazioetan dU diferentziala ezabatuko dugu, eta beraz,

$$dH = TdS + VdP \quad (\text{E 4.8})$$

$$dF = -TdS - PdV \quad (\text{E 4.9})$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (\text{E 4.10})$$

Har dezagun berriro (E 4.4) ekuazioa. Kontsidera deitzagun U barne-energia, S entropia eta V bolumenaren funtzio modura; hortaz:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

zeinak (E 4.4) ekuazioarekin alderatuz ondokoa emango digun:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (\text{E 4.11})$$

dH, dF eta dG kasuetan, prozedura berbera erabiliz, F -ren kasuan, esaterako, hauxe dugu:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (\text{E 4.12})$$

Ondoren, sistema irekia kontsideratuko dugu, zeinean materia-kantitatea (N partikula-kopurua) finkoa ez den. (E 4.4) ekuazioaren ordeztu ondokoa idatzi behar dugu

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (\text{E 4.13})$$

dagoeneko, N konstantea ez baita. μ kantitatea 5.5 atalean aipatu dugun potentzial kimikoa da.

Demagun, gure multzoa ezerezetik abiatuta T , P eta μ aldagaiak konstanteak direlako pausoak emanez eraiki dugula. Emandako pausoekin lotuta dagoen (E 4.13) motako ekuazioak batu beharko ditugu gure azken multzoaren egoera adieraziko duen ekuazioa lortzeko, eta ondorioz honako hau idatzi beharko dugu:

$$\sum dU = U, \sum dS = S, \sum dV = V, \sum dN = N, \text{ beraz:}$$

$$U = TS - PV + \mu N$$

edo beste hau

$$U - TS + PV = G = \mu N$$

lortuko dugularik.

Ekuazio horrek hauxe frogatu du: partikula-mota *bakarra* dagoeneko kasuan potentzial kimikoak Gibbs partikula-unitateko energia emango digula.

Eranskinaren hasieran (E 4.1) zubi ekuaziotzat hartu dugu, eta ondoko beste bi hauek ere mota horretakoak dira

$$F = -k_B T \ln Z \quad (\text{E 4.14})$$

eta

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) \quad (\text{E 4.15})$$

Aipatutako hiru ekuazioen ezkerreko atalean kantitate termodinamiko bat dago, eta eskuineko atalean mekanika estatistikoaridagokion kantitate bat dago. Irakurketa osagarri moduan Finn-ek idatzitako *Thermal Physics* izeneko liburura jo dezake irakurleak.

5 Eranskina:

Konstante fisikoak

<i>Kantitatea</i>	<i>Ikurra</i>	<i>Balioa</i>
Planck konstantea	h	$6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$
Boltzmann konstantea	k_B	$1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
Avogadro konstantea	N_A	$6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Gas konstantea	R	$8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Elektroiaren karga	e	$1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$
Elektroiaren masa	m_e	$9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Protoiaren masa		$1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Bohr magnetoia	μ_B	$9.27 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
Espazio librearen permitibitatea	μ_0	$4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$
Stefan konstantea	σ	$5.67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
Argiaren abiadura	c	$3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
BN-etan GI-ren bolumen molarra		2.24ℓ
Egurats-presioa		$1.01 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$
${}^4_2\text{He}$ atomaren masa		$6.65 \times 10^{-27} \text{ kg}$
${}^3_2\text{He}$ atomoaren masa		$5.11 \times 10^{-27} \text{ kg}$
1 elektron volta		$1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$

Erreferentziak

2. KAPITULUA

Liburuak

Finn C. B. P., 1989, *Thermal physics*, Routledge. London.

Rushbrooke, G. S., 1949, *Statistical mechanics*, Oxford University Press.

Schrödinger, E., 1948, *Statistical thermodynamics*, Cambridge University Press.

Wilks, J., 1961, *The third law of thermodynamics*, Oxford University Press.

Arikuluak

Offenbacher, E. L., 1965, *Amer. J. Phys.*, **33**, 950.

Tricvna, D. H., 1964, *Amer. J. Phys.*, **32**, 790.

3. KAPITULUA

MacDonald, D. K. C., 1963, *Introductory statistical mechanics for physicists*, John Wiley, New York (p. 25).

4. KAPITULUA

Tabor. D., 1979, *Gases, liquids and solids*, Cambridge University Press.

Wilks. J., 1961, *The Third law of thermodynamics*, Oxford University Press.

5. KAPITULUA

Guenault, T., 1988, *Statistical physics*, Routledge, London.

MacDonald, D. K. C., 1963, *Introductory statistical mechanics for physicists*, John Wiley, New York (pp. 78 and 152).

Matthews, P. T., 1963, *Introduction to quantum mechanics*, McGraw-Hill Publishing Company, New York.

6. KAPITULUA

I Zatia

Finn (Ikus 2. kapituluko erreferentzien zerrenda).

Nash, L. K., 1968, *Elements of statistical thermodynamics*, Addison-Wesley London (Part II).

Pendlebury, J. M., 1985, *Kinetic theory*, Adam Hilger, Bristol.

Rosser, W. G. V., 1986, *An introduction to statistical physics*, Ellis Horwood Chichester.

Rushbrooke, G. S., 1949, *Statistical mechanics*, Cambridge University Press.

Tabor, D., 1979, *Gases, liquids and solids*, Cambridge University Press.

II Zatia

Gopal, E. S. R., 1974, *Statistical mechanics and properties of matter*, Ellis Horwood, Chichester.

Rosser (Ikus I Zatiari dagokion zerrenda).

7. KAPITULUA

Guenault (Ikus 5. kapituluari dagokion zerrenda).

Kittel, C., 1976, *Introduction to solid state physics*, John Wiley, New York.

MacDonald, D. K. C., 1963, *Introductory statistical mechanics for physicists*, John Wiley, New York (p. 85).

Rosenberg, H. M., 1989, *The solid state*, Oxford University Press.

Rosser, W. G. V., 1982, *An introduction to statistical physics*, Ellis Horwood, Chichester.

Wilks, J., 1961, *The third law of thermodynamics*, Oxford University Press.

8. KAPITULUA

Liburuak

Kittel, C., 1958, *Elementary statistical physics*, John Wiley, New York (p. 96).

MacDonald (Ikus 7. kapituluari dagokion zerrenda).

Arikuluak

London, F., 1938, *Phys. Rev.*, **54**, 947.

9. KAPITULUA

Guenault, T., 1988, *Statistical physics*, Routledge, London.

Kittel, C., 1976, *Introduction to solid state physics*, John Wiley, New York.

10. KAPITULUA

Liburuak

Mayer, J. E. and M. G., 1977, *Statistical mechanics*, Second edition, John Wiley, New York.

Pryde, J. A., 1966, *The liquid state*, Hutchinson University Library, London.

Rushbrooke, G. S., 1949, *Statistical mechanics*, Oxford University Press.

Temperley, H. N. V., 1956, *Changes of state*, Cleaver-Hume Press~ London.

Temperley, H. N. V. and Trevena D. H., 1978, *Liquids and their properties*, Ellis Horwood, Chichester.

Temperley, H. N. V., Rowlinson, J. S. and Rushbrooke, G. S., (Eds), 1968, *Physics of simple liquids*, North-Holland, Amsterdam.

Trevena, D. H., 1975, *The liquid phase*, Wykeham Science Series, London.

Trevena, D. H., 1987, *Cavitation and tension in liquids*, Adam Hilger, Bristol.

Arikuluak

Alder, B. J. and Wainwright, T. W., 1957, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1208, eta 1959, *J. Chem. Phys.*, **31**, 459.

Kirkwood, J. C., 1935, *J. Chem. Phys.*, **3**, 300.

Percus, J. K., and Yevick, G. J., 1958, *Phys. Rev.*, **110**, 1.

11. KAPITULUA

Liburuak

Dugdale, J. S., 1966, *Entropy and Low Temperature Physics*, Hutchinson University Library, London.

Gopal, E. S. R., 1974, *Statistical Mechanics and Properties of Matter*, Oxford University Press.

Wilks, J., 1961, *The third Law of Thermodynamics*, Oxford University Press.

statistical mechanics an introduction

David H. Trevena, University Reader in Physics, The University of Wales
Aberystwyth, UK

Esku artean duzun sarrera-liburu zehatz honek, Mekanika Estadistikoa-k, Maxwell/Boltzmann, Fermi/Dirac eta Bose/Einstein motako estatistikak lantzeaz gain berauen gasetarako eta solidoetarako, metalak eta erdieroaleak barne, aplikazioak ere aztertu ditu.

Hasierako sarrera historiokoari ekin ondoren, mekanika estatistikoaren oinarriko ideiak aztertu ditu liburuak. Maxwell/Boltzmann banaketa eta partizio-funtzioa lortutakoan, gasen tratamendu sakona dator. Bi dira liburuak dituen ezaugarri berriak, likidoen buruzko kapitulua eta landuriko adibideen buruzko kapitulua osoa.

Irakurlea: fisika, matematika aplikatua, kimika fisikoa, ingeniari kimikoa, metalurgia, materialen zientzia eta polimeroen zientzia karreretako bigarren eta hirugarren kurtsoetako ikasleentzako idatzia, eta gol-hezkuntzako ikerlarientzat, gobernuko zentruetakoentzat eta industriakoentzat ere liburu erabilgarri izatea nahi duena.

David Trevena: Wales-eko Unibertsitatean ohorearekin lizentziatu ondoren doktoretza-tesia ere lortu zuen. Cambridge-n bigarren doktoretza-tesia egin ondoren likidoetako kabitazioaren ikerketarekin jarraitu zuen, aipatutako esparruan egindako lanagatik D. Sc. delako saria eman ziotelarik. Beste lau liburu idazteaz gain, kabitazioa eta egoera likidoaren fisikari buruzko 50 artikulua baino gehiago idatzi ditu. Hogeita hamar urte baino gehiagoz mekanika estatistikoaren irakastearen esperientzia dauka.

«Liburu hau Hezkuntza, Unibertsitate eta
Ikerketa Sailaren laguntzaz argitaratu da»

ISBN 84-86967-78-3



9 788486 196778