

Dlaczego gaz elektronowy nie chce być gazem doskonałym?

Jan BLINOWSKI

W drugiej połowie XIX i w pierwszych latach XX wieku sformułowane zostały podstawy klasycznej fizyki statystycznej. Używając języka teorii prawdopodobieństwa, teoria ta pozwoliła powiązać makroskopowe własności prostych układów fizycznych, np. porcji gazu pod tłokiem czy kawałka ciała stałego, z mechanicznymi własnościami atomów. Jednym z pierwszych wielkich sukcesów teorii było wyliczenie przez Maxwella i Boltzmann rozkładu energii cząsteczek w rozrzedzonych gazach i uzasadnienie prawa ekwipartycji energii. Wyniki te zilustrujemy, odwołując się do wyprowadzonego wiele lat później rozkładu Gibbsa. Najpierw jednak przypomnimy kilka podstawowych pojęć fizyki statystycznej.

Ważnymi pojęciami fizyki statystycznej są stany mikroskopowe i makroskopowe układu wielu cząstek. W fizyce klasycznej aby zdefiniować stan mikroskopowy układu, składającego się z N punktów materialnych, trzeba podać $3N$ liczb określających współrzędne ich wektorów położeń i $3N$ liczb określających współrzędne ich wektorów prędkości albo pędu. Mówimy, że taki układ ma $3N$ translacyjnych stopni swobody. (Dla cząstek o wewnętrznej strukturze, mogących rotować lub drgać, liczba stopni swobody byłaby większa.) Do zdefiniowania stanu makroskopowego porcji gazu pod tłokiem w równowadze mechanicznej i cieplnej z otoczeniem wystarczy podać wartości dwu niezależnych parametrów stanu, tzn. dwu spośród trzech wielkości fizycznych: temperatury, ciśnienia, objętości. (Dla bardziej złożonych układów liczba niezależnych parametrów stanu jest większa.) Oczywiście jest, że każdemu makroskopowemu stanowi równowagi odpowiada bardzo wiele różnych stanów mikroskopowych, przez które przebiega układ w czasie swojej ewolucji.

Gibbs wykazał, że jeśli w stanie o ściśle określonej energii układu bardzo wielu cząstek wydzielić niewielki podukład składający się z N cząstek, to gęstość prawdopodobieństwa $W(A)$ znalezienia tego podukładu w określonym stanie mikroskopowym A jest wprost proporcjonalna do tzw. boltzmanowskiego czynnika wykładniczego $\exp(-E_A/kT)$, gdzie E_A jest energią stanu A , T jest temperaturą bezwzględną, a k stałą Boltzmann. Wynik Gibbsa pozostaje słuszny w fizyce kwantowej, tyle że tam stany mikroskopowe układów dają się ponumerować liczbami całkowitymi i należy mówić o prawdopodobieństwie, a nie o gęstości prawdopodobieństwa.

O gęstości prawdopodobieństwa $W(x)$ mówimy wtedy, gdy zmienna losowa x ma rozkład ciągły, tzn. może przybierać wszelkie wartości z pewnego skończonego lub nieskończonego przedziału liczb rzeczywistych. Prawdopodobieństwo $P(X, \Delta x)$, że zmienna x jest w przedziale $(X - \Delta x/2, X + \Delta x/2)$, wiąże z gęstością prawdopodobieństwa wzór $P(X, \Delta x) = \int_{X - \Delta x/2}^{X + \Delta x/2} W(x) dx$. Dla dostatecznie małych Δx zachodzi przybliżona równość $P(X, \Delta x) \cong W(X) \Delta x$.

W układzie cząstek nieoddziałujących lub oddziałujących jedynie w chwilach zderzeń, zamkniętym w sześciennym pudle o krawędziach L , energia jest sumą energii kinetycznych poszczególnych cząstek. W tej sytuacji czynnik boltzmanowski staje się iloczynem czynników boltzmanowskich poszczególnych cząstek. Jeśli zatem stany poszczególnych cząstek są zupełnie niezależne od pozostałych, a tak jest dla klasycznego gazu doskonałego, to gęstość prawdopodobieństwa $W(A)$ staje się iloczynem gęstości prawdopodobieństwa $w(a_i)$ ($i = 1, 2, \dots, N$) wszystkich cząstek, gdzie a_i oznacza stany i -tej cząstki. Gęstości te mają postać

$$w(a) = C \exp(-E_A/kT),$$

gdzie E_a jest energią cząstki w stanie a .

Stałą C można wyznaczyć z warunku unormowania prawdopodobieństwa, to znaczy warunku, by prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w dowolnym stanie a , czyli w dowolnym miejscu w objętości L^3 i z dowolnym pędem \vec{p} , było równe jedności. O cząstkach, dla których obowiązuje powyższy wzór, mówi się, że mają statystykę boltzmanowską. Zauważmy jeszcze, że energię E_a można przedstawić w postaci sumy energii związanych z ruchami w trzech prostopadłych kierunkach osi x , y i z . Tym samym $w(a)$ można przedstawić jako iloczyn trzech gęstości prawdopodobieństwa odpowiadających stanom ruchu wzdłuż trzech osi w_x, w_y, w_z , gdzie np.

$$w_x = c \exp(-p_x^2/2mkT).$$

Stałą $c = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{m}{2\pi T}}$ wyznacza się z warunku unormowania prawdopodobieństwa, który tym razem ma postać: $L \int_{-\infty}^{+\infty} w_x dp_x = 1$.

Stąd już tylko krok do prawa ekwipartycji energii. Prawo to głosi, że średnia energia, przypadająca na każdy stopień swobody układu, wynosi $(1/2)kT$. Aby obliczyć tę średnią energię, należy obliczyć całkę $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{p_x^2}{2m} w_x dv_x$, całkę tego typu można jednak znaleźć w każdej tablicy całek oznaczonych:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}.$$

Zgodnie z prawem ekwipartycji energia wewnętrzna mola gazu doskonałego jest równa $U = 3N_A \cdot (1/2)kT = (3/2)RT$, gdzie N_A jest liczbą Avogadry, a R stałą gazową. Tym samym molowe ciepło właściwe gazu doskonałego w stałej objętości $C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{\Delta T}$ nie zależy od temperatury i wynosi $(3/2)R$. Takie wartości rzeczywiście otrzymuje się doświadczalnie dla rozrzedzonych gazów jednoatomowych.

Dla cząsteczek dwuatomowych dochodzą na każdą cząsteczkę dwa rotacyjne stopnie swobody i jeden oscylacyjny, który należy liczyć podwójnie, gdyż do średniej energii kinetycznej dochodzi równa jej średnia energia potencjalna drgań. Z zasady ekwipartycji energii wynika więc, że ciepło właściwe takich gazów także powinno być niezależne od temperatury i równe $(7/2)R$. Tu właśnie zaczynają się kłopoty z zasadą ekwipartycji. W odróżnieniu od sytuacji w gazach jednoatomowych doświadczalne wartości ciepła właściwego dla gazów dwuatomowych silnie zależą od temperatury. W niskich temperaturach wynoszą około $(3/2)R$, w wysokich temperaturach $(5/2)R$, a w temperaturach zbliżonych do temperatury rozpadu cząsteczek na atomy znowu rosną, ale nigdy nie osiągają $(7/2)R$.

Dlaczego prawo ekwipartycji energii nie obowiązuje dla rotacyjnych i oscylacyjnych stopni swobody? Odpowiedź na to pytanie dała mechanika kwantowa. Okazało się, że energie ruchów rotacyjnych i oscylacyjnych są skwantowane, mogą przybierać tylko niektóre wartości. W tych warunkach obliczenie średniej energii musi przebiegać inaczej. Całkowania w warunkach normalizacyjnym prawdopodobieństwa i przy obliczaniu energii średniej trzeba zastąpić sumowaniem względem dozwolonych wartości energii. Tak otrzymane wyniki dobrze zgadzają się z doświadczeniem.

Jednak znacznie większe i trudniejsze do wyjaśnienia kłopoty pojawiły się przy próbach zastosowania zasady ekwipartycji do obliczenia ciepła właściwego gazu swobodnych elektronów w metalach i do obliczenia rozkładu widmowego energii gazu fotonowego. Ograniczmy się tutaj do gazu elektronowego. Ciekawe własności fotonów warte są oddzielnego omówienia.

Na początku XX wieku było już jasne, że nośnikami prądu w metalach są elektrony, pomiary Thomsona stosunku e/m , ładunku do masy, pomiary Millikana ładunku elementarnego, w połączeniu z pomiarami zjawiska Halla pozwoliły ustalić nie tylko cechy elektronów, ale i wykazać, że koncentracja elektronów w metalach jest bardzo duża, tego samego rzędu, co koncentracja dodatnio naładowanych jonów. Poruszające się prawie swobodnie elektrony powinny zgodnie z prawem ekwipartycji wносить duży, niezależny od temperatury przyczynek do ciepła właściwego metali. Pomiary ciepła właściwego dla kryształów izolatorów wykazywały, że ich ciepło właściwe w niskich temperaturach dąży do zera proporcjonalnie do trzeciej potęgi temperatury. Przyjmując, że przyczynek do ciepła właściwego sieci krystalicznej metali jest

podobny jak dla izolatorów, spodziewano się, że ciepło właściwe metali z powodu swobodnych elektronów powinno być zawsze znacznie większe niż dla izolatorów. Pomiary w wysokich temperaturach nie wykazały jednak istotnych różnic między metalami i izolatorami, a dokładne badania w niskich temperaturach ujawniły niewielki przyczynek do ciepła właściwego, liniowy względem temperatury. Przyczynek ten, występujący we wszystkich metalach, a nieobecny w izolatorach, przypisano swobodnym elektronom. Pozostawało jednak tajemnicą, dlaczego w tak drastyczny sposób przewidywania oparte na prawie ekwipartycji rozmiągają się z rzeczywistością. Było to tym bardziej niezrozumiałe, że w odniesieniu do ruchów postępowych przewidywania mechaniki kwantowej pokrywają się pod wieloma względami z rozważaniami klasycznymi. Energia jest taką samą funkcją pędu cząstki jak w fizyce klasycznej i, jeśli tylko objętość układu jest dostatecznie duża, współrzędne wektorów pędu cząstek kwantowych mogą przybierać dowolnie bliskie sobie wartości. Także rozkład przestrzenny nieoddziałujących cząstek w objętości V jest – podobnie jak dla klasycznego gazu – jednorodny. (W fizyce kwantowej nie można jednocześnie ustalać ściśle wartości pędu i położenia, toteż do odróżniania stanów cząstki swobodnej w pudle wystarczają trzy składowe wektora jej pędu.)

Kluczem do tajemnicy okazała się zasada Pauliego, zgodnie z którą w układzie nieoddziałujących, nierozróżnialnych cząstek, nie może być cząstek o identycznych stanach. Zasada ta wynika z nierozróżnialności cząstek w mechanice kwantowej i ograniczeń, jakie stąd wynikają dla funkcji falowych cząstek. Wszystkie cząstki elementarne podzielić można na dwie klasy – fermiony, których funkcje falowe muszą zmieniać jedynie znak przy zamianie miejscami dwu dowolnych identycznych cząstek, oraz bozony, których funkcje falowe nie ulegają zmianie przy takich zamianach. Elektrony są fermionami obdarzonymi wewnętrznym momentem pędu – spinem, oraz związanym z nim momentem magnetycznym. Każdemu pędowi swobodnego elektronu mogą odpowiadać dwa stany różniące się kierunkiem spinu i momentu magnetycznego. Można jednak dla prostoty podzielić wszystkie elektrony na dwie grupy o różnych kierunkach spinu i rozpatrywać każdą grupę z osobna, jakby to były dwa różne rodzaje cząstek.

Zasada Pauliego, obowiązująca dla fermionów, sprawia, że nawet dla układu zupełnie nieoddziałujących elektronów, mimo że energia występująca w wykładniku w rozkładzie Gibbsa pozostaje sumą energii kinetycznych wszystkich cząstek, wartości współrzędnych pędów przybieranych przez elektrony o jednym kierunku spinu nie są niezależnymi zmiennymi losowymi, lecz są w pewnym stopniu współzależne. Każdy stan N nieoddziałujących elektronów o wybranym kierunku spinu scharakteryzowany jest przez N wektorów pędu, z których żaden nie może występować więcej niż raz

i w dodatku żaden z tych wektorów nie może być przypisany konkretnej cząstce. Można jedynie powiedzieć, że jedna cząstka ma pęd \vec{p}_1 , jedna \vec{p}_2 itd. Wygodnie jest więc dla rozróżniania stanów wielocząstkowych wprowadzić pojęcie liczb obsadzeń n_i dla jednocząstkowych stanów. Każdy stan wielocząstkowy w układzie nieoddziałujących fermionów określamy, podając liczby obsadzeń wszystkich stanów jednocząstkowych. Dla i -tego stanu jednocząstkowego liczba obsadzeń równa jest 1, o ile jakaś cząstka układu jest w stanie i , a równa jest 0, jeśli w układzie nie występuje cząstka o takim stanie. Nie istnieje, niestety, elementarny sposób wyprowadzenia wzoru na zależność średniej liczby obsadzeń od energii E stanu i temperatury T . Wzór ten nosi nazwę rozkładu Fermiego–Diraca i ma postać:

$$n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-\mu}{kT}\right)}.$$

Stała μ nosi nazwę poziomu lub energii Fermiego i musi być ustalona z warunku unormowania całkowitej liczby cząstek – suma liczb obsadzeń musi być równa liczbie cząstek w układzie $\sum_a n(E_a) = N$. Mówimy ogólnie o sumowaniu względem stanów jednocząstkowych, a nie względem różnych wektorów pędu cząstki, gdyż rozkład Fermiego–Diraca obowiązuje także dla fermionów w zewnętrznych polach, gdy stany jednocząstkowe trzeba numerować innymi liczbami kwantowymi. Zauważmy, że funkcja Fermiego–Diraca dla temperatur dążących do zera dąży do funkcji schodkowej – równej 1 dla energii mniejszych od μ i 0 dla energii większych od μ . Dla przypadku gazu swobodnych elektronów oznacza to, że w najniższym stanie energetycznym układu całkowita energia kinetyczna nie jest równa zeru jak w gazie doskonałym, lecz jest bardzo duża. Choć pojedynczy elektron może mieć zerową energię kinetyczną, w układzie występują także elektrony o energiach większych, aż do energii Fermiego. Poziom Fermiego w metalach jest rzędu kilku elektronowoltów, a więc jest o dwa rzędy wielkości większy od kT w temperaturach pokojowych.

W temperaturach różnych od zera, dopóki kT jest znacznie mniejsze od μ , funkcja Fermiego–Diraca

w dalszym ciągu przypomina schodek, tyle że nieco wygładzony – dla $E = \mu$ mamy $n(E) = 1/2$, ale już dla energii większych lub mniejszych o kilka kT wartości $n(E)$ są praktycznie takie same jak w temperaturze zera bezwzględnej – 1 albo 0. Oznacza to, że w skończonych, niezbyt wysokich, temperaturach tylko niewielka część elektronów, z przedziału energii rzędu kilku kT , ma energie wyższe niż dla $T = 0$. Wszystkie pozostałe elektrony mają takie same energie jak w temperaturze zera bezwzględnej. Prawo ekwipartycji energii nie stosuje się zupełnie do fermionów w niskich temperaturach!

Bez jakichkolwiek rachunków można przewidzieć zależność ciepła właściwego gazu elektronowego od temperatury. Liczba elektronów, które zmieniły swoje energie, jest proporcjonalna do kT i same zmiany ich energii są rzędu kT . Tym samym różnica ΔU między całkowitą energią układu w temperaturze T i energią w temperaturze zerowej jest proporcjonalna do kwadratu temperatury, a ciepło właściwe w stałej objętości musi więc dla gazu elektronowego w niezbyt wysokich temperaturach być liniową funkcją temperatury!

W bardzo wysokich temperaturach dla gazu elektronowego o bardzo małej gęstości poziom Fermiego staje się ujemny, funkcja Fermiego–Diraca rozmywa się na bardzo szeroki obszar i dla prawie wszystkich energii przypomina funkcję Boltzmanna z bardzo małym prawdopodobieństwem obsadzenia każdego ze stanów. W tych warunkach zasada Pauliego staje się mało istotna i w tym zakresie temperatur ciepło właściwe gazu elektronowego dąży do klasycznego wyrażenia $(3/2)NkT$ wynikającego z zasady ekwipartycji energii. Klasyczną statystykę boltzmanowską można więc uważać za graniczny przypadek statystyki Fermiego–Diraca.

Sprawa ciepła właściwego elektronów jest tylko jedną z wielu konsekwencji zasady Pauliego i statystyki Fermiego–Diraca obowiązujących wszystkie fermiony zarówno na szczeblu atomowym, jak i w astrofizyce, poczynając od wyjaśnienia struktury układu okresowego pierwiastków, a skończywszy na równaniach stanu białych karłów i gwiazd neutronowych.



Rozwiązanie zadania M 903.

Istotną informację stanowi tylko to, że za drugim razem wśród wyciągniętych pileczek były dokładnie dwie pomalowane; kolory nie są ważne. Oznaczmy przez N nieznaną liczbę pileczek, które na początku były w pudle. Oczywiście $N \geq 18$ i prawdopodobieństwo tego, że zaszło zdarzenie opisane w zadaniu, wynosi

$$p_N = \frac{\binom{10}{2} \binom{N-10}{8}}{\binom{N}{10}}.$$

Obliczając stosunek p_{N+1}/p_N , można sprawdzić, że

$$p_{18} < p_{19} < \dots < p_{49} = p_{50} > p_{51} > \dots$$

W miarę rozsądne byłoby więc przypuszczenie, że $N = 49$ lub $N = 50$. Ale czy 49, czy 50? Jeśli np. wiemy, że pileczki sprzedawane są w paczkach po 10 szt., to druga możliwość wydaje się bardziej

atrakcyjna (chyba że osoba wrzucająca pileczki przywłaszczyła sobie jedną z nich). A jeśli pileczki paczkowane są po trzy? A co, jeśli nasza odpowiedź zostanie uznana za dopuszczalną (i wtedy w nagrodę dostaniemy całe pudło *Innego Proszku do Prania*), jeśli wskazując N , pomylimy się co najwyżej o 2? Czy należałoby wtedy wybrać takie N , żeby

$$p_{N-2} + p_{N-1} + p_N + p_{N+1} + p_{N+2}$$

było maksymalne? A jeżeli można pomylić się o 10%? A co robić, jeśli widać, że w pudle nie zmieściłoby się nawet 40 pileczek?

Wnikliwemu Czytelnikowi proponujemy dalsze samodzielne rozmyślanie nad znaczeniem słowa *niewiadoma* w rachunku prawdopodobieństwa. Okazuje się, że czasami ważne jest nie tylko to, czego nie wiemy, ale również, „w jaki sposób” tego nie wiemy.