

43 Kvantna statistika

Molekule - Molekularni plin - Kristali - Elektronski plin - Elektroni v kovinah - Elektroni v kristalih - Polprevodniki - Zvezdna plazma - Fotonski plin - Fotoni v votlini

43.1 Molekule

Molekulske vezi Atomi se združujejo v molekule. Na podlagi doslej povedanega si predstavljamo, da vezavo ustvarjajo le elektroni v zunanji lupini atomov - valenčni elektroni. Notranje lupine atomov ostajajo pri tem bolj ali manj nespremenjene. Možna sta dva mejna primera. Valenčni elektroni dveh atomov se zberejo v vmesnem prostoru med obema in s svojo privlačno silo zlepijo preostala pozitivna iona, na primer $(H^+)--(H^+)$. To je *kovalentna vez*. Ali pa valenčni elektroni enega atoma preidejo k drugemu atomu in ga povsem obkrožijo, nakar se nastala iona privlači, na primer $(H^+)(Cl^-)$. To je *ionska vez*. Druge vezi so nekje vmes. Elektronski oblak nastale molekule opisuje pripadajoča večdelčna valovna funkcija. Da bi jo - brez približkov - izračunali iz ustrezne valovne enačbe, je nemogoče. Ukvarjanje s približnimi rešitvami pa je težavno in ga prepuščamo specialistom.

Vrtenje molekul Molekule, sestavljene iz majhnega števila atomov, so bolj ali manj toge. Togo telo, ki se vrti okoli izbrane težiščne osi, ima vrtilno količino $L = J\omega$, pri čemer je J vztrajnostni moment telesa glede na aktualno vrtilno os. Kinetična energija vrtenja znaša $E = \frac{1}{2}J\omega^2$. Iz obeh enačb sledi $E = L^2/2J$. Upoštevamo, da je vrtilna količina kvantizirana (42.61) in dobimo za energije rotatorja

$$E = \frac{\hbar^2}{2J} l(l+1), \quad l = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (43.1)$$

Vsako stanje z danim l je še $(2l+1)$ -krat degenerirano po projekciji vrtilne količine.

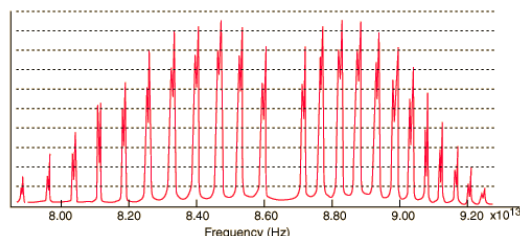
Najpreprostejše molekule so dvoatomne, na primer H_2 ali HCl . Če sta atoma oddaljena za R in imata masi m_1 in m_2 , znaša njun vztrajnostni moment pri vrtenju okrog katerekoli pravokotne težiščne osi $J = \mu R^2$, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$. Predpostavimo, da so možni le taki sevalni prehodi (emisijski in absorpcijski) med energijskimi stanji, da $\Delta l = \pm 1$. Pri skoku $l+1 \rightarrow l$ se torej zmanjša energija rotatorja za $\Delta E = (\hbar^2/J)l$. Frekvence izsevanih črt zato linearno naraščajo z l : emisijski spekter je črtast in ekvidistanten. Enako velja za absorpcijski spekter. Sevalne prehode pričakujemo le pri polarnih molekulah, recimo pri HCl , ne pa tudi pri nepolarnih, recimo H_2 (slednje namreč nimajo električnega dipolnega momenta). Vrednost J ocenimo na $(1 \text{ u})(1 \text{ \AA})^2$, kar ustreza energijskim spremembam $\Delta E \sim 10^{-3} \text{ eV}$ oziroma valovnim dolžinam $\lambda \sim 0,1 \text{ mm}$. Črte vrtilnega spektra zato pričakujemo v mikrovalovnem področju.

Nihanje molekul Vezi med atomi v molekuli niso povsem toge: atomi tudi nihajo okoli ravnovesnih leg. Najpreprostejše je nihanje dvoatomne molekule: v prvem približku je to kar harmonično nihalo z reducirano maso μ v kvadratnem potencialu $U(r) = U(r_0) + \frac{1}{2}k(r - r_0)^2$. Lastne vrednosti takega *oscilatorja* že poznamo (42.33); to so

$$E = \hbar\omega_0(n + 1/2), \quad (43.2)$$

pri čemer $\omega_0^2 = k/\mu$. Dovoljeni so prehodi iz vseh višjih v vsa nižja stanja in obratno. Pri prehodu med sosednjima nivojema se izseva/absorbira foton frekvence $\omega_0/2\pi$. To je najnižja frekvenca. Ostale frekvence so njeni celoštevilčni mnogokratniki. Spektralne črte so torej ekvidistantne. Vrednost ω_0^2 ocenimo na $2 \cdot (1 \text{ eV}) / (1 \text{ \AA})^2 (1 \text{ u})$, kar ustreza energijskim spremembam $\Delta E \sim 0,1 \text{ eV}$ oziroma valovnim dolžinam $\lambda \sim 10 \text{ \mu m}$. Črte nihajnega spektra torej pričakujemo v infrardečem območju.

Vrtilno-nihajni spektri Molekule hkrati nihajo in se vrtijo. Vsaka molekula je v nekem stanju (n, l) in lahko skoči v višje ali nižje nihajno stanje $n \pm m$ in hkrati v višje ali nižje vrtilno stanje $l \pm 1$. Takemu prehodu ustreza sprememba energije $\Delta E = \pm m \cdot \hbar\sqrt{k/\mu} \pm l \cdot \hbar^2/J = \pm m \cdot A \pm l \cdot B$. Posamične molekule v plinu skačejo vsaka po svoje: vrši se množica različnih preskokov. Faktor A je mnogo večji od B , zato je nastali spekter sestavljen iz ločenih paketov črt. Središča paketov so med seboj energijsko oddaljene za A , črte v njih pa med seboj za B .



Slika 43.1 Vrtilno-nihajni spekter HCl za nihajni prehod iz osnovnega v prvo vzbujeno stanje ter s sočasnimi vrtilnimi prehodi. (HyperPhysics)

Meritve z infrardečim absorpcijskim spektrometrom potrjujejo predvidevanja. Še več: iz izmerjenega središča A prvega paketa črt lahko izračunamo elastično konstanto. In iz izmerjenih razmikov B med črtami v paketu lahko izračunamo vztrajnostne momente ter iz njih dolžine dvoatomnih molekul. Za HCl tako izmerimo $A = 8,66 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$ in $B = 0,06 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$. Iz tega izračunamo $k = 480 \text{ N/m}$ in reducirani radij $R = 1,3 \text{ \AA}$. Zaradi velike razlike v masah obeh atomov je to kar dolžina molekule.

Pri večatomnih molekulah so zadeve načeloma podobne, vendar so podrobnosti precej bolj zapletene. Kljub temu uspemo v mnogih primerih tudi zanje določiti velikosti in oblike.

43.2 Molekularni plin

Kanonična porazdelitev

Množico istovrstnih molekul v plinu opišemo statistično. Vsaka molekula ima več energijskih stanj – zaradi lege, translacije, vrtenja, nihanja in notranje elektronske razporeditve. Statistični opis pomeni, da povemo, kakšna je porazdelitev molekul po njihovih stanjih energije. Ali drugače rečeno: povemo verjetnost P_i , da je izbrana molekula v takem ali drugačnem stanju energije E_i . Porazdelitev že poznamo (36.13): to je kanonična porazdelitev

$$P_i = \frac{1}{Z} g_i e^{-E_i/kT} \quad (43.3)$$

$$Z = \sum g_i e^{-E_i/kT}.$$

Z g_i smo označili število stanj, ki imajo vsa isto energijo E_i . Porazdelitev velja ob pogoju, da molekule med seboj le toliko vplivajo, da se med njimi vzpostavi toplotno ravnovesje, sicer pa je njihov medsebojna potencialna energija zanemarljiva. Zdaj pa še dodatno zahtevajmo, da je medsebojna razdalja molekul $l \sim (V/N)^{1/3}$ mnogo večja od njihove termične valovne dolžine $\lambda = \hbar/mv$. To je res pri normalnih pogojih, ko je razdalja okrog 10 Å in valovna dolžina okrog 0,1 Å. Na ta način se valovni paketi molekul ne pokrivajo in ne vplivajo drug na drugega. Rekli bomo, da so takšne molekule razločljive in da tvorijo *klasični plin*.

Svoj čas smo na podlagi kanonične porazdelitve izračunali prispevke energij translacije, nihanja in vrtenja molekul k notranji energiji in specifični toploti plina [36.9]. Vendar takrat še nismo vedeli, da so vrtilne in nihajne energije molekul kvantizirane, zato smo dobili rezultate, ki se niso ujemali s poskusi. Ponovimo račun z novim znanjem!

Porazdelitev molekul po nihanju

Porazdelitev dvoatomnih molekul po energiji nihanja znaša

$$P_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{kT} n\right) \quad (43.4)$$

$$Z = \sum \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{kT} n\right).$$

Energijo osnovnega stanja $\hbar\omega_0/2$ smo kar izpustili, ker samo spremeni normalizacijsko konstanto Z . Ta konstanta ima obliko geometrijske vrste $\sum (\exp x)^n$, kar znaša $1/(1-x)$, zato

$$Z = \frac{1}{1 - \exp(-\hbar\omega_0/kT)}. \quad (43.5)$$

Povprečna energija molekule je, kot vemo (36.15), $\langle E \rangle = -(1/Z)dZ/d\beta$, $\beta = 1/kT$. Odvajamo in dobimo

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega_0}{\exp(\hbar\omega_0/kT) - 1} = \hbar\omega_0 \langle n \rangle. \quad (43.6)$$

S faktorjem $\langle n \rangle$ smo definirali povprečno vzbujenost molekul. Ker je $\hbar\omega_0 \sim 0,1$ eV in pri sobni temperaturi $kT = 0,025$ eV, je

$\langle n \rangle \approx 0,02$. To pomeni, da so skoraj vse molekule v osnovnem stanju.

Notranja energija plina zaradi nihanja je $U = N\langle E \rangle$ in doprinos k specifični toploti je $c_V = dU/dTm_1N$. Pri visokih temperaturah $kT \gg \hbar\omega_0$ lahko eksponentno funkcijo razvijemo do linearnega člena in dobimo $\langle E \rangle = kT$, $U = NkT$ in $c_V = k/m_1 = R^*/M$. To je prav toliko kot po klasičnem ekvipartijskem izreku za nihanje dvoatomne molekule, ki ima dve prostostni stopnji. Je pa res, da pri takih temperaturah (~ 5000 K) molekule že razpadajo.

Porazdelitev molekul po vrtenju

Vrtenje dvoatomnih molekul obravnavamo podobno kot njihovo nihanje. Porazdelitev po vrtilnih energijah znaša

$$P_l = \frac{1}{Z} (2l + 1) \exp - \frac{(\hbar^2/2J) l(l+1)}{kT} \quad (43.7)$$

$$Z = \sum (2l + 1) \exp - \frac{(\hbar^2/2J) l(l+1)}{kT}.$$

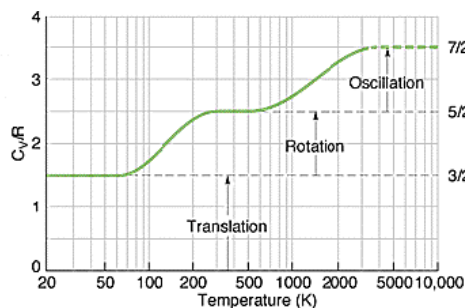
Vrste ne znamo eksplicitno izračunati. Če pa molekule niso prelahke in temperature ne prenizke, velja $\hbar^2/2J \ll kT$. Tedaj proglašimo l za zvezno količino in vsoto aproksimiramo z integralom $Z = \int (2l + 1) \exp - (\hbar^2/2J) l(l + 1)/kT dl$. Upoštevamo $d(l(l + 1)) = d(l^2 + l) = (2l + 1)dl$ in integriramo:

$$Z \approx \frac{2J}{\hbar^2} kT. \quad (43.8)$$

Iz Z na znani način izračunamo povprečno vrtilno energijo molekule $\langle E \rangle = kT$, notranjo energijo plina $U = NkT$ in prispevek k specifični toploti $c_V = k/m_1$. To je spet v skladu z ekvipartijskim izrekom za dve prostostni stopnji vrtenja.

Specifična toplota plinov

Porazdelitev dvoatomnih molekul po energijah nihanja, vrtenja in translacije razloži, zakaj in kako se spreminja specifična toplota plinov s temperaturo. Pri nizkih temperaturah ni znatnega nihanja in vrtenja molekul: k specifični toploti prispeva le translacija $3/2 k/m_1$ na molekulo. Pri temperaturah nekaj sto stopinj se vzbudijo vrtenja in prinesejo $2/2 k/m_1$. In pri nekaj tisoč stopinjah se vzbudijo še nihanja ter prinesejo $2/2 k/m_1$.



Slika 43.2

Izmerjena/shematizirana specifična toplota vodika. Vidni so prispevki translacije, vrtenja in nihanja. (Peter's Physics Pages)

43.3 Kristali

Kristalne vezi Atomi se vežejo tudi v kristale. Osnovna značilnost kristalov je periodična razporeditev atomov. Predstavljamo si, da atomi s sosedi tvorijo podobne vezi kot v molekulah: kovalentne, na primer silicij, in ionske, na primer morska sol. S tem pa niso izčrpani vsi primeri. V kovinskih kristalih, na primer bakru, obstaja *kovinska vez*. Predstavljamo si jo kot skupno morje prosto gibljivih elektronov, ki obliva rešetko pozitivnih ionov. Vodni kristali pa nam kažejo še *molekularno vez*. Ta temelji na silah med električnimi dipoli polarnih molekul.

Nihanje atomov v kristalu Atome v kristalu si lahko predstavljamo kot izolirane oscilatorje, ki nihajo neodvisno drug od drugega. Kakšna so energijska stanja takega oscilatorja, že vemo. To pomeni, da je porazdelitev atomov po nihajnih energijah enaka kot pri dvoatomnem plinu. Edina razlika je v tem, da vsak atom v kristalu niha v treh smereh in je zato enakovreden trem linearnim oscilatorjem. Notranjo energijo kristala zato kar prepisemo:

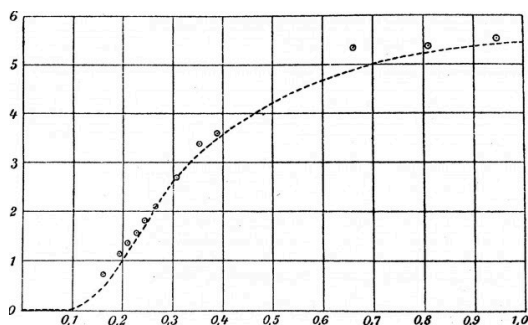
$$U = 3NkT \frac{\hbar\omega/kT}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \quad (43.9)$$

Specifična toplota kristalov Notranjo energijo odvajamo po temperaturi in delimo z maso, pa dobimo specifično toploto kristala (EINSTEIN)

$$c_V = 3 \frac{k}{m_1} \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2} \quad (43.10)$$

$$\theta = \frac{\hbar\omega}{k} .$$

Vpeljali smo "kritično" temperaturo θ . To je snovna konstanta, ki opisuje jakost medatomnih vezi. Za vsak kristal jo določimo eksperimentalno tako, da se graf $c_V(\theta)$ najbolje prilega izmerjenim vrednostim. Za baker je to 340 K. Največjo vrednost ima ogljik v diamantu: 1300 K.



Slika 43.3 Specifična toplota diamanta. Ordinata: specifična toplota, $6 \text{ kcal/K} = 3R$. Abscisa: θ/T , $\theta = 1300 \text{ K}$. (Einstein, 1906)

Natančna merjenja pokažejo majhna sistematična odstopanja izmerkrov in napovedi. To pripisujemo dejstvu, da v kristalu ne obstajajo le nihanja atomov okrog ravnovesnih leg, ampak tudi nihanja kristalne mreže z različnimi lastnimi frekvencami. Preseneča nas pa tudi, da v kovinskih kristalih, kot kaže,

elektronski plin nič ne prispeva k toplotni kapaciteti. Saj imajo elektroni vendarle translacijsko energijo in bi zato morali prispevati $^{3/2}Nk$ k toplotni kapaciteti, prav kakor enoatomni plin. Kovinski kristal iz N atomov bi torej moral imeti toplotno kapaciteto $(3+3/2)Nk$, ima pa zgolj $3Nk$. To bomo morali v nadaljevanju še raziskati.

43.4 Elektronski plin

V kovinskih kristalih se "med atomi" gibljejo prosti elektroni. Obravnavamo jih lahko kot elektronski plin. Na prvi pogled bi zato zanje morala veljati kanonična porazdelitev po elektronovih energijskih nivojih. Vendar pa elektroni niso med seboj neodvisni, saj ne moreta biti dva v istem stanju. To je posledica polcelega spina elektronov. Rekli bomo, da tvorijo elektroni *fermionski plin*. Osnovne predpostavke za veljavo kanonične porazdelitve zato niso izpolnjene. Izpeljati moramo drugo, *fermionsko porazdelitev*.

Fermionska porazdelitev

V elektronskem plinu naj bodo vsakemu elektronu na voljo energijski nivoji E_i . Nivo E_i naj vsebuje N_i elektronov. To je zasedbeno število nivoja. Nivo je razcepljen na g_i razločljivih podnivojev; vsak ima isto energijo. Rečemo, da je energijski nivo degeneriran. V vsakem podnivoju je lahko samo en elektron. Za nivo 1 velja: N_1 nerazločljivih elektronov lahko razporedimo po g_1 podnivojih na $P_1 = g_1! / N_1!(g_1 - N_1)!$ načinov. Seveda mora biti $N_1 \leq g_1$. Isto velja za nivo 2. Število načinov, da razporedimo nabor vseh zasedbenih števil, pa je enako produktu načinov, da razporedimo vsak posamezen N_i :

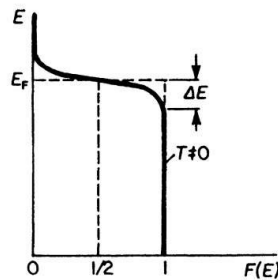
$$B = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \quad (43.11)$$

Nadaljujemo tako, kot pri kanonični porazdelitvi. Poiskati hočemo tisti nabor zasedbenih števil N_i , ki maksimira (logaritem) B ob pogojih $\sum N_i = N$ in $\sum N_i E_i = E$. Iščemo torej vezani ekstrem sestavljene funkcije $F(N_i) = \ln B + \alpha(N - \sum N_i) + \beta(E - \sum N_i E_i)$ z neznanima konstantama α in β . Uporabimo aproksimacijo $\ln x! = x \ln x - x$, odvajamo F po N_i , postavimo odvod na nič in rešimo po N_i , pa dobimo $N_i = g_i / [\exp(\alpha + \beta E_i) + 1]$. Očitno je $\beta = 1/kT$. Drugo konstanto zapišemo kot $\alpha = -E_F/kT$ in dobimo (FERMI)

$$f_i = \frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{e^{(E_i - E_F)/kT} + 1} \quad (43.12)$$

To je iskana porazdelitev. Pove, kakšna je verjetnost f_i , da je stanje E_i zasedeno. Ugotoviti moramo še pomen parametra E_F . Ta je v splošnem lahko odvisen od temperature. Pri poljubni temperaturi za $E = E_F$ sledi $f = 1/2$: E_F je torej energijski nivo, ki je - pri dani temperaturi - natanko polovično zaseden z elektroni. Pri $T = 0$ so vsi delci v najnižjih stanjih in sicer v vsakem po eden.

Ko gre temperatura proti nič, gre f - za $E > E_F$ - proti nič oziroma - za $E < E_F$ - proti ena. Torej je $E_F(T=0)$ energija najvišjega zasedenega stanja pri ničelni temperaturi. Rekli ji bomo *fermionska energija*.



Slika 43.4 Verjetnostna porazdelitev plina elektronov po energijskih stanjih. (Anon)

Nebotičniška
prisposoba

Fermionsko porazdelitev si nazorno predstavljamo takole. Ekstravaganten arhitekt zgradi visok nebotičnik z nadstropji neenake višine. Vsa nadstropja oštevilči od spodaj navzgor. V vsakem nadstropju je takšno ali drugačno število stanovanj. V nebotičnik se nato vseljujejo ljudje od spodaj navzgor. V vsako stanovanje sta spuščeni le dve osebi - moški in ženska. Naselitev v višje nadstropje je možna le, ko so vsa stanovanja v nižjem nadstropju polno zasedena. Tako se nebotičnik lepo zapolni do, recimo, sedemdesetega nadstropja. Višina tega nadstropja, to je gladina "človeškega morja": pod njo so vsa nadstropja popolnoma zasedena, nad njo so vsa nadstropja popolnoma prazna. Več kot je ljudi v nebotičniku, višja je njihova gladina.

Tako je ponoči, ko je hladno in ljudje spijo. Ko se zdani in otopli, začno med nadstropji voziti dvigala. V eno dvigalo gre lahko le en človek. Dvigalo se lahko dvigne le za eno nadstropje in sicer le tedaj, če je v ciljnim nadstropju kakšno prosto ali polzasedeno stanovanje. To pomeni, da se sprva povzpnejo le ljudje iz najbolj zgornjih zasedenih nadstropij; s tem deloma zasedejo višja nadstropja in za sabo pustijo praznine v nižjih nadstropjih. Šele kasneje pa se lahko povzpnejo tudi ljudje v nižjih nadstropjih. Gladina človeškega morja postane "valovita".

Če so energijski nivoji zelo gosti, zapišemo

$$\frac{dn}{dE} = \frac{g(E)}{\exp(E - E_F)/kT + 1} = g(E) f(E). \quad (43.13)$$

S tem je definirana gostota energijskih stanj $g(E)$. Delež elektronov dn (v prostorninski enoti) na intervalu $E \pm dE/2$ je enak tamkajšnji gostoti stanj $g(E)$ krat verjetnosti $f(E)$, da bo ta interval zaseden. V nebotičniški prisposobi: ne zanimajo nas več števila ljudi po nadstropjih, ampak deleži vseh ljudi po 100-metrskih odsekih nebotičnika, kolikorkoli nadstropij že ti vključujejo.

43.5 Elektroni v kovinah

Gostota elektronskih stanj

Pa izračunajmo gostoto stanj za prevodne elektrone v kovini! Elektrone si predstavljajmo kot delce v tridimenzionalni neskončno globoki potencialni jami. Naj ima jama obliko kocke z robom a . Lastne funkcije in lastne energije iščemo kot produkt treh rešitev za vsako dimenzijo posebej. Tako dobimo $\psi \propto \sin n_x \pi/a \cdot \sin n_y \pi/a \cdot \sin n_z \pi/a$ (1) in $E = \hbar^2 n^2 / 8ma^2 = \hbar^2 k^2 / 2m$ (2), pri čemer $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$. Ker so n_x , n_y in n_z neodvisne spremenljivke, ima sfera z radijem n površino s konstantno energijo. Z vsako spremembo radija dn zajamemo NdE stanj v lupini s prostornino $4\pi n^2 dn$. Obravnavamo le lupino v enem kvadrantu (1/8 celotne lupine), zato $N = (\pi/2)n^2(dn/dE)$ (3). Iz (2) izrazimo $n(E)$, izračunamo dn/dE in ga vstavimo v (3). Dobljeno enačbo delimo s prostornino a^3 in dobimo

$$g = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \cdot \sqrt{E}. \quad (43.14)$$

Zaradi izključitvenega načela smo dodali faktor 2. Gostota stanj torej počasi narašča z energijo.

Celotna populacija prostih elektronov na prostorninsko enoto znaša $n = \int gfdE$. Pri temperaturi 0 K je potrebno integrirati le od 0 do E_F . Dobimo $n(E_F)$, kar obrnemo v

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3}. \quad (43.15)$$

Enačba je uporabna za izračun fermionske energije, če poznamo gostoto prostih elektronov. Za baker, na primer, smo svoj čas že ugotovili $n = 8,5 \cdot 10^{19} / \text{mm}^3$, kar pomeni $E_F = 7 \text{ eV}$.

Notranja energija in tlak

Notranja energija fermionskega plina znaša $W = V \int E g dE$ v mejah med 0 in E_F , kar zneso

$$W = \frac{3}{5} N E_F. \quad (43.16)$$

Povprečna energija vseh zasedenih stanj je torej $3/5 \cdot E_F$.

Tlak plina izračunamo iz $p = -\partial W / \partial V$, $W = \sum f E_i$. Pri počasnem stiskanju ostajajo delci v istih stanjih, zato se f v vsoti ne spreminja, torej $p = -\sum f \partial E_i / \partial V$. Energije enodelčnih stanj so $E_i = \hbar^2 k^2 / 2m = \hbar^2 \pi^2 n^2 / 2mL^2 = \hbar^2 \pi^2 n^2 / 2m \cdot V^{-2/3}$. Odvajamo $\partial E_i / \partial V = -2/3 \cdot E_i / V$ in izračunamo $p = 2/3 \cdot 1/V \cdot \sum f E_i$, kar zneso

$$p = \frac{2}{3} \frac{W}{V} = \frac{2}{5} \frac{N E_F}{V}. \quad (43.17)$$

To je enačba stanja za fermionski plin. Tlak je odvisen le od gostote in nič od temperature: $p \propto (N/V)^{5/3}$. Celo pri $T = 0$ je različen od nič. Ko stiskamo elektrone, ki ne morejo biti hkrati na istem mestu, se jim pač povečuje kinetična energija in s tem tlak.

Tlak elektronskega plina v kovini tudi preprečuje, da bi se zmanjšala razdalja med ioni zaradi njihovega medsebojnega privlaka. Stisljivost elektronskega plina se torej kaže kot stisljivost kovin.

Fermionska hitrost elektronov

Energija elektronov v potencialni jami je kar njihova kinetična energija. Za gladinske elektrone velja

$$\frac{1}{2} m v_F^2 = E_F. \quad (43.18)$$

S tem smo definirali *fermionsko hitrost* elektronov. Ta prevzame vlogo standardne hitrosti v_{rms} iz klasičnega plina. Za baker izračunamo $1,6 \cdot 10^3$ km/s. Hitrosti in energije v gostem elektronskem plinu so torej mnogo večje kot pri klasičnem plinu z enako številčno gostoto. To je posledica izključitvenega načela, ki elektronom ne dovoli, da bi se svobodno kopičili v stanjih z nizkimi energijami. Je pa res, da ima tako visoke hitrosti le nekaj elektronov tik ob gladini.

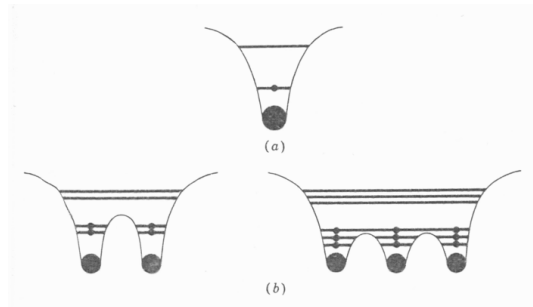
Kako pa naj visoko energijo elektronskega plina uskladimo z njegovo neznatno toplotno kapaciteto? Ko damo kovinski kristal v toplotno kopel, prejema s trki energijske obroke $kT \sim 0,025$ eV. Te energije kristal ujame v nihanje atomov in v translacijo elektronov. Vendar lahko samo neznatni del elektronov sprejme tako energijo: tisti, ki ležijo na intervalu $E_F \pm kT$. Globlji elektroni se pač ne morejo dvigniti, ker nad sabo nimajo prostih mest. Samo neznatni del dovedene toplote se torej porabi za segrevanje elektronskega plina. Za veliko večino elektronov sploh nič ne pomeni, da so prišli v stik z zunanjim vročim okoljem.

43.6 Elektroni v kristalih

Gostoto energijskih stanj elektronov v kovinah smo določili iz predpostavke, da je kovinski kristal neskončna potencialna jama. V resnici pa je ta "jama" rezultat skupnega vpliva vseh kristalovih atomov. Nekovinski kristali imajo drugačne električne lastnosti (predvsem prevodnost) od kovinskih. Zato domnevamo, da je gostota energijskih stanj, po katerih so fermionsko porazdeljeni elektroni, pri njih drugačna. Kakšna neki je?

Energijski pasovi

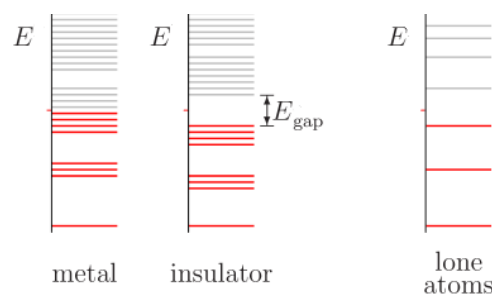
Razmišljamo takole. V izoliranih atomih se elektroni gibljejo v orbitalah. Vsaka orbitala ima ostro določeno energijo. Če se atomi medsebojno približajo, se orbitale začno prekrivati – zunanje bolj, notranje manj. Zaradi izključitvenega načela pa se morajo istoenergijske orbitale pri tem razcepiti. To pomeni, da se vsak energijski nivo atoma razcepi v gost energijski pas kristala. V pasu je približno toliko nivojev kot je atomov v kristalu. Med pasovi ostanejo večji ali manjši razmiki.



Slika 43.5 Nastanek energijskih pasov. (Brophy, 1966)

Zasedenost pasov

Pri $T = 0$ so pasovi zasedeni z elektroni do gladinske višine E_F . Najvišji pas, ki je - deloma ali v celoti - zaseden, poimenujemo *valenčni pas*. Pas nad njim je povsem prazen; poimenujmo ga *prevodni pas*. Razmik med vrhom valenčnega pasu in dnom prevodnega pasu poimenujmo *prepovedani pas*.



Slika 43.6 Prevodniki in izolatorji. Energijski pasovi in njihova zasedenost pri nizki temperaturi. Razmiki med nivoji so narisani pretirano. (Anon)

Pri višjih/sobnih temperaturah se nekaj elektronov z vrha polno zasedenega valenčnega pasu uspe preseliti na dno prevodnega pasu. Čim ožji je prepovedani pas, tem več elektronov se uspe preseliti. Pri tem izpraznijo enako število nivojev v valenčnem pasu.

Vpliv pasov

Kaj sledi iz predpostavke o energijskih pasovih? Za nizke temperature, ko je prevodni pas prazen, sklepamo takole.

Kristali, ki imajo valenčni pas le delno zaseden, so dobri električne prevodniki: saj imajo valenčni elektroni nad sabo dovolj bližnjih nezasedenih energijskih nivojev, v katere jih lahko napetost potisne, to je, elektronom zviša kinetično energijo. Kristali s polno zasedenim valenčnim pasom so električni izolatorji: saj nad valenčnimi elektroni ni nič bližnjih nivojev za prisilno gibanje.

Če kristal obsevamo z vidnimi fotoni, jih lahko absorbirajo samo tisti elektroni, ki imajo za 1,7-3,5 eV višjeležeče prosto mesto. V prevodnikih/kovinah je takih elektronov mnogo: kristal svetlobo močno absorbira. V izolatorjih, katerih prepovedani pas je širši od ~ 3.5 eV, pa obsevani valenčni elektroni ne dosežejo prevodnega pasu. Kristal je prozoren; tak je diamant. Če je prepovedani pas ožji, pa se svetloba z višjo energijo lahko absorbira, z nižjo pač ne. Kristal absorbira modri del spektra, prepusti pa rumenega. Takšno je žveplo. Če kristal ni čist, ampak vsebuje redke atome primesi, se na njihovem mestu pojavijo dodatni nivoji v

prepovedanem pasu in absorpcija svetlobe poteka temu ustrezno. Od tod razne barve kristalov, recimo rdečega rubina ali modrega safirja.

Pri višjih/sobnih temperaturah se v izolatorjih nekaj elektronov preseli iz valenčnega v prevodni pas. To pomeni, da izolatorji začnejo zelo šibko prevajati tok in zelo šibko absorbirati svetlobo, ki je prej niso. Višja kot je temperatura, bolj je to izrazito.

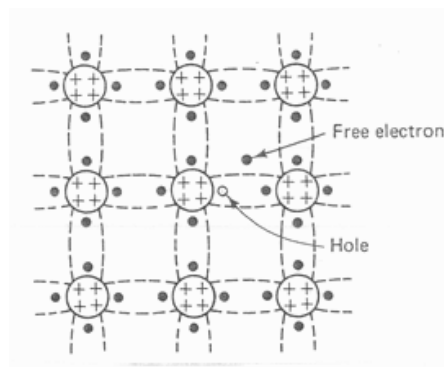
Zamisel o energijskih pasovih torej kvalitativno lepo pojasni električne in optične lastnosti kristalov ter s tem okrepi prepričanje o svoji pravilnosti.

43.7 Polprevodniki

Če označimo električno upornost bakra z 1, znaša izmerjena upornost dobrih izolatorjev, recimo keramike, okrog 10^{18} . Obstajajo tudi snovi, katerih upornost pri sobni temperaturi leži nekje vmes med tema mejama; poimenujemo jih *polprevodnike*. Takšna sta, na primer, silicij z upornostjo 10^{11} in germanij z upornostjo 10^7 . Oba sta štirivalentna in se v kristale vežeta s kovalentno vezjo.

Nosilci toka

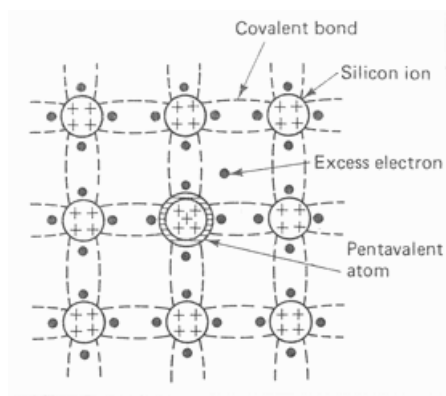
Vsak elektron v prevodnem pasu polprevodnika je pustil za sabo *vrzel* v valenčnem pasu. Pod vplivom napetosti se elektroni v prevodnem pasu gibljejo. V valenčnem pasu pa se vrzeli zapolnjujejo s sosednjimi elektroni. Videti je, kot da se vsaka vrzel giblje in deluje kot nosilec toka z efektivnim nabojem $+e$ in efektivno maso m_v . Tok v polprevodnikih je torej sestavljen iz gibanja negativnih elektronov in nasprotnega gibanja pozitivnih vrzeli. Skupna gostota toka znaša $j = j_e + j_v$, pri čemer $j_e = -en_e\langle v_e \rangle$ in $j_v = en_v\langle v_v \rangle$.



Slika 43.7 Prevodniški elektroni in vrzeli v siliciju. (Meadows, 1978)

Dopiranje s primesmi

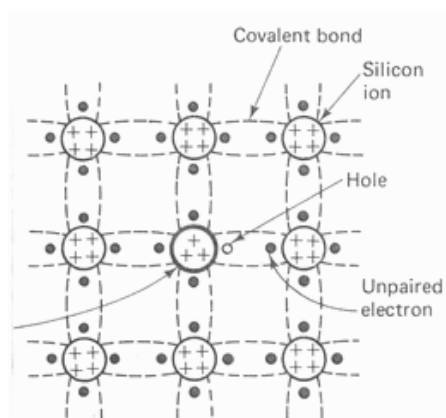
Prevodnost silicija je močno odvisna od nečistoč, ki jih vsebuje. Opazimo, da se zelo poveča, če kristalu (pri kristaliziranju iz raztopine) dodamo nekaj fosforja P, arzena As ali antimona Sb. Vsi so petvalentni. Isto velja za bor B, aluminij Al in galij G; ti so pa trivalentni. Rečemo, da smo silicij *dopirali*. Že dodatek 0,001 % nečistoč poveča prevodnost za nekaj redov velikosti. Kako si to razlagamo?



Slika 43.8 Negativno dopirani silicij. (Meadows, 1978)

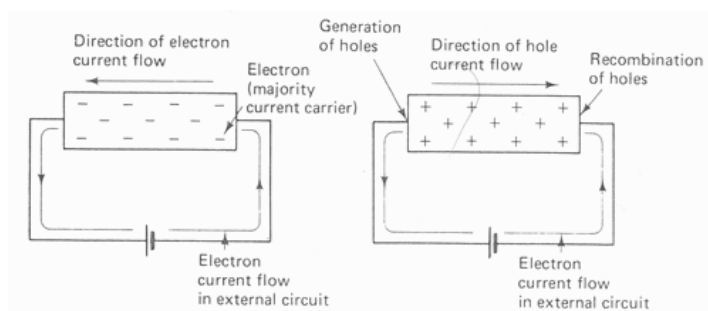
Petvalentnemu atomu, ki se vgradi v kristalno mrežo štirivalentnih atomov, postane en elektron "odveč". Ta elektron preide v prevodni pas. Za sabo pa ne pusti vrzeli. To pomeni, da se število negativnih nosilcev toka (elektronov) poveča, število pozitivnih nosilcev (vrzeli) pa ostaja enako. Že majhno število dopiranih atomov/elektronov je za mnogo redov velikosti večje od prvotnega števila prevodniških elektronov. Izdelali smo polprevodnik tipa n. Večinski nosilci toka v njem so elektroni. Vrzeli so samo manjšinski nosilci. Polprevodnik je navzven nevtralen.

Podobno je z dodajanjem trivalentnih atomov. Ena izmed štirih vezi, s katerimi se tak atom vgradi v okolico, ima vrzel. To pomeni, da se je število vrzeli v valenčnem pasu povečalo, število elektronov v prevodnem pasu pa je ostalo enako. Izdelali smo polprevodnik tipa p. Večinski nosilci toka v njem so vrzeli, manjšinski pa elektroni. Polprevodnik je navzven nevtralen.



Slika 43.9 Pozitivno dopirani silicij. (Meadows, 1978)

Glavna značilnost polprevodnikov ni v tem, da imajo "vmesno" upornost, marveč v tem, da v njih hkrati prevajajo tok negativni in pozitivni nosilci - elektroni in vrzeli. V čistih polprevodnikih je obojih enako mnogo, v dopiranih pa močno prevladujejo eni nad drugimi. To lastnost polprevodnikov si bomo dobro zapomnili. Ko bo čas, bomo poskušali raziskati možnosti za njeno tehnično uporabo.



Slika 43.10 Tok skozi polprevodnik n (večinski nosilci so elektroni) in polprevodnik p (večinski nosilci so vrzeli). (Meadows, 1978)

V čistem polprevodniku narašča število elektronov v prevodnem pasu s temperaturo in tako narašča tudi prevodnost. V dopiranem polprevodniku pa je število nečistoč – in s tem število večinskih nosilcev toka – fiksirano, zato je prevodnost približno konstantna. Manjšinski nosilci namreč ne prispevajo znatno k toku.

Kateri so večinski nosilci toka v danem dopiranem polprevodniku – elektroni ali vrzeli –, ugotovimo preko magnetoelektričnega pojava [39.11], to je, z merjenjem prečne napetosti na njih, ko so postavljeni v magnetno polje.

43.8 Zvezdna plazma

Elektronski plin v kovinah je ujet znotraj trdne ionske mreže. Če bi bila temperatura mnogo višja, bi mreža razpadla na plin ionov. Tedaj bi nastala *plazma* iz elektronskega in ionskega plina. Taka mora biti snov v vročih zvezdah. Poglejmo plin iz elektronov na ozadju plina iz protonov; s potrebnimi spremembami bo vse povedano veljalo tudi za drugačne plazme.

Elektronski plin je plin fermionov. Naj ima številsko gostoto n in temperaturo T . Če je gostota dovolj nizka in temperatura ne previsoka, je to kar idealni plin. Zanima nas, pri kateri gostoti in temperaturi postane pomembno degeneriran in relativističen. Drugače rečeno: določiti želimo območje veljavnosti za idealni elektronski plin.

Degenerirana plazma

Kvantni pojavi postanejo pomembni, ko je termična valovna dolžina elektrona primerljiva z razdaljo med elektroni:

$\lambda = h/G = 1/n^{1/3}$. Za idealni plin velja $\langle G^2/2m \rangle = 3/2 \cdot kT$ in $G = \sqrt{\langle G^2 \rangle} = \sqrt{3mkT}$, zato

$$\frac{h}{\sqrt{3mkT}} \ll \frac{1}{n^{1/3}}. \quad (43.19)$$

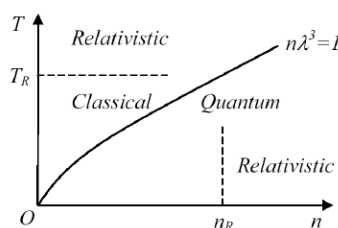
To je pogoj, da plin ni degeneriran. Takšen postane, če je T prenizka ali n previsoka. Pri 10^6 K, na primer, mora biti za elektrone $n \ll 10^{30}/\text{m}^3$, to je, ionizirani vodikov plin mora imeti gostoto $\rho = nm_p \ll 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$.

Relativistični pojavi postanejo pomembni, ko sta kinetična in fermionska energija elektrona primerljivi z njegovo lastno energijo: $kT = mc^2$ in $E_F = mc^2$. Ker vemo, da $E_F = (\hbar^2/2m)(3n/8\pi)^{2/3}$, sledi

$$T \ll \frac{mc^2}{k} \tag{43.20}$$

$$n \ll \frac{\sqrt{8}}{3\pi^2} \left(\frac{mc}{\hbar}\right)^3.$$

To sta pogoja, da plin ni relativističen. Za elektrone velja $T \ll 10^{10}$ K in $n \ll 10^{36}/\text{m}^3$ oziroma $\rho \ll 10^9 \text{ kg/m}^3$.



Slika 43.11 Gostote in temperature, pri katerih je plin klasičen ali kvanten (degeneriran), ter meje, kjer postane relativističen. (Anon)

Večina sveta je iz plazme. Takšne so zvezde, zgornje plasti Zemljinega ozračja in elektroni v kovinah, iz katerih so naše priprave. Zdaj vemo, kdaj jih lahko opisujemo z znanimi enačbami za klasični ali kvantni plin in pri katerih temperaturah in gostotah postaneta opisa neustrezna.

43.9 Fotonski plin

Tudi fotone v votlini, recimo v vroči peči, lahko obravnavamo kot plin. Kakšna je njihova porazdelitev po energijskih nivojih? Fotoni so med seboj nerazločljivi, zato zanje ne velja kanonična porazdelitev. Tudi niso podložni izključitvenemu načelu, zato zanje ne velja niti fermionska porazdelitev. Porazdeljeni so po svojstveni *bozonski porazdelitvi*. Določimo jo!

Bozonska porazdelitev

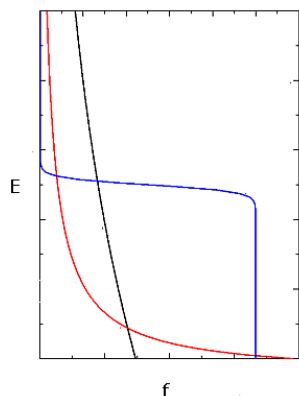
Poglejmo nivo 1, ki ima energijo E_1 in ga sestavlja g_1 podnivojev. Predstavljamo si jih kot $g_1 - 1$ škatlic, v katere razporejamo N_1 kroglic. Možnih razporeditev je $(N_1 + g_1 - 1)!$. Toda kroglice so nerazločljive, zato je $N_1!$ razporeditev med seboj nerazločljivih. Podobno velja za $(g_1 - 1)!$ razporeditev. Število različnih porazdelitev torej znaša $P_1 = (N_1 + g_1 - 1)!/N_1!(g_1 - 1)!$. Podobno velja za nivo 2 in preostale. Število načinov, da razporedimo zasedbena števila po vseh nivojih, pa je enako produktu načinov, da jih razporedimo po posameznih nivojih:

$$B = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!}. \tag{43.21}$$

Nadaljujemo tako kot pri fermionski in še prej pri kanonični porazdelitvi, ter dobimo (BOSE)

$$f_i = \frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{e^{(E_i - E_F)/kT} - 1}. \quad (43.22)$$

Na energijskem nivoju E_i je N_i fotonov. Konstanta E_F je določena s pogojem $\sum f_i = 1$. Porazdelitev je definirana le za $E > E_F$. Ker se število fotonov ne ohranja, moramo postaviti $E_F = 0$.



Slika 43.12 Bozonska porazdelitev (rdeča). Za primerjavo sta dodani kanonična (črna) in fermionska (modra) porazdelitev.

Če so energijski nivoji zelo gosti, zapišemo

$$\frac{dN}{dE} = \frac{g(E)}{\exp(E/kT) - 1} = g(E) f(E). \quad (43.23)$$

Število fotonov dN z energijami na intervalu $E \pm dE/2$ je enako tamkajšnjemu številu energijskih stanj $g(E)dE$ krat zasedbeni verjetnosti $f(E)$. To velja za kakršnokoli gostoto stanj. Glavni problem je seveda določitev $g(E)$ v okoliščinah, ki nas zanimajo.

43.10 Fotoni v votlini

Energijska stanja

Poiščimo gostoto energijskih stanj za fotonski plin, zaprt v votlini. Predstavljajmo si, da je votlina neskončno globoka potencialna jama v obliki kocke s stranico L . Valovne dolžine fotonov pri gibanju vzdolž osi x morajo biti $\lambda = 2L/n_x$, $n_x = 1, 2, 3 \dots$ in podobno za ostali dve osi. Ker $G = h/\lambda$, sledi $G = (\pi\hbar/L)n$, $n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$. Za fotone je $E = Gc$, zato $E_n = (\pi\hbar c/L)n$. To so dovoljeni energijski nivoji za fotone v votlini. Poiskati moramo gostoto teh nivojev.

Gostota energijskih stanj

Predstavljajmo si prostor z osmi n_x , n_y in n_z . Vsaka točka v tem prostoru označuje neko vrednost n in s tem neko vrednost E_n . Število n je razdalja točke iz izhodišča. Število stanj z energijo med E in $E + dE$ je določeno s številom točk med n in $n + dn$. To je prostornina oktanta krogelne lupine z radijem n in debelino dn , torej $\frac{4}{8}\pi n^2 dn = \frac{4}{8}\pi (L/\pi\hbar c)^3 E^2 dE$. To je skorajda $g(E)dE$. Ampak vsak foton ima dvoje polarizacijskih stanj, zato

$$g(E) = \frac{8\pi V}{(hc)^3} E^2. \quad (43.24)$$

Gostota energije Pri tem je $V = L^3$ prostornina votline. Število fotonov z energijo $E \pm dE/2$ je $dN/dE = g(E)f(E)$, gostota energije je $dw = EdN/V$, torej

$$\frac{dw}{dE} = \frac{8\pi}{(hc)^3} \frac{E^3}{e^{E/kT} - 1} \quad (43.25)$$

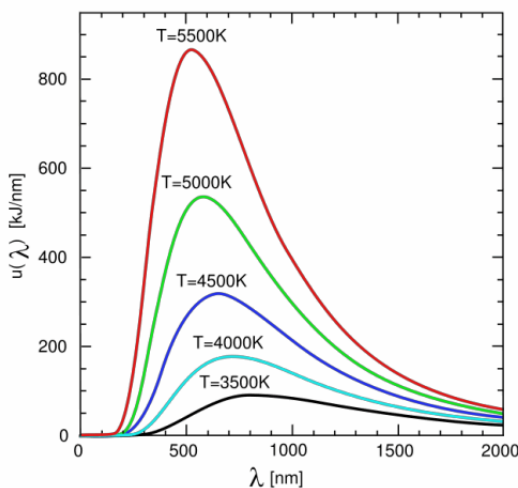
Upoštevamo $E = h\nu$, pa dobimo (PLANCK)

$$\frac{dw}{d\nu} = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (43.26)$$

To je porazdelitev gostote energije po frekvenci. Pri nizkih frekvencah $h\nu \ll kT$ lahko eksponentno funkcijo razvijemo do linearnega člena in vidimo, da spekter narašča kot ν^2 , pri visokih frekvencah pa eksponentno pojema.

Ustrezno porazdelitev po valovni dolžini dobimo kot $dw/d\lambda = dw/d\omega \cdot d\omega/d\lambda$, kar znese (PLANCK)

$$\frac{dw}{d\lambda} = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (43.27)$$



Slika 43.13 Energijski spekter fotonov v votlini. (Anon)

Notranja energija in tlak

Fotonski tlak izračunamo podobno kot tlak elektronskega plina. Za fotone velja $p = -\sum \partial E_i/dV \cdot n$ in $E_i = \pi \hbar c n/L = \pi \hbar c n/V^{1/3}$. Izračunamo $\partial E_i/dV = -1/3 \cdot E_i/V$, tako da je

$$p = \frac{1}{3} \frac{W}{V} \quad (43.28)$$

Tlak fotonov znaša le 1/3 gostote energije in ne 2/3, kakor pri (nerelativističnih) elektronih. Integracija (43.27) po vseh valovnih dolžinah pokaže

$$p = a T^4 \quad (43.29)$$

$$a = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3}.$$

To je enačba stanja za fotonski plin. Tlak je odvisen le od temperature: $p \propto T^4$.

Toplotno sevanje

Na namišljeno ploščico dS v votlini vpada iz smeri njene normale iz prostorskega kota $d\Omega$ moč dP . Vpadajoča moč je neodvisna od orientacije ploščice. Velja $B \equiv dP/dS_{\perp}d\Omega = cw$, torej

$$\frac{dB}{d\lambda} = \frac{2hc^3}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1}. \quad (43.30)$$

Iz vseh smeri polprostora pa na ploščico vpada, kot vemo,

$$\frac{dj^*}{d\lambda} = \pi \frac{dB}{d\lambda}. \quad (43.31)$$

Kar vpada na namišljeno ploščico, jo na drugi strani tudi zapušča.

Če torej v steno votline izvrtamo luknjico, vpada nanjo ravno toliko energije, kot se jo na drugi strani izseva v polprostor.

Izpeljali smo izrek o *toplotnem sevanju* črnega telesa, ki smo ga svoj čas našli eksperimentalno (27.9). Tedanji konstanti se pokažeta kot $c_1 = 2hc^2$ in $c_2 = hc/k$.

Integracija (43.31) in (43.30) po vseh valovnih dolžinah da že znani sevalni zakon in pokaže, od česa je odvisna tedanja sevalna konstanta:

$$\begin{aligned} j^* &= \sigma T^4 & (43.32) \\ \sigma &= \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} \\ a &= \frac{4\sigma}{3c}. \end{aligned}$$

Maksimum sevanja dobimo z odvajanjem (43.30) po valovni dolžini, z izenačitvijo odvoda z nič ter z rešitvijo te enačbe.

Enačbo moramo rešiti numerično: z grobim tabeliranjem in nato z razpolavljanjem ničelnega intervala:

$$\begin{aligned} \lambda_{\max} &= \frac{b}{T} & (43.33) \\ b &= \frac{hc}{4.97k} \end{aligned}$$

Tako smo razložili mnoge - do sedaj nerazumljive - toplotne lastnosti plinov in kristalov; električne lastnosti prevodnikov in izolatorjev; ter svetlobne spektre plinov in trdnin. Obenem smo nekaj eksperimentalnih konstant izrazili z osnovnimi konstantami. Uspeh je sijajen. Hkrati se je odprlo nepregledno polje za nadaljnje raziskave plinaste in kondenzirane snovi. In to je pravi trenutek, da stvar predamo v roke specialistom. \square