

24. Ekvipartitionsprincipen

24.1. Härledning av ekvipartitionsprincipen

Betrakta en frihetsgrad för vilken energin är en kvadratisk funktion av koordinaten som beskriver frihetsgraden:

$$\epsilon = ax^2 \quad (1)$$

Denna form är mycket vanlig, praktiska exempel är bl.a.

$$\epsilon_{tr} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}; \epsilon_{vib} = \frac{1}{2}kx^2; \epsilon_{rot} = \frac{1}{2}I\omega^2 \quad (2)$$

Motsvarande klassiska partitionsfunktion är

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2/k_B T} \quad (3)$$

Vi gör ett variabelbyte:

$$\frac{x^2}{T} = y^2 \Leftrightarrow y = \frac{x}{\sqrt{T}} \Rightarrow dx = \sqrt{T} dy \quad (4)$$

och får

$$Z = \sqrt{T} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-ay^2/k_B} \quad (5)$$

Integralen är en temperaturoberoende konstant $\equiv C$, varav följer att

$$Z = C\sqrt{T} \quad (6)$$

$$F = -Nk_B T \ln C\sqrt{T} \quad (7)$$

och därmed

$$C_V = -T \frac{d^2 F}{dT^2} = TNk_B \underbrace{\frac{d^2}{dT^2} T \ln C\sqrt{T}}_{\frac{d}{dT} \left(\ln C\sqrt{T} + T \frac{1}{C\sqrt{T}} C \frac{1}{2} T^{-1/2} \right) = \frac{d}{dT} \left(\ln C\sqrt{T} + \frac{1}{2} \right)}_{\frac{1}{C\sqrt{T}} C \frac{1}{2} T^{-1/2} = \frac{1}{2T}} \quad (8)$$

$$C_V = \frac{1}{2} Nk_B. \quad (9)$$

Då enligt definitionen

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (10)$$

leder detta direkt till att energibidraget per frihetsgrad och molekyl är

$$\frac{1}{2}k_B T \quad (11)$$

24.2. Följder av ekvipartitionsprincipen

Resultatet ovan kallas **ekvipartitionsprincipen** och kan uttryckas i formen

Varje molekylär frihetsgrad vars energi ger ett kvadratisk bidrag till energin, bidrar med $\frac{1}{2}k_B T$ till en idealgas inre energi per molekyl.

Vi såg i förra kapitlet att värmekapaciteten tenderade att öka med temperaturen i steg på $\frac{1}{2}k_B$, i enlighet med när rotations- och vibrationsfrihetsgraderna 'aktiverades'. Denna observation får nu en naturlig förklaring ur ekvipartitionsteoremet.

Men härledning av lagen som gjordes ovan var helt klassisk. I den klassiska mekaniken förekommer inga kvantiserade energinivåer, och därmed förutspår ekvipartitionstemperaturen att detta skulle gälla vid *alla* temperaturer. Men i förra stycket såg vi hur kvantisering leder till att frihetsgraderna aktiveras enbart vid sådana temperaturer för vilka $k_B T \gg \Delta E$ där ΔE är den typiska magnituden på de kvantiserade energinivåernas skillnad. Oförmågan att förklara detta var historiskt sett en av de första av den klassiska mekanikens tillkortakommanden.

För att korrigera detta kan man uttrycka lagen i formen

Varje molekylär frihetsgrad vars energi ger ett kvadratisk bidrag till energin, bidrar *vid tillräckligt höga temperaturer* med $\frac{1}{2}k_B T$ till en idealgas inre energi per molekyl.

vilket dock kräver vetskap om vad “tillräckligt hög” innebär från fall till fall.

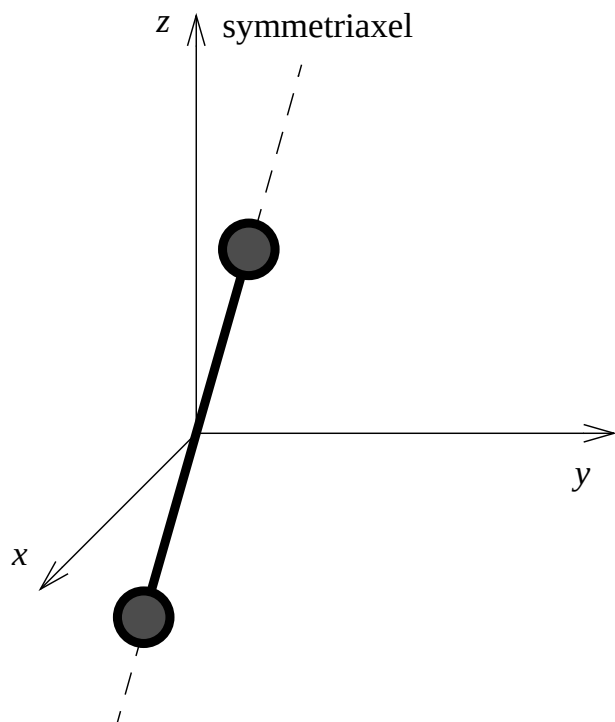
Vi ser nu på hur de olika frihetsgraderna uppkommer.

En molekyl som rör sig i 3 dimensioner har 3 translationsfrihetsgrader: rörelse i x -, y -, och z -riktningarna. Härav följer att

$$E_{\text{transl.}}/N = 3 \times \frac{1}{2}k_B T = \frac{3}{2}k_B T \quad (12)$$

och därmed

$$C_{v,\text{transl.}} = \frac{3}{2}k_B \quad (13)$$



En diatomär molekyls orientering kan fastställas med hjälp av två vinkelvariabler som anger symmetriaxelns riktning. Rotation kring symmetriaxeln kan inte iakttas!

Därigenom är två frihetsgrader associerade med rotationen: två vinkelrätt mot varandra och mot symmetriaxeln stående rotationsaxlar.

$$E_{rot}/N = 2 \times \frac{1}{2}k_B T = k_B T \quad (14)$$

och

$$C_{v,rot} = k_B \quad (15)$$

vilket är konsistent med resultatet vi fick med explicit beräkning ovan.

En polyatomär molekyl som inte har axialsymmetri har 3 rotationsfrihetsgrader och

$$E_{rot}/N = \frac{3}{2}k_B T; \quad (16)$$

$$C_{v,rot} = \frac{3}{2}k_B. \quad (17)$$

Vibrationsrörelse i en diatomär molekyl har två frihetsgrader: rörelsen sker blott i en riktning men den omfattar både kinetisk energi och potentialenergi. Härav följer att

$$E_{vib}/N = 2 \times k_B T = k_B T \quad (18)$$

och att

$$C_{vib} = k_B \quad (19)$$

Därmed får vi för en diatomär molekyls inre energi vid höga temperaturer

$$E_{diat}/N = \frac{3}{2}k_B T + k_B T + k_B T = \frac{7}{2}k_B T \quad (20)$$

vilket är konsistent med resultatet som härleddes i förra kapitlet!

Polyatomära molekyler kan ha många olika vibrationsfrihetsgrader. Om det totala antalet rotations-

och vibrationsfrihetsgrader är f gäller att

$$E_{polyat}/N = \frac{3}{2}k_B T + f \frac{k_B T}{2} = \left(\frac{3+f}{2}\right)k_B T, \quad (21)$$

och därmed

$$C_v = \frac{3+f}{2}k_B, \quad (22)$$

$$C_p = \frac{3+f}{2}k_B + k_B = \frac{5+f}{2}k_B, \quad (23)$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5+f}{3+f}, \quad (24)$$

För monatomära gaser är $f = 0$ och vi har det från tidigare bekanta resultatet

$$\gamma_{monat} = \frac{5}{3} = 1.66. \quad (25)$$

För polyatomära molekyler ser man från ekv. 24 direkt att

$$\gamma \longrightarrow 1 \text{ då } f \longrightarrow \infty \quad (26)$$

och därmed gäller alltid för idealgaser

$$\frac{5}{3} > \gamma > 1 \quad (27)$$

Nedan är några experimentella värden:

Molekyl	$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$
He	1.659
Ne	1.64
Ar	1.668
H ₂	1.410
O ₂	1.401
N ₂	1.404
CO	1.404
Cl ₂	1.355
HS	1.3
H ₂ O	1.32
NH ₄	1.31
CO ₂	1.30

Ekvipartitionsteoremet förutspådde ju att

$$\gamma_{diat} : f = 4 \quad (28)$$

$$\gamma = \frac{5 + 4}{3 + 4} = \frac{9}{7} = 1.28... \quad (29)$$

Vi ser alltså att detta *inte* stämmer bra, det är först de triatomära molekyler som har $\gamma \approx 1.3$. Men från förra kapitlet vet vi orsaken: vibrationsfrihetsgraderna har ännu inte aktiverats vid rumstemperatur!

25. Reella gaser

[Mandl s. 195-200, se också Landau-Lifschitz S 75, 76]

Den klassiska idealgasens tillståndsekvation är

$$P = \frac{Nk_B T}{V} \quad (30)$$

Denna kan betraktas som den lägsta termen i en Taylorserie- utveckling av tillståndsekvationen för en reell gas:

$$P(V, T) = \frac{Nk_B T}{V} 1 + \frac{N}{V} B(T) + \left(\frac{N}{V}\right)^2 C(T) + \dots \quad (31)$$

Denna serieutveckling kallas **virialutvecklingen**

Koefficienterna $B, C, \dots$ kallas gasens virialkoefficienter.

Den "första" virialkoefficienten $A(T) = 1$ ger idealgaslagen, som då kan ses som en lågtäthetsapproximation för reella gaser.

Virialkoefficienterna beror av formen på molekylernas växelverkningspotential i en reell gas. Bestämmandet av virialkoefficienterna var en av den klassiska statistiska mekanikens huvuduppgifter.

För att bestämma virialkoefficienterna måste man först beräkna gasens partitionsfunktion då

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad \text{och} \quad F = -k_B T \ln Z \quad (32)$$

$$Z = \sum_k e^{-\epsilon_k/k_B T}; \quad (33)$$

ϵ_k : gasens energitillstånd.

För en klassisk gas med N partiklar som växelverkar med parväxelverkningar gäller

$$\epsilon = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} + \cdots + \frac{\mathbf{p}_N^2}{2m} + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) + \cdots + V(\mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}_N) \quad (34)$$

$$= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N V_{ij}. \quad (35)$$

där vi betecknat

$$V_{ij} \equiv V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (36)$$

P.g.a. symmetriskäl gäller det också att denna potentialeenergi inte kan bero på vektorn $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ utan enbart dess absolutbelopp, avståndet mellan de två atomerna $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Alltså

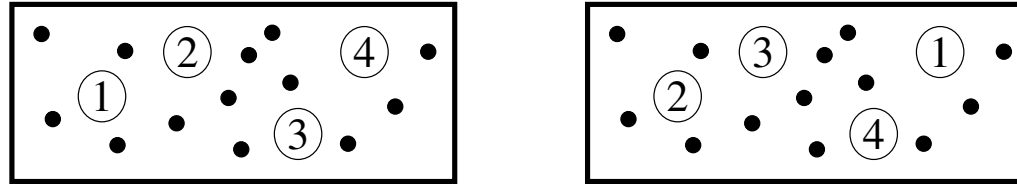
$$V_{ij} \equiv V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = V(r_{ij}) \quad (37)$$

Summan över energitillstånden ersätts nu med

$$\sum_k \rightarrow \int \frac{d^3 p_1 d^3 r_1}{h^3} \int \frac{d^3 p_2 d^3 r_2}{h^3} \dots \int \frac{d^3 p_N d^3 r_N}{h^3} \quad (38)$$

$$= \int \prod_{i=1}^N \frac{d^3 p_i}{(2\pi\hbar)^3} \int \prod_{j=1}^N d^3 r_j \quad (39)$$

Om partiklarna har identiska fysikaliska egenskaper och därför inte kan skiljas från varandra leder en permutation av partiklarna inte till ett skilt fysikaliskt makrotillstånd.



Vid integrationen integreras över alla positioner för t.ex. partiklarna 1 och 2 inklusive dem i vilka 1 och 2 har bytt plats. För att undvika dubbelräkning av partikelsystemets energinivåer måste partitionsfunktionen därför divideras med antalet permutationer av N partiklar:

$$Z = \frac{1}{N!} \left[\int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\mathbf{p}^2/2mk_B T} \right]^N \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N e^{-\sum_{i<j} V_{ij}/k_B T} \quad (40)$$

Om vi betraktar detta en stund ser vi att den vänstra delen bara beror på hastigheterna, den högra bara på potentialenergierna. Så vi kan faktorisera detta i två delar!

Dessutom har vi tidigare på denna kurs visat att

$$\int \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\mathbf{p}^2/2mk_B T} = \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (41)$$

så detta kan skrivas som

$$Z = \frac{1}{N!} \underbrace{\left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2}}_{\equiv Z_P} Q_N \quad (42)$$

där vi definierat

$$Q_N \equiv \int d^3r_1 \dots d^3r_N e^{-\sum_{i<j} V_{ij}/k_B T} \quad (43)$$

Q_N kallas **konfigurationsintegralen**.

Nu ser vi hur faktoriseringen fungerar: Z_P är uttrycket för en idealgas partitionsfunktion, vars beteende vi känner väl. För reella gaser återstår det att bestämma Q_N som beror på växelverkningarna. Om man lyckas bestämma den känner man igen den reella gasens alla termodynamiska egenskaper!

För att checka att påståendet ovan stämmer kan vi härleda $P(V, T)$ för en idealgas med $V_{ij} = 0$. Då är

$$Q_N = \int d^3r_1 \dots d^3r_N = V^N \quad (44)$$

$$Z_{ideal} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} \quad (45)$$

$$F_{id} = -k_B T \ln Z_{ideal} \quad (46)$$

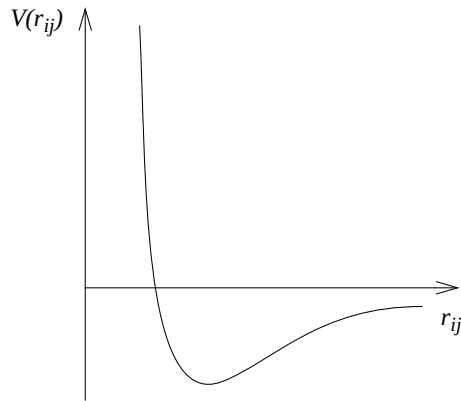
$$= -k_B T \ln \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3N/2} \quad (47)$$

Därmed fås

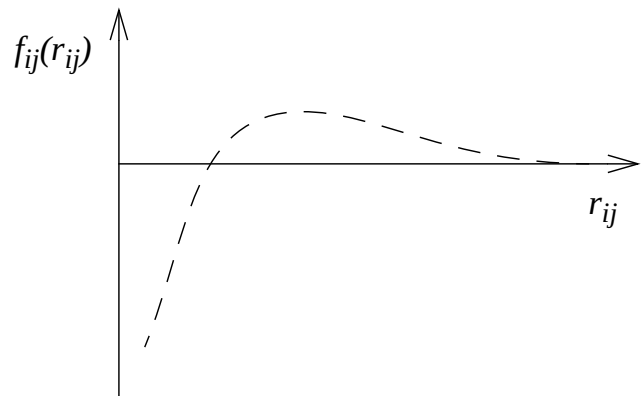
$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = +k_B T N \frac{1}{V^N} V^{N-1} = \frac{Nk_B T}{V} \quad (48)$$

$$PV = Nk_B T! \quad (49)$$

25.1. Beräkning av konfigurationsintegralen



För en gas vars molekylära växelverkan har kort räckvidd och som är så tunn att partiklarnas medelavstånd är mycket större än räckvidden gäller



$$\left\langle \frac{V_{ij}}{k_B T} \right\rangle \ll 1 \quad (50)$$

och

$$e^{-\sum V_{ij}/k_B T} \approx 1 \quad (51)$$

Däriigenom är $f_{ij} = e^{-V_{ij}/k_B T} - 1$ en liten storhet för stora (de flesta) r -värden.

Man kan då utveckla konfigurationsintegralen Q_N på följande sätt. Vi hade alltså

$$Q_N \equiv \int d^3r_1 \dots d^3r_N e^{-\sum_{i<j} V_{ij}/k_B T} \quad (52)$$

Exponenten har alltså en otrolig massa (N^2) termer, och man integrerar över $3N$ dimensioner. För att komma vidare skriver vi om summan som en produkt med hjälp av regeln $e^{a+b} = e^a e^b$):

$$Q_N = \int d^3r_1 \dots d^3r_N \prod_{i<j} \underbrace{e^{-V_{ij}/k_B T}}_{=f_{ij}+1} \quad (53)$$

så

$$Q_N = \int d^3r_1 \dots d^3r_N \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) \quad (54)$$

Denna produkt har givetvis lika många termer som tidigare. Men nyttan av denna operation ser man om man arrangerar om termerna i produkten.

För att se hur detta låter sig göras betraktar vi nu liknande produkter för små N explicit:

$$N = 2 : \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) = (1 + f_{12}) \quad (55)$$

$$N = 3 : \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) = (1 + f_{12})(1 + f_{13})(1 + f_{23}) \quad (56)$$

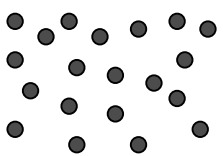
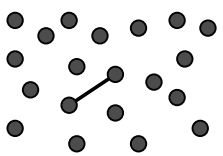
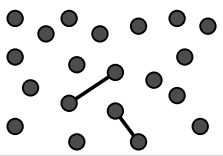
$$= 1 + f_{13} + f_{23} + f_{12} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23} \quad (57)$$

Ur detta ser man att för godtyckligt N kan man alltid arrangera om termerna i följande form:

$$\begin{aligned} Q_N = \int d^3r_1 \dots d^3r_N \{ & 1 + (f_{12} + f_{13} + \dots + f_{N-1,N}) \\ & + (f_{12}f_{13} + \dots + f_{N-2,N}f_{N-1,N}) \\ & + (f_{12}f_{13}f_{14} + \dots) \\ & + \dots \} \end{aligned} \quad (58)$$

$$= \int d^3r_1 \dots d^3r_N \left\{ 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j, k < l} f_{ij} f_{kl} + \dots \right\} \quad (59)$$

Termerna blir allt svårare att beräkna men också allt mindre!

Summa	Schema	Beskrivning
–		Alla partiklar utan växelverkan – motsvarar idealgasen
$\sum_{i < j}$		f_{ij} : en tvåpartikelväxelverkning
$\sum_{i < j, k < l}$		$f_{ij} f_{kl}$: två tvåpartikelväxelverkningar
⋮	⋮	⋮

25.2. Första korrektionen till idealgasresultatet

Vi betraktar nu de två första termerna, idealgastermen och den första korrektionen:

$$Q_N \simeq \int d^3r_1 \dots d^3r_N \left\{ 1 + \sum_{i < j} f_{ij} \right\} \quad (60)$$

$$Q_N \simeq \int d^3r_1 \dots d^3r_N 1 + \sum_{i < j} \int d^3r_1 \dots d^3r_N f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (61)$$

$$= V^N + \int d^3r_1 \dots d^3r_N \{ f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) + \dots + f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \dots \} \quad (62)$$

Nu kan vi förenkla detta avsevärt. Man kan plocka par av molekyler (i, j) , $i < j$ på $N(N - 1)/2$ olika sätt.

Vi antar vidare att alla molekyler är av samma typ, så $f(\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_t) = f(\mathbf{r}_u, \mathbf{r}_v)$ för alla värden på (s, t) och (u, v) (om inte, kunde man dela upp summan i delar efter molekylyperna, och efter det

fortsätta som nedan). Därmed kan de olika termerna i summan sammanslås och vi får

$$Q_N = V^N + \int d^3r_1 \dots d^3r_N \frac{N(N-1)}{2} \{f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\} \quad (63)$$

Nu är integranden oberoende av $r_3 \cdots r_N$, och därmed ger dessa $N-2$ integraler V^{N-2} så vi får

$$Q_N = V^N + \frac{1}{2}N(N-1)V^{N-2} \int d^3r_1 d^3r_2 \underbrace{f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}_{e^{-V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)/k_B T}} \quad (64)$$

Vi vet från ovan

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \quad (65)$$

och byter nu integrationsvariabel från $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ till $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}$ där vi definierat

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \Leftrightarrow d^3r_2 = d^3r \quad (66)$$

(minustecknet är betydelselöst då vi integrerar över hela 3D-rummet) och får

$$Q_N = V^N + \frac{1}{2}N(N-1)V^{N-2} \underbrace{\int d^3\mathbf{r}_1}_{\equiv V} \underbrace{\int d^3(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) [-V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)/k_B T - 1]}_{\underbrace{4\pi \int dr r^2 [e^{-V(r)/k_B T} - 1]}_{\equiv I_2}} \quad (67)$$

Termen I_2 kallas **klusterintegralen**. Då integralen i dess definition är över det interatomära avståndet och potentialen från *en* atom till de andra, är det uppenbart att I_2 är oberoende av N och alltså en intensiv storhet. Den är alltså en funktion av T men inte N eller V :

$$I_2 = I_2(T) \quad (68)$$

Vi får vidare

$$Q_N = V^N \left[1 + \frac{1}{2} \frac{N(N-1)}{V^2} V I_2 \right] \quad (69)$$

$$\simeq V^N \left[1 + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} I_2 \right] \quad (70)$$

$$F = -k_B T \ln \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} \left[1 + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} I_2 \right] \quad (71)$$

$$= \underbrace{-k_B T \ln \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2}}_{\text{idealgasresultat!}} - k_B T \ln \left[1 + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} I_2 \right] \quad (72)$$

Vi ser alltså att fria energin bekvämt nog är en summa av idealgasresultatet och växelverknings termen!

Om I_2 är litet - dvs. potentialen är svag, kan vi vidare approximera $\ln(1+x) \approx x$ i F och får

$$F \simeq F_{id} - \frac{k_B T}{2} \frac{N^2}{V} I_2 \quad (73)$$

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{k_B T}{2} \frac{N^2}{V^2} I_2 \quad (74)$$

Men och andra sidan definierade vi tidigare P som en Taylorutveckling med de två första termerna

$$P = \frac{Nk_B T}{V} \left[1 + \frac{N}{V} B(T) \right] \quad (75)$$

Jämförelse av dessa två ekvationer ger sambandet mellan den II virialkoefficienten och den intermolekylära potentialen:

$$B(T) = -\frac{I_2}{2} = -2\pi \int dr r^2 \left[e^{-V(r)/k_B T} - 1 \right] \quad (76)$$

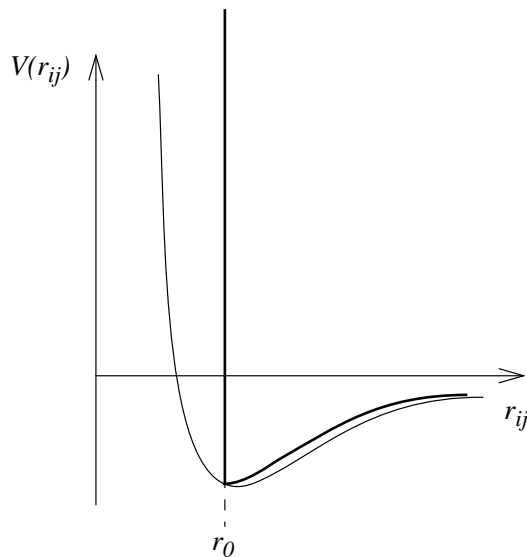
25.3. Härledning av Van der Waal's gasekvation

Vi använder nu konfigurationsintegralen för att härleda Van der Waal's gasekvation.

En typisk molekylär växelverkan har en hård kärna och en lång attraktiv svans.

En vanlig potentialmodell är Lennard-Jones-potentialen:

$$V(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right\} \quad (77)$$



Den attraktiva delen $\propto r^{-6}$ kan härledas för oscillerande dipoler både klassiskt och kvantmekaniskt. Den repulsive delen $\propto r^{-12}$ har ingen speciell motivation men har visat sig ge en stark repulsion som ofta fungerar bra.

Denna potential kan approximeras med

$$V(r) \simeq \begin{cases} +\infty & r < r_0 \\ -v_0 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 & r \geq r_0 \end{cases} \quad (78)$$

där vi definierat $r_0 = \sigma$ som den approximativa potentialens minimum (inte exakt LJ-potentialens minimum som är $2^{1/6}\sigma$!)

För denna approximativa potential gäller

$$I_2 = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 [e^{-V(r)k_B T} - 1] \quad (79)$$

Nu kan vi dela integralen i två delar, av vilka delen för $r < r_0$ blir enkel ty $e^{-\infty} = 0$:

$$I_2 = -4\pi \underbrace{\int_0^{r_0} dr r^2}_{\frac{1}{3}r_0^3} + \int_{r_0}^{\infty} dr r^2 [e^{v_0 r_0^6 / r^6 k_B T} - 1] \quad (80)$$

Vid höga temperaturer är

$$\frac{v_0}{k_B T} \ll 1 \quad (81)$$

och därmed

$$e^{v_0 r_0^6 / r^6 k_B T} \simeq 1 + \frac{v_0 r_0^6}{r^6 k_B T} \quad (82)$$

Alltså

$$I_2 \simeq -\frac{4\pi}{3} r_0^3 + 4\pi \frac{v_0 r_0^6}{k_B T} \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr r^2}{r^6} = -\frac{4\pi}{3} r_0^3 + \frac{4\pi}{3} \frac{v_0 r_0^3}{k_B T} \quad (83)$$

och därmed

$$F \simeq F_{id} - \frac{k_B T}{2} \frac{N^2}{V} I_2 \quad (84)$$

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N k_B T}{V} - \frac{k_B T}{2} \frac{N^2}{V^2} I_2 \quad (85)$$

$$= \frac{Nk_B T}{V} - \frac{N^2 k_B T}{2V^2} \left(-\frac{4\pi}{3} r_0^3 + \frac{4\pi}{3} \frac{v_0 r_0^3}{k_B T} \right) \quad (86)$$

$$= \frac{Nk_B T}{V} + \frac{N^2 k_B T}{V^2} \frac{2\pi}{3} r_0^3 - \frac{N^2}{V^2} \frac{2\pi v_0 r_0^3}{3} \quad (87)$$

Omarrangemang av termerna ger

$$P + \frac{N^2}{V^2} \left(\frac{2\pi v_0 r_0^3}{3} \right) = \frac{Nk_B T}{V} \left[1 + \frac{N}{V} \frac{2\pi}{3} r_0^3 \right] \quad (88)$$

Nu kan vi skriva om detta i formen

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) = \frac{Nk_B T}{V - b} \quad (89)$$

genom att definiera

$$a = N^2 \frac{2\pi}{3} r_0^3 v_0 \quad b = \frac{2\pi}{3} r_0^3 N = \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} r_0^3 N \quad (90)$$

Ekvation 89 är ju vår bekanta Van der Waals potential! Vi har alltså härlett en makroskopisk tillståndsekvation från kännedom av en mikroskopisk interatomär potential.

Detta innebär att man alternativt också kan om man känner till gasens tillståndsekvation och

att den följer bra Van der Waals form, sluta sig till mikroskopisk information om dess molekylers växelverkningar: v_0 och r_0 .

r_0 kan anses vara $2 \times$ molekylradien

25.4. Lennard-Jones potentialens vibrationsfrekvens

Vi härleder nu också vibrationsfrekvensen för LJ-potentialen.

$$V(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right] \quad (91)$$

Vi vill se på små förflyttningar från energiminimum, så vi måste först bestämma vad det är:

$$\frac{\partial V}{\partial r} = 0 \Rightarrow -\frac{12\sigma^{12}}{r_0^{13}} + \frac{6\sigma^6}{r_0^7} = 0 \quad (92)$$

Division av detta med $6\sigma^6/r_0^7$ ger

$$\frac{2\sigma^6}{r_0^6} = 1 \Rightarrow r_0 = \sigma 2^{1/6} \approx 1.12\sigma \quad (93)$$

För detta värde är

$$V(r_0) = 4\epsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{4\sigma^{12}} - \frac{\sigma^6}{2\sigma^6} \right] = -4\epsilon \frac{1}{4} = -\epsilon. \quad (94)$$

En liten förflyttning från energiminimum är

$$V(r_0 + \delta) = V(r_0) + \delta \left(\frac{\partial V}{\partial r_0} \right) + \frac{1}{2} \delta^2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_0^2} \right), \quad (95)$$

men vi vet ju redan att

$$V(r_0) = \epsilon \text{ samt } \frac{\partial V}{\partial r_0} = 0 \quad (96)$$

För att få den andra termen använder vi

$$\frac{\partial^2 V}{\partial r_0^2} = 4\epsilon \frac{\partial}{\partial r} \left[-12 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} + \frac{6\sigma^6}{r^7} \right]; \quad (97)$$

$$= 4\epsilon \left[12 \cdot 13 \frac{\sigma^{12}}{r^{14}} - 6 \cdot 7 \frac{\sigma^6}{r^8} \right] \quad (98)$$

$$= \frac{4\epsilon}{r_0^2} 6 \left[26 \frac{\sigma^{12}}{r_0^{12}} - 7 \frac{\sigma^6}{r_0^6} \right] \quad (99)$$

Med insättning av $r_0 = 2^{1/6}\sigma$ fås

$$\frac{\partial^2 V}{\partial r_0^2} = \frac{24\epsilon}{r_0^2} \left[26\frac{1}{4} - \frac{7}{2} \right] = \frac{24\epsilon}{r_0^2} \left[\frac{6}{2} \right] = \frac{72\epsilon}{r_0^2} \quad (100)$$

och alltså

$$V(V_0 + \delta) = -\epsilon + \frac{1}{2}\delta^2 \frac{72\epsilon}{r_0^2} \quad (101)$$

$$= -\epsilon + \frac{1}{2}\delta^2 \frac{72\epsilon}{r_0^2} = -\epsilon + \frac{1}{2}\delta^2 \frac{72\epsilon}{2^{1/3}\sigma^2} \quad (102)$$

Alltså kan LJ-potentialen betraktas för små vibrationer kring energiminimum som en klassisk harmonisk oskillator:

$$V = V_0 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (103)$$

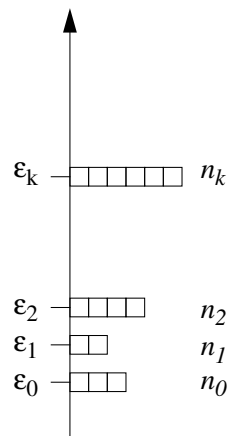
där

$$m\omega^2 = \frac{72\epsilon}{3\sqrt{2}\sigma^2} \quad (104)$$

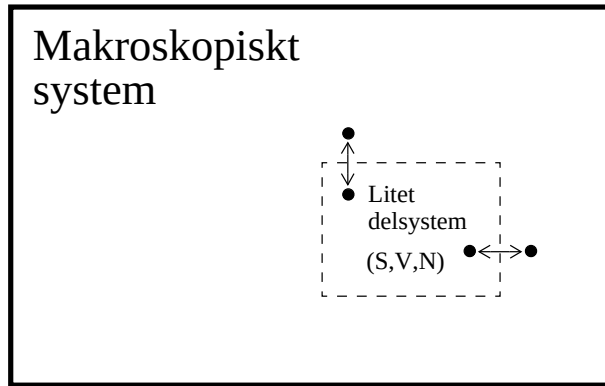
Detta ger ytterligare ett sambandet mellan mätbara storheter (ω) och mikroskopiska parametrar (ϵ och σ).

26. Bose-Einstein distributionen

Betrakta en gas av partiklar som inte växelverkar med varandra. Partiklarna har ett visst antal energinivåer $\{\epsilon_k\}$. I motsats till vad fallet var vid härledningen av Boltzmann's fördelningsfunktion antar vi inte att gasen är tunn.



n_k : partiklar eller molekyler i det k :te molekyllära tillståndet.



Vi betraktar partiklarna i det k :te tillståndet som ett subsystem och använd den makrokanoniska fördelningen:

$P_{n_k,k}$ = sannolikhet för att det finns partiklar i det betraktade subsystemet.

Nu gäller enligt den makrokanoniska distributionsfunktionen

$$P_{n_k,k} = e^{(\Omega_k + \mu n_k - n_k \epsilon_k)/kT} \quad (105)$$

där

$$e^{\Omega_k/kT} = \frac{1}{Z_{N,k}} \quad (106)$$

$Z_{N,K}$ är den stora partitionsfunktionen för det k :te subsystemet.

Normaliseringsvillkoret är

$$\sum_{n_k} P_{n_k,k} = 1 = e^{\Omega_k/k_B T} \sum_{n_k} e^{n_k(\mu - \epsilon_k)/k_B T} \quad (107)$$

så vi får

$$\Omega_k = -k_B T \ln \underbrace{\sum_{n_k=0}^{\infty} e^{(\mu-\epsilon_k)n_k/k_B T}}_{\equiv \mathcal{S}} \quad (108)$$

Vid härledningen av Boltzmann-fördelningen medtogs blott de två första termerna i serien $\mathcal{S}$, med motivationen att sannolikheten att en viss nivå är ockuperad är liten. Nu tar vi istället med alla termer!

$$\sum_{n_k} e^{(\mu-\epsilon_k)n_k/k_B T} = \sum_{n_k} [e^{(\mu-\epsilon_k)/k_B T}]^{n_k} \quad (109)$$

Serien i högra membrum är en geometrisk serie som konvergerar om $e^{(\mu-\epsilon_k)/k_B T} < 1$ till

$$= \frac{1}{1 - e^{(\mu-\epsilon_k)/k_B T}} \quad (110)$$

Faktorn

$$e^{(\mu-\epsilon_k)/k_B T} < 1 \quad (111)$$

för alla ϵ värden, inklusive $\epsilon = \epsilon_0 = 0$ (dvs. $\epsilon_0 =$ grundtillståndets energivärde) ifall

$$e^{\mu/k_B T} < 1 \implies \mu < 0 \quad (112)$$

Den kemiska potentialen för en Bose-Einstein gas måste vara negativ. För sådana gaser får vi alltså

$$\Omega_k = k_B T \ln\{1 - e^{(\mu - \epsilon_k)/k_B T}\} \quad (113)$$

och

$$\langle n_k \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -k_B T \frac{1}{1 - e^{(\mu - \epsilon_k)/k_B T}} (-) e^{(\mu - \epsilon_k)/k_B T} \frac{1}{k_B T} \quad (114)$$

$$= \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T} - 1} \quad (115)$$

Därmed får vi **Bose-Einstein distributionen**:

$$\boxed{\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T} - 1}} \quad (116)$$

Om det gäller

$$e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T} \gg 1 \Rightarrow \langle n_k \rangle \Rightarrow e^{(\mu - \epsilon_k)/k_B T} \quad (117)$$

dvs. i denna gräns får vi tillbaks Boltzmann-distributionen.

Boltzmanndistributionen uppnås vid stora negativa μ -värden.

Vi kan nu beräkna vidare

$$N = \sum_k \langle n_k \rangle = \sum_k \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T} - 1} \quad (118)$$

$$\Omega = \sum_k \Omega_k = k_B T \sum_k \ln(1 - e^{(\mu - \epsilon_k)/k_B T}) \quad (119)$$

$\Omega = -PV$ ger tillståndsekvationen:

$$P = -\frac{k_B T}{V} \sum_k \ln\{1 - e^{(\mu - \epsilon_k)/k_B T}\} \quad (120)$$

μ bestämmes av

$$N = \sum_k \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T} - 1} \quad (121)$$

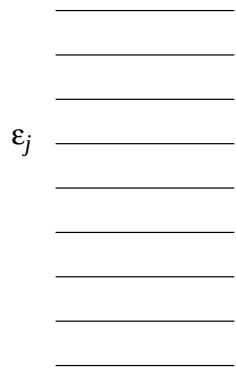
27. Alternativ härledning av Bose-Einstein distributionen

[Mandl 11.2; Landau-Lifshitz S 55]

Härledningen ovan var helt klassisk. Men orsaken att Bose-Einstein distributionen är mycket viktig inom fysiken kommer från dess kvantmekaniska motivation.

De elementarpartiklar, eller partiklar i allmänhet, vars spinn eller inre impulsmomentkvanttal antar heltalsvärden kallas bosoner. I ett bosonsystem kan ett obegränsat antal partiklar placeras i varje kvanttillstånd.

Sannolikhetsfördelningen för ett bosonsystem kan härledas alternativt genom att söka den fördelning som leder till den största entropin. Denna härledning gäller också i ojämviktsystem.

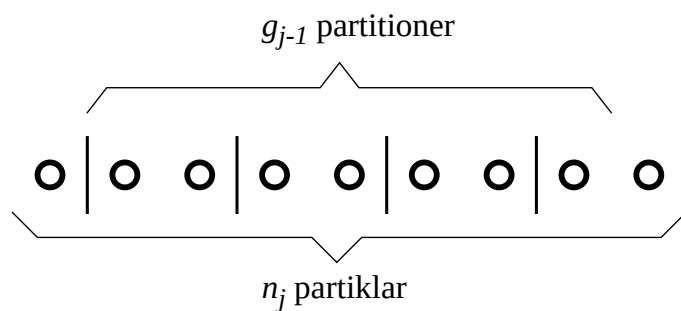


g_j kvanttillstånd med energin ϵ_j .

g_j är energitillståndets degenerationsfaktor.

n_j : antalet partiklar med energin ϵ_j .

Vi bestämmer först antalet möjligheter att fördela n_j partiklar i de g_j tillståndena som har energin ϵ_j .



Antal fördelningsmöjligheter = antal permutationer av $g_j - 1$ partitioner av n_j partiklar

$$= (n_j + g_j - 1)! \quad (122)$$

Permutationer av de n_j partiklarna och de $g_j - 1$ partitionerna leder inte till nya makrotillstånd. Den statistiska vikten är m.a.o.

$$\frac{(n_j + g_j - 1)!}{n_j!(g_j - 1)!} \quad (123)$$

Den statistiska vikten för en fördelning av partikelantal $\{n_j\}$ i de olika tillstånden j är då

$$\Omega = \prod_j \frac{(n_j + g_j - 1)!}{n_j!(g_j - 1)!} \quad (124)$$

Vi söker nu $S = k_B \ln \Omega$:s maximum under villkoren

$$\begin{cases} \sum n_i = N \\ \sum n_i \epsilon_i = E \end{cases} \quad (125)$$

Variationen är, som tidigare under kursen:

$$\delta[S + \alpha N + \beta E] = 0, \quad (126)$$

I detta fall blir det

$$\frac{\partial}{\partial n_k} \sum_i \left\{ k_B \ln \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} + \alpha n_i + \beta \epsilon_i n_i \right\} = 0, \quad (127)$$

Vi använder Stirlings approximation $\ln x! \approx x \ln x - x$ på logaritmtermen:

$$\ln \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} = \ln(n_i + g_i - 1)! - \ln n_i! - \ln(g_i - 1)! \quad (128)$$

$$\simeq (n_i + g_i - 1) \ln(n_i + g_i - 1) - n_i \ln n_i - (g_i - 1) \ln(g_i - 1) \quad (129)$$

$$- (n_i + g_i - 1) + n_i + (g_i - 1). \quad (130)$$

Nu då vi utför derivatan med avseende på n_k faller alla termer i summan över i utom de som har

$i = k$ bort! Alltså fås

$$k_B \left(\frac{\partial}{\partial n_k} (n_k + g_k - 1) \right) \ln(n_k + g_k - 1) + k_B \frac{n_k + g_k - 1}{n_k + g_k - 1} \left(\frac{\partial}{\partial n_k} (n_k + g_k - 1) \right) \quad (131)$$

$$- k_B \left(\frac{\partial}{\partial n_k} n_k \right) \ln n_k - k_B \frac{n_k}{n_k} \left(\frac{\partial}{\partial n_k} n_k \right) - k_B \cdot 1 + k_B \cdot 1 + \alpha + \beta \epsilon_i = 0 \quad (132)$$

Efter att divisionerna och derivatorna utförs blir det kvar

$$k_B \ln(n_k + g_k - 1) + k_B - k_B \ln n_k - k_B + \alpha + \beta \epsilon_k = 0 \quad (133)$$

och vidare om vi antar att $n_k \gg 1$ approximativt

$$k_B [\ln(n_k + g_k) - \ln n_k] = -\alpha - \beta \epsilon_k \quad (134)$$

varur fås

$$\ln \frac{n_k + g_k}{n_k} = -\frac{\alpha}{k_B} - \frac{\beta \epsilon_k}{k_B} \quad (135)$$

$$\frac{n_k + g_k}{n_k} = e^{-(\alpha + \beta \epsilon_k)/k_B} \quad (136)$$

$$n_k + g_k = n_k e^{-(\alpha + \beta \epsilon_k)/k_B} \quad (137)$$

$$n_k[1 - e^{-(\alpha + \beta \epsilon_k)/k_B}] = -g_k \quad (138)$$

$$n_k = \frac{g_k}{e^{(-\alpha - \beta \epsilon_k)/k_B} - 1} \quad (139)$$

Med att som tidigare känna igen $\alpha = \mu/T$, $\beta = 1/T$ fås

$$n_k = \frac{g_k}{e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T}} \quad (140)$$

vilket är igen Bose-Einstein-distributionen!

28. Svartkroppsstrålning

[Mandl kap. 10, Landau-Lifshitz S 63]

Elektromagnetiska strålningskvanta - fotoner - har spinn 1 och är därför bosoner. Vi betraktar den gas av fotoner som existerar utanför och i jämvikt med en fast kropp med temperaturen T . Denna gas kallas svartkroppsstrålning om kroppen är fullständigt absorberande.

Denna s.k. svartkroppsstrålning existerar t.ex. i ett tomrum inne i en fast kropp som hålles vid jämn temperatur. I en sådan kan man väl anta att all inkommande strålning absorberas praktiskt taget säkert förrän det eventuellt kommer ut genom ett litet hål från vilket man mäter det.

Vidare visar det sig att svartkroppsstrålningsbegreppet är mycket viktigt för att många verkliga kroppar är nära "svarta", och också sådana som är långt ifrån behandlas ofta med en emissivitet som ges relativt till en perfekt svartkropp.

Då fotoner både absorberas och emitteras vid kroppens yta är det totala antalet fotoner N inte konstant!

För att "fotongasen" ändå är ett jämviktssystem, bör för det gälla att F är ett minimum med avseende på N . Detta kan tas i beaktande genom att kräva att

$$\frac{\partial F}{\partial N} = 0 \quad (141)$$

Då $dF = -SdT - PdV + \mu dN$ är

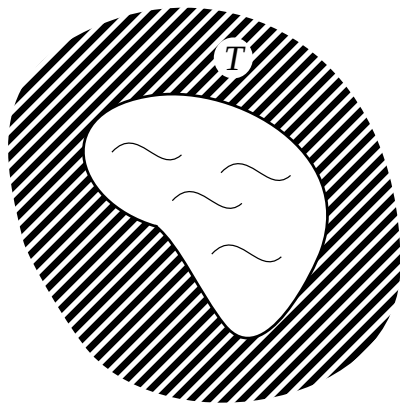
$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N_{V,T}} \quad (142)$$

varur vi ser att kemiska potentialen $\mu = 0$ för en fotongas.

Fotondistributionen blir då, om fotonerna inte växelverkar med varandra

$$n_k = \frac{g_k}{e^{\epsilon_k/k_B T} - 1} \quad (143)$$

där g = antalet fotontillstånd med given energi. $g = 2$ då fotonen har två polarisationsriktningar!



$\left(\begin{array}{l} \text{Fotoner växelverkar med varandra i princip men blott genom svaga indirekta processer} \\ \text{vars betydelse är mycket liten vid låga temperaturer } (k_B T < 1\text{eV}). \text{ Fotonväxelverkan} \\ \text{kan ske genom utbyte av par av virtuella partiklar, t.ex. ett elektronpositronspar } (m_e = \\ 511\text{KeV}/c^2) \end{array} \right)$

28.0.1. Fotonenergierna

Vi påminner oss nu om fotonernas grundläggande egenskaper:

$$\epsilon = h\nu = (2\pi\hbar)\frac{\omega}{2\pi} = \hbar\omega, \quad \omega = \text{vinkelfrekvens} = 2\pi\nu \quad (144)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \text{frekvens}(\lambda = \text{våglängd}) \quad (145)$$

$$\epsilon = \frac{hc}{\lambda}, \quad k = \text{vågta} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (146)$$

Enligt den relativistiska mekaniken kan man dessutom skriva

$$\epsilon = \frac{h}{2\pi}ck = \hbar ck = cp \quad (147)$$

där vi använt oss av rörelsemängden $p = \hbar k$

Den s.k. dispersionsrelationen (sambandet mellan frekvens och vågtal) är

$$\omega = ck \quad (148)$$

28.0.2. Tillståndstätheten

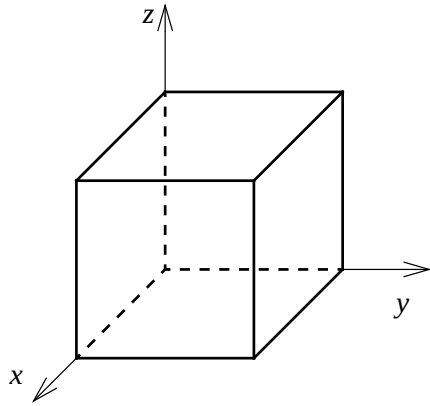
[t.ex. Mandl appendix B]

Vi härleder nu ett mycket centralt begrepp i våg- och kvantfysiken: tillståndstätheten eller hur många vågtal som är möjliga i en ändlig volym V .

En stående våg kan behandlas matematiskt med sinus eller kosinus-funktioner eller mer allmänt som

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} \quad (149)$$

Vi vill nu räkna hur många sådana vågor kan finnas i en volym V . För enkelhets skull betraktar vi en kub med sidan L , så $V = L^3$.



För att en våg skall kunna existera i x -led, krävs det att antalet vågor som finns i inneslutningen är ett heltal. Annars skulle vågens amplitud inte vara kontinuerlig vid gränserna 0 eller L .

Detta ger som gränsvillkor för innesluten strålning:

$$e^{ik_x \cdot 0} = e^{ik_x L} \Rightarrow e^{ik_x L} = 1 \quad (150)$$

I.o.m. att

$$e^{ik_x L} = \cos(k_x L) + i \sin(k_x L) \quad (151)$$

och $\cos x = 1$ då $x = n2\pi$ där n är ett heltal, leder detta till villkoret

$$k_x L = n_x 2\pi \Rightarrow k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad n_x = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (152)$$

(fallet $n_x = 0$ är uteslutet för då finns det ju ingen våg!).

Vidare gäller på samma sätt att

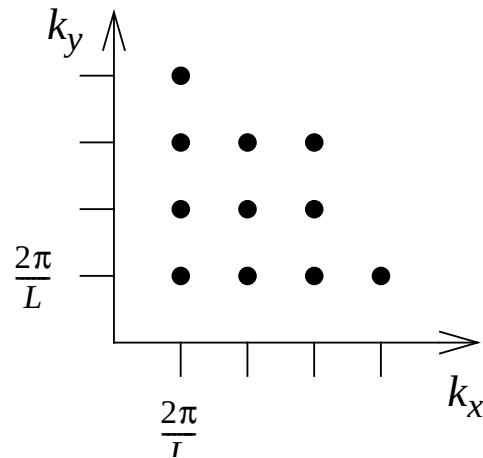
$$k_y = \frac{2\pi}{L}n_y, \quad n_y = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (153)$$

$$k_z = \frac{2\pi}{L}n_z, \quad n_z = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (154)$$

och de tillåtna vågtalen är alltså

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}\{n_x\mathbf{i} + n_y\mathbf{j} + n_z\mathbf{k}\} \quad (155)$$

Om vi nu betraktar vågtalen k som en 3-dimensionell rymd (känd som **k -rymden** eller **vågvektorrymden** eller **Fourier-rymden** eller **reciproka** rymden) kan vi beräkna hur många vågtal som ryms i en viss volym.



Man kan se resultatet genast om man ritar ut de tillåtna vågtalen i ett k_x, k_y -diagram:

Vi ser att tätheten av kvanttillstånd i vågvektorrummet är

$$\frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \quad (156)$$

Antalet kvanttillstånd i ett volymelement d^3k är alltså

$$\frac{d^3k}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = L^3 \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = V \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \quad (157)$$

Detta är tillståndstätheten i tre dimensioner!

Notera att trots att vi gjorde härledningen för en kub, kunde man väl generalisera det för en godtycklig form genom att betrakta ett antal allt mindre rätblock som följer den godtyckliga formen. Det slutliga resultatet skulle i varje fall uppenbart bli det samma.

28.0.3. Tätheten av fotontillstånd

Genom att kombinera Bose-Einstein-distributionen med tillståndstätheten får vi antalet fotoner med vågvektor i intervallet $(\mathbf{k}, \mathbf{k} + d\mathbf{k})$:

$$dN_{\mathbf{k}} = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3k \frac{2}{e^{\epsilon_{\mathbf{k}}/k_B T} - 1} \quad (158)$$

Å andra sidan vet vi att

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \hbar c k \quad (159)$$

och givetvis är

$$d^3k = d\Omega_k k^2 dk \quad (160)$$

där Ω_k är vinkelelementet $\sin \theta d\theta d\phi$ i k -rymden.

$$dN_k = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta dN_{\mathbf{k}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{2k^2 dk}{e^{\hbar c k / k_B T} - 1} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta}_{4\pi} \quad (161)$$

$$= \frac{V}{\pi^2} \frac{k^2 dk}{e^{\hbar c k / k_B T} - 1} \quad (162)$$

Nu kan vi använda oss av fotonernas kända egenskaper för att skriva om detta som funktion av frekvensen ν :

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (163)$$

$$ck = 2\pi\nu \Leftrightarrow k = \frac{2\pi\nu}{c} \Rightarrow dk = \frac{2\pi d\nu}{c} \quad (164)$$

$$\hbar ck = h\nu \quad (165)$$

Alltså är

$$k^2 dk = 8\pi^3 \frac{1}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (166)$$

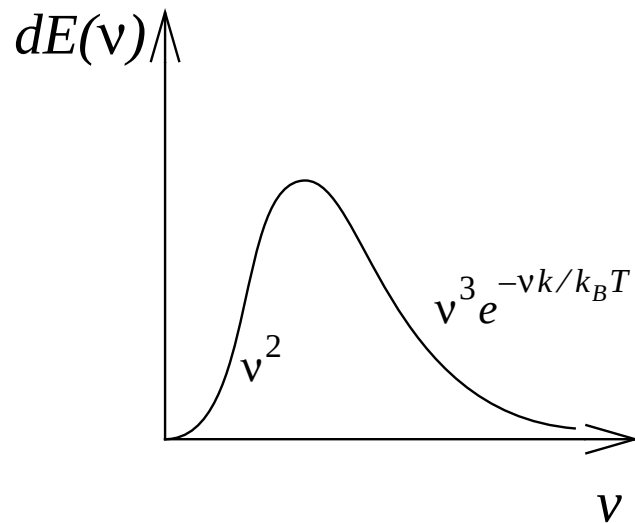
och

$$dN_\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2 d\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}; \quad (167)$$

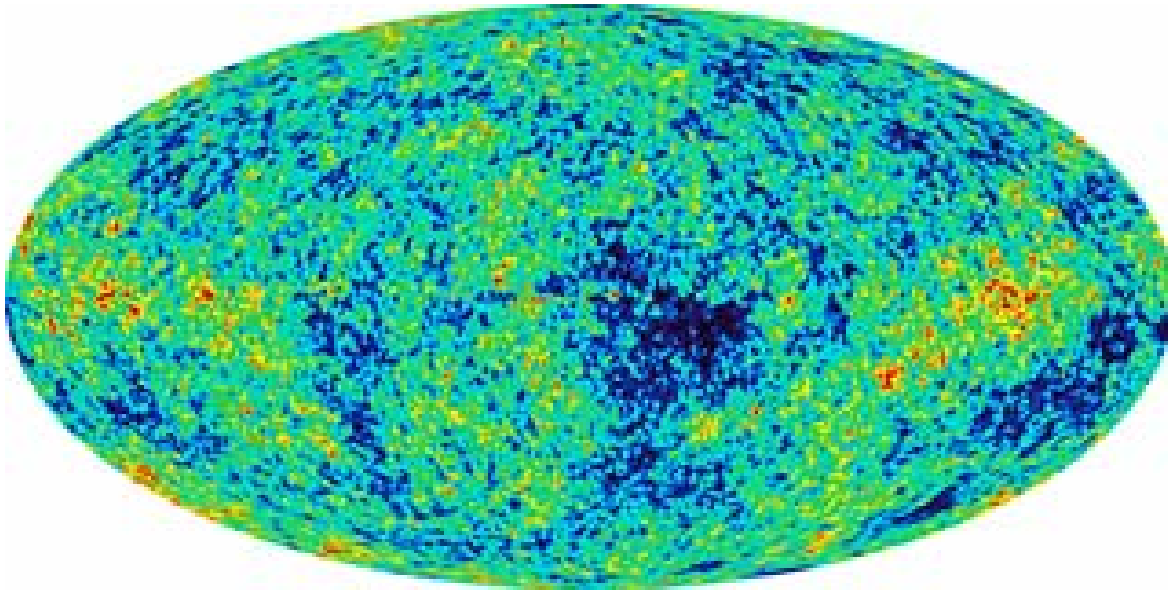
$dE(\nu) = h\nu dN(\nu)$ = energin i intervallet $(\nu, \nu + d\nu)$:

$$dE(\nu) = \frac{8\pi hV}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (168)$$

Detta är Planck's fördelningslag (1900):



Denna har visat sig gälla till otroligt stor noggrannhet t.ex. för kosmisk bakgrundsstrålning. Den mycket lilla avvikelsen som mätts t.ex. med Cobe och WMAP-satelliterna ger en bild av Universums början, 379000 år efter Big Bang eller ungefär 13 miljarder år sedan. Här är en bild från WMAP-mätningen (http://map.gsfc.nasa.gov/m_mm.html):



Datat i denna bild har visat sig vara extremt nyttig i kosmologin.

Vid höga frekvenser gäller $e^{h\nu/k_B T} \gg 1$ och därmed

$$dE(\nu) \approx \nu^3 e^{-h\nu/k_B T} \quad (169)$$

vilket är känt som Wien's strålningslag (1896)

Det finns egentligen två former av Wiens lag. Den andra formen ger maximet i distributionen ovan, vilket visar sig vara helt enkelt inverst proportionellt mot temperaturen.

Denna används allmänt i astronomin för att bestämma stjärnors temperatur (joodå, stjärnor är mycket nära en svartkropp!)

Vid låga frekvenser gäller att

$$e^{h\nu/k_B T} \simeq 1 + \frac{h\nu}{k_B T} \quad (170)$$

och

$$dE(\nu) \longrightarrow \frac{8\pi V h \nu^3 d\nu}{c^3} (k_B T) \quad (171)$$

$$= \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 (k_B T) d\nu \quad (172)$$

som är känt som Rayleigh-Jeans strålningslag (1900). Notera att konstanten h inte förekommer alls i denna!

28.0.4. Klassisk härledning av Rayleigh-Jeans lag

Den senare lagen kan även härledas helt klassiskt.

Betrakta fotoner som vibrationer i ett medium = “etern”.

Antalet vibrationsmoder med vågvektorer mellan $|\mathbf{k}|$ och $|\mathbf{k} + d\mathbf{k}|$ är då

$$2(4\pi) \frac{V}{(2\pi)^3} k^2 dk. \quad (173)$$

Enligt ekvipartitionsprincipen bidrar varje mod med

$$\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right) k_B T \text{ till energin.} \quad (174)$$

Energien för moderna mellan k och $k + dk$ blir

$$dE = k_B T (2) 4\pi \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{2\pi}{c}\right)^3 \nu^2 d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 k_B T d\nu \quad (175)$$

vilket är igen Rayleigh-Jeans lag.

Denna lag har dock ett uppenbart problem: den förutspår ju att strålningen skulle öka mot oändligt

med frekvensen. Detta är uppenbart galet (en kropp kan ju inte förlora oändligt med energi) och ledde till att lagen kallades i tiden “den ultravioletta katastrofen”.

Kvantmekaniken gav en elegant lösning på detta: i.o.m. att fotonenergierna är kvantiserade med $E = h\nu$, kan bara mycket få fotoner skapas för höga frekvenser, och ekvipartitionsteoremet som används i Rayleigh-Jeans härledning gäller inte längre.

Historiskt sätt är härledningen av Plancks lag mycket viktig för fysiken. Ungefär år 1900 hade man härlett klassiskt både Wiens och Rayleigh-Jeans lag, men visste experimentellt att den förra misslyckas vid låga ν , den senare vid höga ν (ultravioletta katastrofen).

Planck var desperat att hitta en förklaring till detta, men det enda sättet han kunde göra det med var genom att anta kvantiseringen som förekommer i tillståndstäthetsdelen i härledningen. Han tyckte inte alls om detta antagande, och försökte senare hitta alternativa förklaringar. Men det visade sig att kvantiseringen var helt rätt, och detta resultat banade sedan väg för kvantfysiken.

28.1. Den totala energin i svartkroppsstrålningen

Vi räknar nu den totala energin för svartkroppsstrålningen:

$$dE(\nu) = \frac{8\pi hV}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (176)$$

$$E = \int dE(\nu) = \int_0^\infty d\nu \frac{8\pi hV}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad (177)$$

Vi gör variabelbyte:

$$h\nu/k_B T = x \Rightarrow d\nu = \frac{k_B T}{h} x \quad (178)$$

och får

$$E = \frac{8\pi hV}{c^3} \left(\frac{k_B T}{h}\right)^4 \underbrace{\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1}}_{\frac{\pi^4}{15}} \quad (179)$$

(Beräkningen av denna typ av bestämda integraler beskrivs i Mandl)

Alltså fås

$$E = \frac{8\pi^5}{15} \frac{V}{(hc)^3} T^4 = 4\sigma VT^4/c \quad (180)$$

där vi definierat

$$\sigma = \frac{2\pi^5}{15(h^3c^3)} = 5.67 \cdot 10^{-5} \text{g/s}^3\text{K}^4 = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{J/m}^2\text{sK}^4 \quad (181)$$

Resultatet

$$\boxed{E = 4\sigma VT^4/c} \quad (182)$$

kallas Stefan-Boltzmann-lagen. Den erhöles först experimentellt av Stefan år 1879, och Boltzmann kunde 1884 härleda proportionaliteten mot T^4 , men givetvis inte värdet på konstanten σ som innehåller Plancks konstant h .

28.1.1. Strålningsintensiteten

[Landay-Lifshitz S 63, s. 187-189]

Ett ofta mera praktiskt sätt att ge Stefan-Boltzmann-lagen är med strålningsintensiteten. Ener-

gitätheten i ihåligheten per enhets-rymdvinkel är

$$E = \frac{1}{4\pi} 4\sigma VT^4/c \quad (183)$$

Vi betrakta nu hur mycket energi som faller på en yta A som upptar en rymdvinkel $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$. Vi tar som hjälpvariabel en infinitesimal cylinder med botten A och tjockleken dx . Då partiklarnas hastighet är $c = dx/dt$, betyder det att tätheten av partiklar som rör sig genom cylindern per tidsenhet är

$$N = \frac{1}{Adt} = \frac{1}{Adxdx/dt} = \frac{c}{Adx} \quad (184)$$

Fotonerna som faller på arean A kan givetvis röra sig i godtycklig riktning, så "arean" som strålningen ser bör korrigeras med $\cos\theta$. För att erhålla energiintensiteten I som strålas på en area bör vi alltså betrakta

$$dI = EN \cos\theta \sin\theta d\theta d\phi = \frac{4}{4\pi} \sigma Adx T^4/c \frac{c}{Adx} \cos\theta \sin\theta d\theta d\phi = \frac{1}{\pi} \sigma T^4 \cos\theta \sin\theta d\theta d\phi \quad (185)$$

och integrera detta över en *half-sfär* för att få reda på hur mycket som strålar *mot* arean. Alltså är

vår intensitet

$$I = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\theta \frac{1}{\pi} \sigma T^4 \underbrace{\cos \theta \sin \theta}_{=\frac{1}{2} \sin(2\theta)} = \frac{2\pi}{\pi} \sigma T^4 \frac{1}{2} \underbrace{\int_0^{\frac{\pi}{2}} -\cos(2\theta) d\theta}_{= -\frac{1}{2} - (-\frac{1}{2})} \frac{1}{2} \quad (186)$$

och alltså efter att vi dividerar bort alla 2:or och π :

$$\boxed{I = \sigma T^4} \quad (187)$$

Denna lag gäller helt allmänt för alla perfekta svartkroppars strålning.

28.2. Icke-perfekta svartkroppar

[Wannier s. 196-, webben]

För icke-perfekta svartkroppar kan man generalisera alla dessa härledningar i princip genom att introducera en emissivitet $e(\nu)$ som helt enkelt är för ett visst material förhållandet mellan den verkliga emissionen och svartkroppsemissionen:

$$e(\nu) = \frac{E_{\text{verklig}}(\nu, T)}{E_{\text{svartkropp}}(\nu, T)} \quad (188)$$

För en perfekt svartkropp är alltså $e(\nu) \equiv 1$.

Den s.k. Kirchhoffs lag säger att vid termisk jämvikt och efter att man integrerar över alla emissionsvinklar, är förmågan att absorbera strålning, absorptiviteten $\alpha(\nu)$, lika med emissiviteten $e(\nu)$.

Annars skulle det vara lätt att konstruera en maskin där energin inte bevaras. Likaså följer härav att för att absorptiviteten uppenbart inte kan vara > 1 , kan inte heller emissiviteten inte vara det.

Alltså är den perfekta svartkroppen den mest effektiva möjliga källan för termisk strålning!

Om man känner till emissivitetsfunktionen, kan man ta med den i beräkningarna av samma typ som ovan för svartkroppen.

28.2.1. Exempel

För att ta ett enkelt exempel av följderna av svartkroppsstrålning, låt oss beräkna medeltemperaturen på jordytan om man antar att atmosfären skulle jämna ut alla temperaturskillnader, och att jorden skulle vara en svartkropp.

Solarkonstanten I_S (solens strålningsintensitet vid jorden) är

$$I_S = 1373 \text{ W/m}^2 \quad (189)$$

Om jorden är en svartkropp kommer den att bestråla ut energi med intensiteten

$$I = \sigma T^4 \quad (190)$$

Den totala inkommande strålningen är I_S gånger areas som solen ser av jorden, πR^2 där R är jordens radie är 6378 km. Jorden strålar iväg energi med hela sin ytarea $4\pi R^2$. Alltså fås villkoret

$$I_S \pi R^2 = \sigma T^4 4\pi R^2 \quad (191)$$

$$\implies T = \left(\frac{I_S}{4\sigma} \right)^{1/4} = 279 K = 6^\circ C \quad (192)$$

Den verkliga medel-yttemperaturen är $288 K = 16^\circ C$. Detta illustrerar betydelsen av växthuseffekten: utan den skulle det vara ganska otrevligt kallt på jorden!

28.3. Strålningstrycket

Vi kan nu också beräkna trycket som orsakas av den elektromagnetiska strålningen:

$$E \equiv F + TS = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \quad (193)$$

Alltså är

$$-\frac{E(T)}{T^2} = \frac{d}{dT} \left(\frac{F}{T} \right) \quad (194)$$

Vi tillämpar detta på Stefan-Boltzmann-lagen och integrerar

$$-\int_{T_0}^T dT' \underbrace{\frac{E(T')}{T'^2}}_{\frac{4\sigma V T'^2}{c}} = \frac{F(T)}{T} - \frac{F(T_0)}{T_0} \quad (195)$$

$$-\frac{4\sigma V}{3c} (T^3 - T_0^3) = \frac{F(T)}{T} - \frac{F(T_0)}{T_0} \quad (196)$$

och om man låter $T_0 \rightarrow 0$:

$$F(T) = -\frac{4\sigma V}{3c}T^4 \quad (197)$$

och därmed

$$P(T) = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{4\sigma}{3c}T^4 \quad (198)$$

Om man jämför med energins definition ser man att

$$PV = \frac{4\sigma V}{3c}T^4 = \frac{1}{3}E \quad (199)$$

$$\boxed{PV = \frac{1}{3}E} \quad (200)$$

och

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{16\sigma V}{c}T^3 \quad (201)$$

Trycket från elektromagnetisk strålning kan användas för drift av rymdfarkoster!