Negativne temperature

- U termodinamičkoj ravnoteži vrijedi funkcija raspodjele:

$$\rho_i = \frac{N_i}{g_i} = \underbrace{e^{-\beta E_i}}_{\text{monotono opadajuća funkcija}}$$

- Ako je:

$$E_1 < E_2 < E_3 < \ldots < E_n < \ldots$$

  vrijedi:

$$\rho_1 > \rho_2 > \rho_3 > \ldots > \rho_n > \ldots$$

  U stanjima niže energije uvijek je veći broj čestica nego u stanjima više energije (ako se svi g_i-ovi isti ili usporedivi).

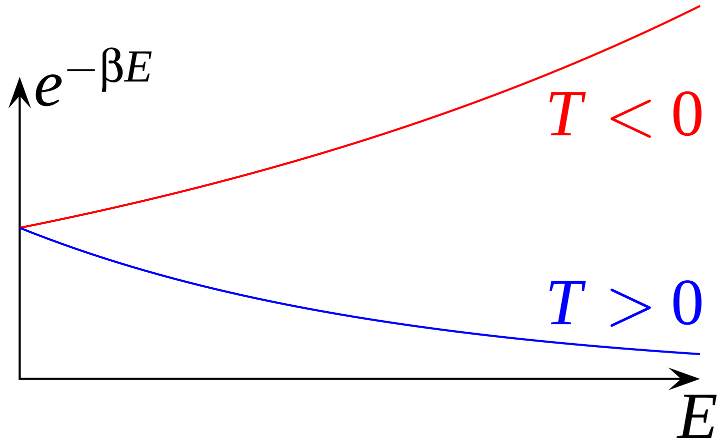
- Ovo vrijedi uvijek jer je:

$$T > 0 \qquad (\text{odnosno } \beta > 0)$$

- Ako bi temperatura mogla biti negativna, tada bi funkcija

$$e^{-\beta E}$$

bila **monotono rastuća**, pa bi u stanjima više energije imali veći broj čestica.



- U prirodi se ponekad pojavljuju neravnotežne situacije kada u stanjima više energije postoji veći broj čestica.
- Za takvu neravnotežnu situaciju možemo kazati da odgovara **negativnoj temperaturi**. Ipak treba znati da **nema** negativnih temperatura, već se radi o neravnotežnom stanju.
- Pozitivnost temperature je posljedica zahtjeva da funkcija raspodjele bude konačna za beskonačno veliku energiju.

Uvjet pozitivnosti temperature nije potreban u sustavima koji imaju konačnu maksimalnu energiju.

Primjeri:

- ▷ Sustavi u kojem se čestice mogu nalaziti u dva energijska stanja (sustavi s dva stanja), npr. s energijama E_1 i E_2.

- ▷ Sustavi čestica s spinom u magnetskom polju.

  Svaka čestica sa spinom ponaša se kao mali magnet. Energija međudjelovanja čestice i magnetskog polja je:

$$E_{int} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g\, S_z\, B$$

  gdje je g faktor koji povezuje magnetski dipolni moment μ i spin, a S_z je projekcija vektora spina u smjeru magnetskog polja B. Komponenta spina S_z je kvantizirana, i može biti:

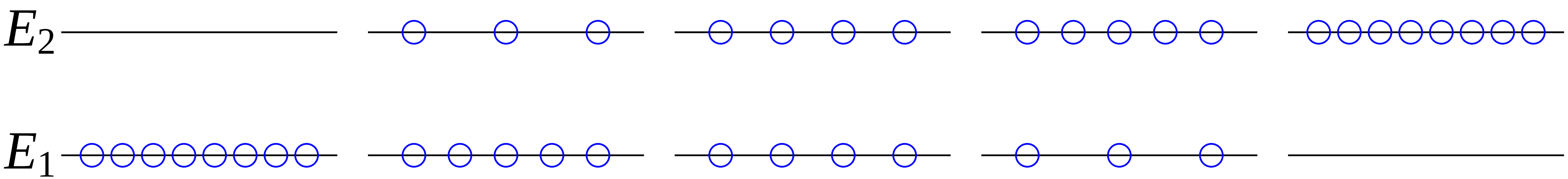
$$S_z = \underbrace{-S,\ -S+1,\ \ldots,\ S-1,\ S}_{2S+1 \quad \text{mogućih vrijednosti}} \qquad \big(S \text{ je spin čestice}\big)$$

Raspodjela čestica u sustavu s dva stanja

Odnos broja čestica u prvom i drugom stanju dan je Boltzmannovom raspodjelom:

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} \qquad \text{(ako su } g_1 \text{ i } g_2 \text{ isti)}$$

Slučajevi različitih temperatura:



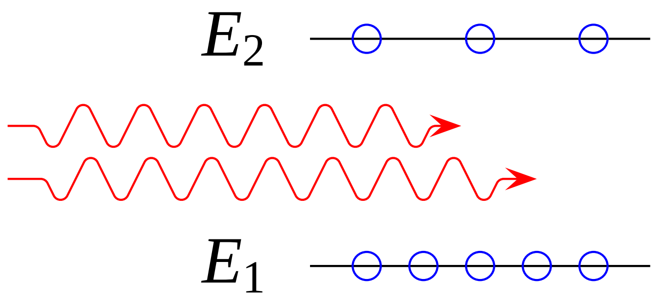
$T = +0$	$T > 0$	$T = \pm\infty$	$T < 0$	$T = -0$
beskonačno malo i pozitivno				beskonačno malo i negativno

neravnotežna stanja ili
stanja negativne temperature

- ▷ Moguće je naći sustave konačnog broja energijskih stanja u kojima su čestice *inverzno raspodjeljene*.
- ▷ Za takve se sustave može kazati da se nalaze na negativnoj temperaturi.
- ▷ Ipak treba znati da je to u stvari **neravnotežno stanje** i da pravih negativnih temperatura nema.
- ▷ Kako neki sustav može preći u stanje inverzne raspodjele po energijama? Djelovanjem vanjskih sila! Laseri (maseri) su primjer toga.

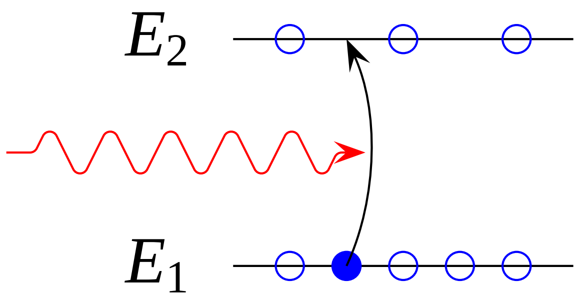
Laseri/maseri

- Promatrajmo sustav od dva stanja na koje djeluje vanjsko promjenjivo polje frekvencije koja odgovara točno razlici energija između dva stanja.

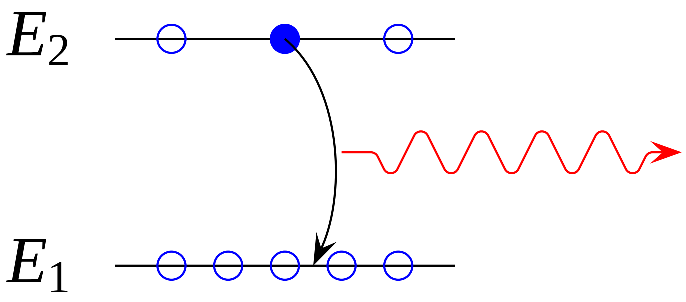


$$\omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} \qquad \left(\begin{array}{c} \text{frekvencija titranja} \\ \text{vanjskog polja} \end{array} \right)$$

- Pod utjecajem polja čestice će apsorbirati ili emitirati (otpuštati) kvante energije $\hbar\omega$, tj. prelazit će iz jednog u drugo kvantno stanje.



apsorpcija



emisija

- Pod utjecajem vanjskog polja **istovremeno** postoje procesi apsorpcije i emisije. Broj procesa apsorpcije i emisije u jedinici vremena ovisi o broju čestica u stanjima energije E_1 i E_2:

$$W\big(\text{početno stanje} \longrightarrow \text{konačno stanje}\big) \sim N\big(\text{početno stanje}\big)$$

  pod uvjetom da nema ograničenja na broj čestica u konačnom stanju.

- Ako je na početku veći broj čestica u stanju niže energija (E_1), tada je veći broj procesa apsorpcije nego emisije $\Rightarrow$ broj čestica u stanju energije E_2 će se povećavati, a broj čestica u stanju energije E_1 će se smanjivati.

- Poroces apsorpcije će nadvladati procese emisije sve dok se brojevi čestica u stanjima energije E_1 i E_2 ne izjednače.

- Za procese apsorpcije i emisije izazvane vanjskim poljem kažemo da su **stimulirani (inducirani) prelazi**.

- Postoje i **spontani prelazi** između stanja energije E_1 i E_2 izazvani međudjelovanjem čestica. Vjerojatnost spontanih prelaza između stanja je upravo takva da vrijedi Boltzmannova raspodjela:

$$P(1 \to 2) = P(2 \to 1) \cdot e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}},$$

a njihov ukupni broj u jedinici vremena:

$$\begin{aligned} W(1 \to 2) &= P(1 \to 2) \cdot N_1 \\ W(2 \to 1) &= P(2 \to 1) \cdot N_2 \end{aligned}$$

- U stanju ravnoteže, kada se ukupni broj čestica u stanjima energije E_1 i E_2 ne mijenja, vrijedi:

$$W(1 \to 2) = W(2 \to 1)$$

iz čega slijedi

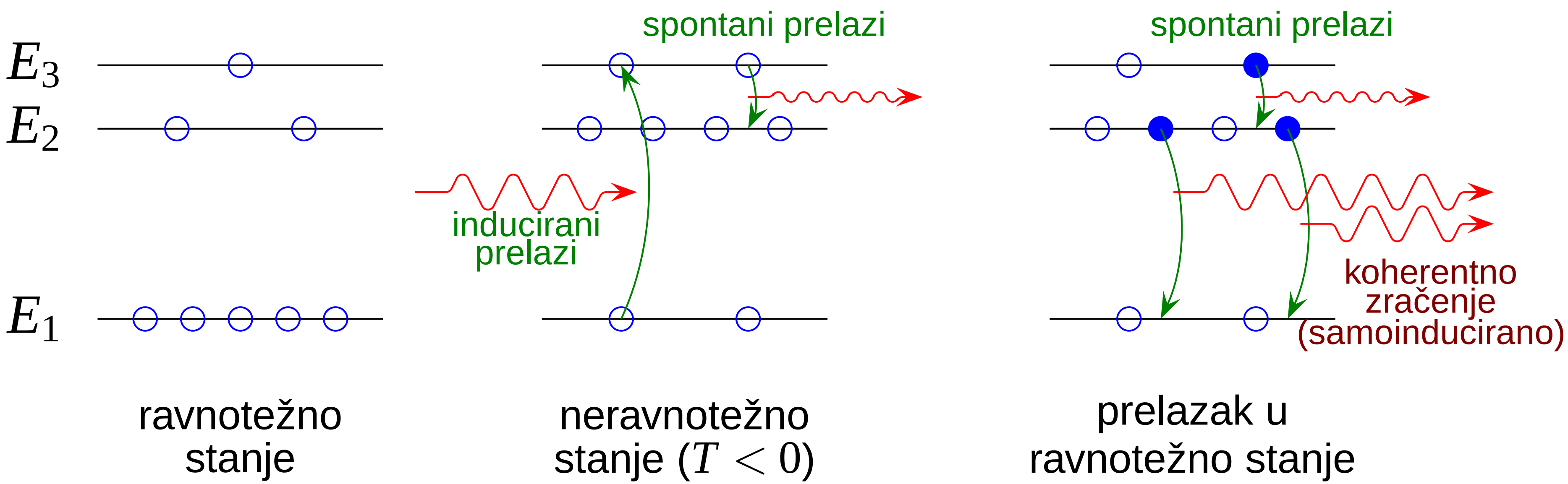
$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} \qquad \text{(Boltzmannova raspodjela)}$$

- ▷ Spontani prelazi vode uspostavljanju ravnotežnog stanja, a inducirani ga prelazi remete.
- ▷ Ove pravila mogu se primijeniti i na sustav koji ima veći broja energijskih stanja.
  - Između energija postoje spontani prelazi čija je vjerojatnost:

$$P(m \longrightarrow n) = P(n \longrightarrow m) \cdot e^{-\frac{E_n - E_m}{k_B T}}$$

  - Ako je sustav izložen djelovanju vanjskog polja frekvencije točno jednake razlici energija dvaju kvantnih stanja, $\hbar\omega = E_n - E_m$, tada postoje i inducirani prelazi između ta dva energijska stanja. Vjerojatnosti absorpcije i emisije za inducirane prelaze su iste:

$$P^{(ind)}(m \longrightarrow n) = P^{(ind)}(n \longrightarrow m)$$



▷ Rad lasera (masera) bazira se na postizavanju inverzije naseljenosti između dva energijska stanja.

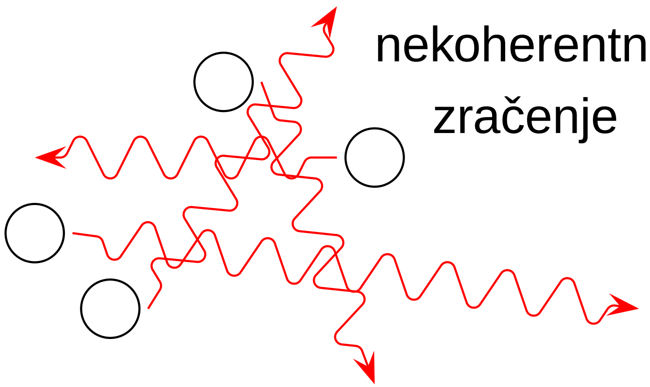
▷ Inverzija naseljenosti postiže se vanjskim djelovanjem na sustav, obično pomoću EM zračenja neke lampe. Pri tome je također važno izabrati prigodan sustav s dva, tri ili više kvantnih stanja.

▷ U gornjem primjeru prikazan je način postizavanja inverzije naseljenosti u sustavu s tri kvantna stanja.

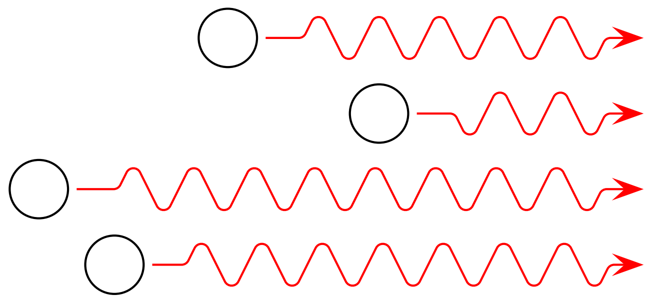
- Jednom postignuto metastabilno stanje inverzne naseljenosti podložno je *samoinduciranom prelazu* u ravnotežno stanje. Naime, pojava samo jednog spontanog prelaza između inverzno naseljenih stanja inducirat će lavinu drugih istih takvih prelaza.

- Kao konačni rezultat dobit će se **monokromatsko** (ista frekvencija) **koherentno** (ista faza) zračenje.

- Laseri su uređaji koji proizvode monokromatsko koherentno zračenje. Pri tome se u uređaj ulaže puno više energije (energija svjetiljke koja stvara inverziju naseljenosti) nego što se je dobije u obliku laserskog zračenja.



nekoherentno zračenje



koherentno zračenje

Zračenje crnog tijela

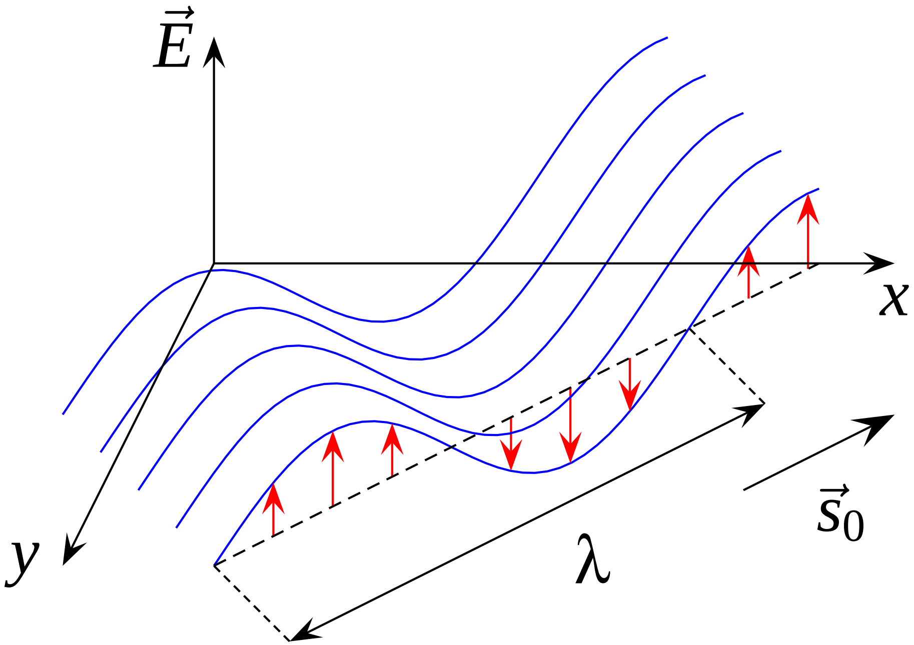
- ▷ Sva tijela zrače elektromagnetsko (EM) zračenje.
  - Komad željeza otopljen u ljevaonici zrači žutu svijetlost.
  - Komad željeza zagrijan u vatri u kovačnici je crvene boje.
  - Na nešto nižoj temperaturi kada crvena boja izblijedi možemo osjetiti zagrijano željezo a da ga i ne dotaknemo - ono zrači nevidljive infracrvene zrake.
  - Zračenje postoji i kada je željezo ohlađeno na nisku temperaturu. (Da bi se to zračenje moglo otkriti potrebni su posebni i vrlo skupi instrumenti.)
- ▷ Što vrijedi za željezo vrijedi i za sva ostala kruta tijela, plinove, tekućine, plazmu, nebeska tijela . . .

  (U stvari sva tijela koja sadrže električki nabijene čestice!).

- ▷ Postoje razlike između zračenje različitih tijela:
  - Kruta tijela zrače svjetlost svih mogućih frekvencija unutar nekog frekvencijskog intervala (ili više frekvencijskih intervala).
  - EM zračenje plinova ima diskretne točno određene frekvencije koje odgovaraju razlikama energija između atomskih stanja tog plina.
- ▷ Kao što tijela mogu zračiti, ona mogu i apsobirati svjetlost, i to onih istih frekvencija kakvo je i njihovo zračenje. Plinovi apsobiraju svijelo točno određenih fiksnih valnih duljina, dok kruta tijela mogu apsorbirati svjelost čije su valne duljine unutar nekog određenog područja vrijednosti (karakterističnog za to tijelo).
- ▷ Ako zračenje nema frekvenciju koja bi mogla dovesti do apsorpcije, tada je to tijelo prozirno (transparentno) za tu vrstu zračenja. Npr. staklo je prozirno za vidljivu svjetlost, dok je zidovi sobe apsobiraju.

EM val koji se širi u smjeru $\vec{s}_0$ prikazujemo ravnim valom:

$$\Psi(\vec{r},t) = A\, e^{i\frac{2\pi}{\lambda}(\vec{s}_0\cdot\vec{r}-ct)} = A\, e^{i(\vec{q}\cdot\vec{r}-\omega t)}$$



Ψ - jedna od komponenti vektora električnog (magnetskog) polja.

$\vec{q} = \dfrac{2\pi}{\lambda}\vec{s}_0$ je valni broj. $\vec{q}$ ima smjer širenja vala.

$\omega = c\, q = \dfrac{2\pi c}{\lambda}$ je frekvencija titranja (c je brzina svjetlosti).

- Vektori imaju 3 nezavisne komponente, ali električno polje u EM valu ima samo **dvije nezavisne komponente**. To dolazi iz uvjeta da se EM val širi kroz *prazni prostor* bez naboja:

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{E}=\frac{\partial E_x}{\partial x}+\frac{\partial E_y}{\partial y}+\frac{\partial E_z}{\partial z}=0 \qquad \Rightarrow \qquad \vec{q}\cdot\vec{E}=0$$

  Električno polje mora biti okomito na valni vektor $\vec{q}$ (smjer širenja vala).

- Razdvojimo prostornu i vremensku ovisnost u EM valu:

$$\Psi(\vec{r},t)=A\,e^{i(\vec{q}\cdot\vec{r}-\omega t)}=a_{\vec{q}}(t)\,e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

- Vremenska komponenta zadovoljava jednadžbu harmoničkog oscilatora:

$$\ddot{a}_{\vec{q}}=-\omega^2\,a_{\vec{q}}. \qquad\qquad (\omega=c|\vec{q}|)$$

- Pravi EM val se sastoji od mnoštva ravnih valova:

$$E_i(\vec{r},t) = \sum_{\vec{q}} a_{\vec{q}}(t)\, e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}},$$

  a svaki ravni val je kao harmonički oscilator.

- EM zračenje se može zamisliti kao skup harmoničkih oscilatora raznih frekvencija (valnih brojeva).

- Pri tome se svakom valnom broju, $\vec{q}$, mogu pripisati 2 harmonička oscilatora jer postoje dvije nazavisne komponete električnog polja.

- Energija harmoničkog oscilatora je kvantizirana:

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) = konst. + n\,\hbar\omega.$$

- Kvante pobuđenja harmoničkih oscilatora EM zračenja nazivamo **fotonima**.
- Ako je kvantni broj $n = 0$, harmonički oscilator se nalazu o osnovnom stanju - stanju najniže energije. To je stanje bez fotona.
- Ako se harmonički oscilator EM zračenja nalazi u kvantnom stanju s kvantnim brojem n različitim od nule, tada kažemo da se u prostoru nalazi n fotona.
- Svaki foton ima energiju $\hbar\omega$, pa je energija stanja s n fotona:

$$E_n = E(\text{stanje s } n \text{ fotona}) = konst. + n\,\hbar\omega.$$

- Ekupna energija EM zračenja je

$$E_{EM} = konst. + 2\sum_{\vec{q}} n_{\vec{q}}\,\hbar\omega_{\vec{q}}$$

Faktor 2 dolazi od dvije nezavisne komponente električnog polja.

- Svaki foton ima određeni impuls povezan s valnim brojem:

$$\vec{p} = \hbar\vec{q}$$

- Ukupni impuls EM zračenja

$$\vec{P}_{EM} = 2\sum_{\vec{q}} n_{\vec{q}}\, \hbar\vec{q}$$

- Elektromagnetsko zračenje se nalazi u termodinamičkoj ravnoteži s okolinom (tijela koja se nalaze u prostoru ili ga okružuju) ako je prosječni broj emitiranih i apsorbiranih fotona isti - tj. ne mijenja se.

- Tada je prosječna vrijednost kvantnog broja n harmoničkog oscilatora jednaka:

$$\overline{n} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1}$$

- Ukupna energija EM zračenja koje se nakazi u termodinamičkoj ravnoteži s okolinom:

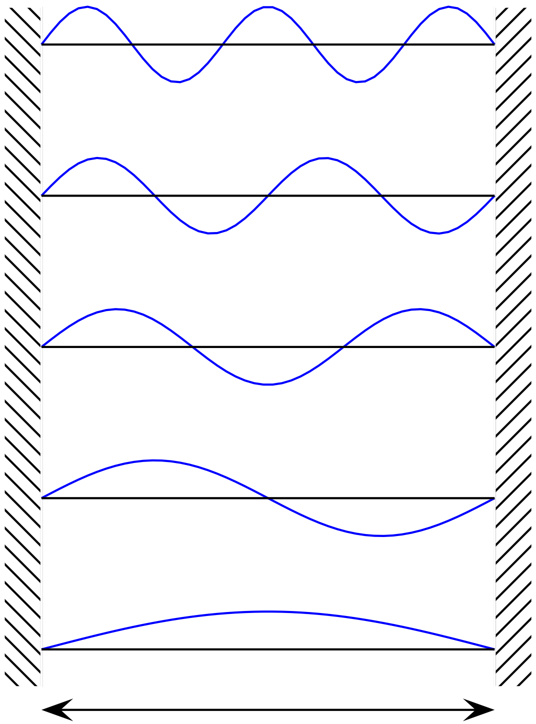
$$U_{EM} = 2 \sum_{\vec{q}} \frac{\hbar\omega_{\vec{q}}}{e^{\frac{\hbar\omega_{\vec{q}}}{k_B T}} - 1}$$

T je temperatura EM zračenja i okolnih tijela koja ga okružuju.

- Sumaciju po valnim brojevima prirodno je zamijenjiti s odgovaraju-ćom integracijom:

$$\underbrace{\sum_{\vec{q}}}_{\text{bezdimenzionalno}} \longrightarrow X \quad \underbrace{\times \quad \int d^3q}_{\text{dimenzija} \sim \text{dužina}^{-3}} \quad .$$

Nepoznati faktor X treba uzeti u obzir razliku fizikalnim jedinicama između sumacije i intergrala.



U jednodimenzionalnom sustavu dužine L:

$$L = n\,\frac{\lambda_n}{2} \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots)$$

ili

$$L\,\frac{2\pi}{\lambda_n} = L\,q_n = n\pi \quad \Rightarrow \quad q_n = \frac{n\pi}{L} \quad \Rightarrow \quad \Delta q = q_{n+1} - q_n = \frac{\pi}{L}$$

Δq je razlika između dva uzastopna q-a.

Isto se može popćiti za trodimenzionalni sustav zatvoren u kutiji dimenzija $L_x \times L_y \times L_z$:

$$\left.\begin{array}{rclrcl} q_x &=& \dfrac{n_x\pi}{L_x}, & \Delta q_x &=& \dfrac{\pi}{L_x} \\ q_y &=& \dfrac{n_y\pi}{L_y}, & \Delta q_y &=& \dfrac{\pi}{L_y} \\ q_z &=& \dfrac{n_z\pi}{L_z}, & \Delta q_z &=& \dfrac{\pi}{L_z} \end{array}\right\} \quad \vec{q} = (q_x, q_y, q_z), \quad |\vec{q}| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Sumacija po valnim brojevima je sumacija po kvantnim brojevima n_x, n_y, n_z:

$$\sum_{\vec{q}} = \sum_{n_x,n_y,n_z} \longrightarrow \int \frac{dq_x}{\Delta q_x}\frac{dq_y}{\Delta q_y}\frac{dq_z}{\Delta q_z} = \frac{L_x L_y L_z}{\pi^3} \int_{q_x,q_y,q_z>0} dq_x dq_y dq_z$$

$$= \frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3q \qquad (V = L_x L_y L_z \quad \text{volumen})$$

Energiju EM zračenja u nekom volumenu V:

$$U_{EM} = 2\sum_{\vec{q}} \frac{\hbar\omega_{\vec{q}}}{e^{\frac{\hbar\omega_{\vec{q}}}{k_B T}} - 1} = 2\,\frac{V}{(2\pi)^3}\int d^3q\,\frac{\hbar\omega_{\vec{q}}}{e^{\frac{\hbar\omega_{\vec{q}}}{k_B T}} - 1}$$

Podintegralna funkcija ne ovisi o smjeru valnog broja, nego samo o njegovom iznosu (preko frekvencije). Integracija se može provesti u sfernosimetričnom sustavu:

$$\int d^3q = \int_0^\infty dq\, q^2 \underbrace{\int d\Omega}_{=4\pi} \quad \text{integracija po kutevima}$$

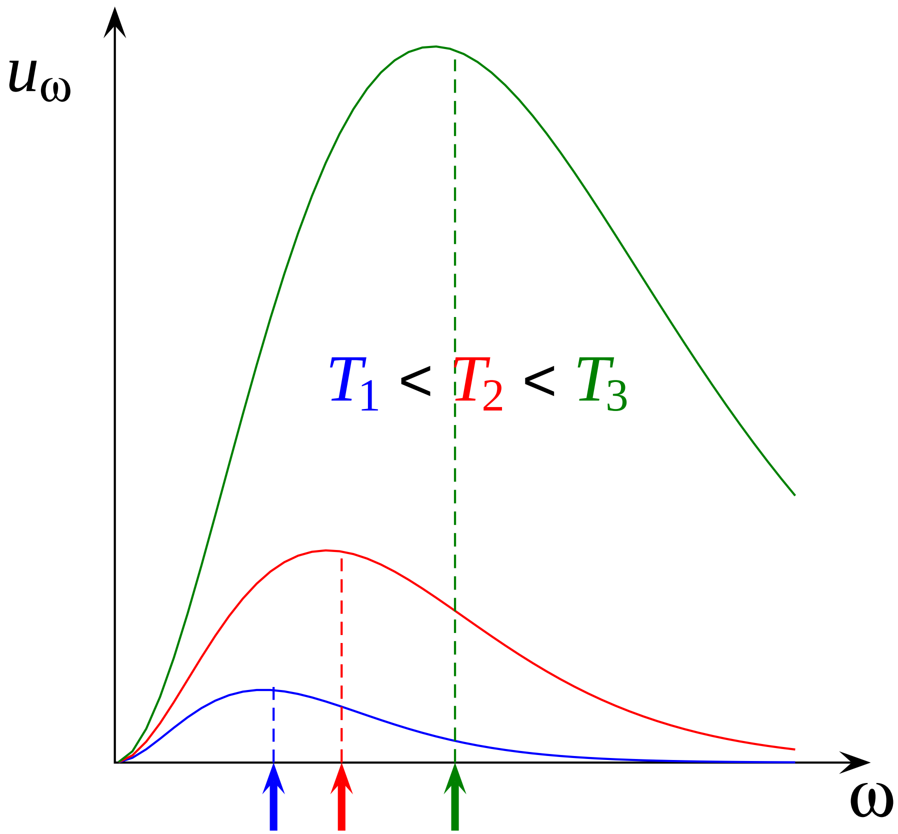
Pa je:

$$\begin{aligned} u_{EM} &= \frac{U_{EM}}{V} = 2\,\frac{1}{(2\pi)^3}\,4\pi \int_0^\infty dq\, q^2 \frac{\hbar\omega_{\vec{q}}}{e^{\frac{\hbar\omega_{\vec{q}}}{k_B T}} - 1} \\ &= \frac{8\pi\,\hbar}{(2\pi c)^3} \int_0^\infty d\omega\, \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \qquad \left\{ \begin{array}{c} \text{smjena koordinata} \\ q = \frac{\omega}{c} \end{array} \right\} \end{aligned}$$

Podintegralna funkcija je raspodjela gustoće energije po frekvenciji:

$$\frac{du}{d\omega} = u_\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\,\frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \qquad \text{(Max Planck 1900.)}$$

$$u_\omega \approx \begin{cases} \dfrac{\omega^2}{\pi^2 c^3}\, k_B T & \text{za } \hbar\omega \ll k_B T \\[2ex] \dfrac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}\, e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} & \text{za } \hbar\omega \gg k_B T \end{cases}$$



Na slici je prikazana funkcija u_ω za tri različite temperature. Strelice indiciraju frekvenciju tri puta veću od temperature:

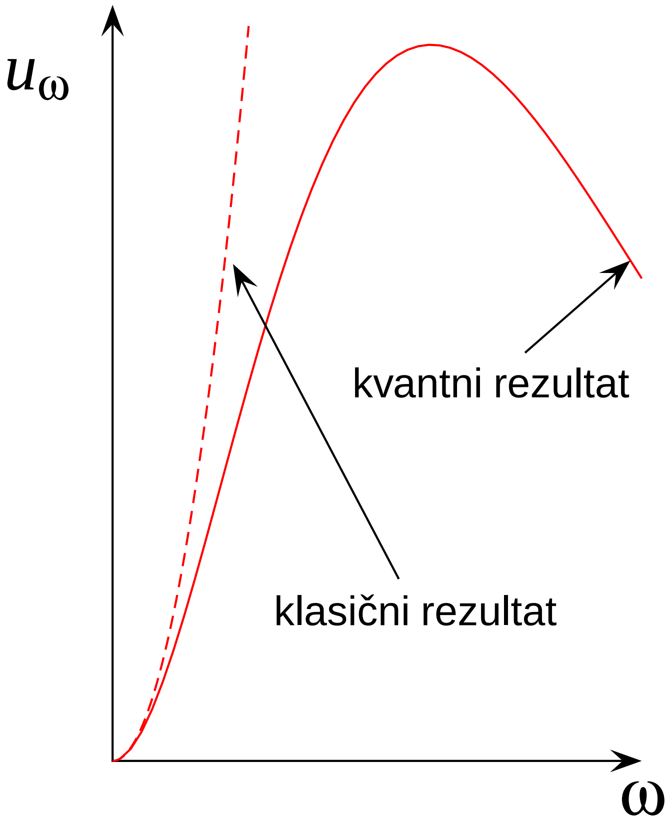
$$\omega_o = 3.0\, \frac{k_B T}{\hbar}$$

Međutim, točan položaj maksimuma dobije se riješavanjem transcedentne jednadžbe.

▷ Funkcija raspodjele po frekvencijama ima maksimum koji se pomiče prema višim frekvencijama što je temparatura veća.

▷ Položaj maksimuma linearno srazmjeran je temperaturi.

▷ U području malih frekvencija vrijedi klasična aproksimacija (Rayleigh-Jeansova formula):



$$u_\omega^{(RJ)} \approx \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T$$

▷ U području visokih frekvencija vrijedi:

$$u_\omega^{(W)} \approx \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$$

koju je predložio W. Wien 1896. godine.

Ukupna gustoća energije:

$$\begin{aligned} u &= \int_0^\infty d\omega\, u_\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty d\omega\, \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}-1} & \left\{ \begin{array}{c} \text{smjena} \\ x = \dfrac{\hbar\omega}{k_B T} \end{array} \right\} \\ &= \frac{(k_B T)^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \underbrace{\int_0^\infty dx\, \frac{x^3}{e^x - 1}}_{=\frac{\pi^4}{15}} & \Rightarrow \\ u &= a \cdot T^4, & (\text{Stefan-Boltzmannov zakon}) \end{aligned}$$

gdje je

$$a = \frac{\pi^2 k_B^4}{15\, c^3 \hbar^3} = 7{,}564\ 10^{-16}\,\mathrm{Jm}^{-3}\mathrm{K}^{-4}$$

- Izraz za gustoću energije pronašao je eksperimentalno J. Stefan 1879. godine, dok ga je 1884. L. Boltzmann teorijski izveo. U Boltzmannovom izvodu a je ostala nepoznata konstanta.

- Toplinski kapacitet:

$$C_V = 4\, a\, V\, T^3$$

  je u skladu s 3. zakonom termodinamike.

Raspodjela po valnim duljinama:

$$u = \int d\omega \; u_\omega \qquad \left\{ \begin{array}{c} \omega = \dfrac{2\pi c}{\lambda} \\ d\omega = -\dfrac{2\pi c}{\lambda^2}\, d\lambda \end{array} \right\}$$

$$= \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int d\lambda \, \frac{2\pi c}{\lambda^2} \left(\frac{2\pi c}{\lambda} \right)^3 \frac{1}{e^{\frac{2\pi c \hbar}{k_B T \lambda}} - 1} = \int d\lambda \, u_\lambda$$

Dakle

$$u_\lambda = \frac{16\pi^2 c\hbar}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{2\pi c\hbar}{k_B T\lambda}} - 1} = \frac{(k_B T)^5}{2\pi^3 c^4 \hbar^4} \frac{x^5}{e^x - 1} \qquad \text{gdje je } \; x = \frac{2\pi c \hbar}{k_B T \lambda}$$

Na kojoj je valnoj duljini funkcija raspodjele maksimalna ?

$$\frac{du_\lambda}{d\lambda} = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \frac{du_\lambda}{dx} = 0 \qquad \Rightarrow$$

$$\frac{d}{dx}\,\frac{x^5}{e^x - 1} = \frac{5x^4(e^x - 1) - x^5 e^x}{(e^x - 1)^2} = 0 \qquad \Rightarrow$$

$$x = 5(1 - e^{-x})$$

Ovo je transcedentna jednadžba koja se mora numerički riješiti.

Iterativno približno rješenje:

$$\begin{aligned}
x_0 &\approx 5 \\
x_1 &\approx 5(1 - e^{-x_0}) = 5(1 - e^{-5}) = 4,966 \\
x_2 &\approx 5(1 - e^{-x_1}) = 5(1 - e^{-4,966}) = 4,965 \\
&\dots \\
x &\approx 4,965
\end{aligned}$$

Dakle:

$$\frac{2\pi\hbar c}{\lambda_m k_B T} = 4,965$$

odakle slijedi

$$\lambda_m = \frac{2\pi\hbar c}{4,965\, k_B T}$$

$$= \frac{0,290}{T} \text{ cm K} \qquad \text{Wienov zakon}$$