

---

## Předmluva

Tato skripta vznikla z potřeby pokrýt českým textem výuku statistické fyziky na PřF UJEP v Ústí nad Labem. Pokud je autorovi známo existují v česky psané literatuře tři monografie věnované statistické fyzice. Poměrně zastaralá Levičova kniha z 50–tých let minulého století [9], která byla přeložena z ruštiny, Kvasnicova monografie *Statistická fyzika* [7] z roku 1983, která je sice skvělým zdrojem poučení pro pokročilé studenty fyziky, opakovaně se však díky své matematické abstraktnosti a snaze o rigoróznost výkladu neosvědčuje jako učební text pro studenty, kteří se se statistickou fyzikou teprve seznamují. Dále je to monografie autorů Hála, Boublík: *Úvod do statistické termodynamiky* z roku 1969, [4], která však je rovněž určena spíše pokročilejším studentům a její obsah je orientován směrem k aplikacím statistické fyziky v chemii, takže například nezahrnuje kvantové statistiky a jejich aplikace.

Na druhou stranu v anglicky psané literatuře existuje celá řada skvělých monografií, které jsou určeny studentům, kteří se v této disciplíně teprve orientují. Jistou nevýhodou těchto textů, je kromě jazyka, který může pro některé studenty představovat určitý problém, také jejich obsažnost a členění, které neodpovídá postupu výkladu v přednáškách. Proto vznikl tento text, jehož cílem je co nejsrozumitelněji, krok za krokem vyložit teoretické základy statistické fyziky téměř výhradně ideálních systémů v termodynamické rovnováze a na celé řadě aplikací z různých oblastí fyziky ilustrovat nesmírný potenciál této disciplíny při teoretickém zkoumání tepelných vlastností makroskopických systémů a látek.

Při psaní textu se autor v první řadě snažil o maximální názornost, jednoduchost a přímočarost tak, aby byl čtenář skutečně schopen *pochopit* podstatu vykládaných metod, pojmů nebo aplikací, někdy i za cenu značného zjednodušení nebo použití jednoduchých analogií, které v některých případech umožňují obejít nebo přiblížit smysl skrytý za náročným matematickým aparátem. V případě, že čtenář bude chtít pokračovat ve studiu statistické fyziky na vyšší úrovni nepochybně sáhne po pokročilejším textu, kde budou dopodrobna vysvětleny všechny jemnosti oboru, na něž v tomto textu nezbylo místo. Důraz na čitelnost textu je také důvodem proč autor podrobně vypisuje prováděné matematické úpravy, což se 'matematičtěji' založenému čtenáři může zdát zbytečné.

Při psaní skript autor čerpal zejména z následujících monografií a učebnic (v pořadí důležitosti):

1. Reif, F.: *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill, 1965,
2. Mandl, F.: *Statistical Physics*, John Willey and Sons, 2002,
3. Kvasnica, J.: *Statistická fyzika*, Academia, Praha, 1983,
4. Fitzpatrick, R.: *Thermodynamics & Statistical Mechanics*, Lecture notes, The University of Texas at Austin.

Text je členěn tak, jak odpovídá časovému plánu v sylabu předmětu. Kapitoly 1 – 5, 9, 10 jsou stěžejní, logicky na sebe navazují a je v nich budována terminologie, vysvětlovány metody a

---

odvozovány hlavní vztahy, které se v hojně používají v celém zbytku textu. Studium těchto kapitol by měl čtenář věnovat největší pozornost. Kapitoly 6 – 8 se zabývají aplikacemi metod a vztahů odvozených v prvních pěti kapitolách, přičemž nejprve by se měl čtenář seznámit s 6. kapitolou. Kapitoly 7 a 8 lze potom studovat v libovolném pořadí. Na 'teoretické' kapitoly 9 a 10, které vedou k odvození kvantových statistik, navazují aplikační kapitoly 11 a 12, které mohou být opět studovány v libovolném pořadí.

Závěrem by autor rád poděkoval oběma recenzentům za cenné připomínky, zejména Doc. RNDr. ing. Kurtu Fišerovi, CSc. za pečlivé přečtení textu a upozornění na řadu nepřesností. Dále děkuji studentce Romaně Mikšové a doktorandům Mgr. Petru Brunovi a Mgr. Pavlu Černému za upozornění na řadu zejména jazykových prohřešků v textu a Mgr. Robertu Seifertovi a RNDr. Zdeňku Moravcovi, Ph.D. za technickou pomoc při přípravě textu.

28. října, 2007

Michal Varady

# Obsah

<b>Předmluva</b>	<b>1</b>
<b>1 Úvod</b>	<b>9</b>
1.1 Statistická fyzika . . . . .	9
1.2 Statistická fyzika a mechanika . . . . .	10
1.3 Statistická fyzika a termodynamika . . . . .	12
1.4 Statistická fyzika a matematika . . . . .	13
1.4.1 Pravděpodobnost . . . . .	14
1.4.2 Počítání s pravděpodobnostmi . . . . .	15
1.4.3 Střední hodnota, standardní odchylka . . . . .	16
<b>2 Popis systémů ve statistické fyzice</b>	<b>19</b>
2.1 Klasické systémy . . . . .	19
2.1.1 Základní pojmy a metody . . . . .	20
2.1.2 Rozdělovací funkce a střední hodnoty veličin . . . . .	25
2.1.3 Liouvillův teorém pro hustotu pravděpodobnosti . . . . .	29
2.2 Kvantové systémy . . . . .	33
2.2.1 Základní pojmy . . . . .	34
2.2.2 Matice hustoty a kvantová souborová střední hodnota . . . . .	36
2.2.3 Liouvillův teorém pro matici hustoty pravděpodobnosti . . . . .	39
2.2.4 Popis některých kvantových systémů . . . . .	39
<b>3 <math>\Omega</math> a jeho význam</b>	<b>41</b>

3.1	Fázový objem a $\Omega$ volné částice . . . . .	41
3.1.1	Fázový objem odpovídající pohybu volné částice . . . . .	41
3.1.2	$\Omega$ volné částice . . . . .	43
3.1.3	Objem elementární buňky fázového prostoru . . . . .	45
3.2	$\Omega$ makroskopických systémů a souvislost s termodynamikou . . . . .	45
3.2.1	$\Omega$ ideálního jednoatomového plynu . . . . .	46
3.2.2	$\Omega$ a termodynamické veličiny . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Mikrokanonický soubor</b>	<b>51</b>
4.1	Vlastnosti mikrokanonického souboru . . . . .	51
4.1.1	Rozdělovací funkce . . . . .	51
4.1.2	Střední hodnoty veličin v mikrokanonického souboru . . . . .	52
4.1.3	Mikrokanonický soubor a termodynamické veličiny . . . . .	53
4.2	Jednoatomový ideální plyn . . . . .	54
4.2.1	Počet dostupných $\mu$ -stavů . . . . .	54
4.2.2	Termodynamika ideálního plynu . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Kanonický soubor</b>	<b>57</b>
5.1	Kanonické rozdělení . . . . .	57
5.1.1	Odvození kanonické rozdělovací funkce . . . . .	59
5.1.2	Tvar kanonického rozdělení . . . . .	61
5.2	Střední hodnoty makroskopických veličin . . . . .	61
5.2.1	Střední energie . . . . .	62
5.2.2	Střední kvadratická odchylka energie . . . . .	62
5.2.3	Střední hodnota zobecněné síly – tlak . . . . .	63
5.3	Partiční funkce a termodynamické veličiny . . . . .	64
5.3.1	Partiční funkce a její vlastnosti . . . . .	66
<b>6</b>	<b>Aplikace kanonického rozdělení</b>	<b>69</b>
6.1	Paramagnetismus . . . . .	69

---

6.1.1	Curieho zákon . . . . .	70
6.1.2	Srovnání s experimentálními daty . . . . .	72
6.2	Ideální plyn . . . . .	72
6.2.1	Partiční funkce jednoatomového ideálního plynu . . . . .	72
6.2.2	Termodynamika ideálního plynu . . . . .	74
6.2.3	Gibbsův paradox . . . . .	75
6.3	Ekvipartiční teorém a jeho aplikace . . . . .	77
6.3.1	Odvození ekvipartičního teorému . . . . .	78
6.3.2	Střední kinetická energie jednoatomové molekuly plynu . . . . .	80
6.3.3	Brownův pohyb . . . . .	80
6.3.4	Střední energie harmonického oscilátoru . . . . .	80
<b>7</b>	<b>Tepelné kapacity pevných látek</b>	<b>83</b>
7.1	Dulong–Petitův zákon . . . . .	83
7.2	Einsteinova teorie . . . . .	85
7.2.1	Vysokoteplotní a nízkoteplotní limit . . . . .	87
7.2.2	Srovnání s experimentálními hodnotami . . . . .	88
7.3	Debyeova teorie . . . . .	88
7.3.1	Vibrace krystalové mřížky v normálních souřadnicích . . . . .	89
7.3.2	Vnitřní energie ideálního krystalu . . . . .	91
7.3.3	Debyeova aproximace a počet vlnových módů v kontinuu . . . . .	92
7.3.4	Tepelná kapacita ideálního krystalu . . . . .	95
7.3.5	Vysokoteplotní a nízkoteplotní limit . . . . .	96
7.3.6	Srovnání s experimentálními hodnotami . . . . .	97
<b>8</b>	<b>Ideální klasický plyn</b>	<b>99</b>
8.1	Specifikace ideálního klasického plynu . . . . .	99
8.1.1	Ideální aproximace . . . . .	99
8.1.2	Klasická aproximace . . . . .	100
8.1.3	Kvantové a klasické plyny . . . . .	102

---

8.2	Partiční funkce víceatomových molekul . . . . .	105
8.2.1	Partiční funkce translační . . . . .	106
8.2.2	Partiční funkce rotační . . . . .	107
8.2.3	Partiční funkce vibrační . . . . .	109
8.2.4	Partiční funkce elektronového obalu . . . . .	110
8.3	Tepelné kapacity ideálních klasických plynů . . . . .	110
8.3.1	Klasicky z ekvipartičního teorému . . . . .	111
8.3.2	Kvantově z partičních funkcí . . . . .	113
8.4	Maxwellovo–Boltzmannovo rozdělení . . . . .	117
8.4.1	Rozdělení vektoru rychlosti . . . . .	118
8.4.2	Rozdělení složky rychlosti . . . . .	120
8.4.3	Rozdělení rychlostí molekul . . . . .	122
<b>9</b>	<b>Grandkanonický soubor</b>	<b>125</b>
9.1	Grandkanonické rozdělení . . . . .	126
9.1.1	Odvození grandkanonické rozdělovací funkce . . . . .	127
9.2	Grandkanonická partiční funkce a termodynamické veličiny . . . . .	129
<b>10</b>	<b>Kvantové statistiky</b>	<b>131</b>
10.1	Rozdělení částic z hlediska vlastností $\Psi$ . . . . .	131
10.2	Formulace problému . . . . .	133
10.2.1	Planckova statistika . . . . .	134
10.3	Kvantové statistiky . . . . .	135
10.3.1	Fermi–Diracova statistika . . . . .	137
10.3.2	Bose–Einsteinova statistika . . . . .	137
10.3.3	Klasická limita kvantových statistik . . . . .	138
<b>11</b>	<b>Aplikace Bose–Einsteinova rozdělení</b>	<b>139</b>
11.1	Záření absolutně černého tělesa . . . . .	139
11.1.1	Rayleigh–Jeansův zákon . . . . .	140

---

11.1.2	Planckův zákon . . . . .	142
11.1.3	Wienův posunovací zákon . . . . .	144
11.1.4	Stefanův–Boltzmannův zákon . . . . .	145
11.2	Bose–Einsteinův kondenzát . . . . .	145
11.2.1	Vznik B–E kondenzátu . . . . .	146
11.2.2	Tepelná kapacita B–E plynu . . . . .	149
11.2.3	Supratekutost $^4\text{He}$ . . . . .	149
11.2.4	Supravodivost . . . . .	151
<b>12</b>	<b>Aplikace Fermi–Diracova rozdělení</b>	<b>153</b>
12.1	Elektronový plyn v kovech . . . . .	153
12.1.1	Fermi–Diracovo rozdělení pro elektronový plyn . . . . .	154
12.1.2	Termodynamické vlastnosti elektronového plynu pro $T > 0$ . . . . .	157
12.2	Stabilita degenerovaných hvězd . . . . .	161
12.2.1	Poloměr bílých trpaslíků . . . . .	162
12.2.2	Chandrasekharovo kritérium . . . . .	164
12.2.3	Poloměr neutronových hvězd . . . . .	166
12.2.4	Oppenheimer–Volkovovo kritérium . . . . .	166
	<b>Literatura</b>	<b>167</b>





# Kapitola 1

## Úvod

### 1.1 Statistická fyzika

Statistická fyzika se zabývá zkoumáním *tepelných vlastností* makroskopických systémů v *termodynamické rovnováze*, přičemž bere v úvahu, že jsou složeny z nesmírného počtu částic, které mají různé vlastnosti a mohou na sebe různě silově působit. Studované systémy mohou být v libovolném skupenství, ale může se i jednat o zcela kvantové systémy jako o plyny z fotonů, volných elektronů nebo bosonové kondenzáty, tedy například shluky atomů  ${}^4\text{He}$  za velmi nízkých teplot. Vzhledem k tomu, že makroskopické systémy obsahují většinou několik molů či kilomolů látky, jsou typické počty částic z nichž jsou studované systémy zformované jen o několik málo řádů odlišné od Avogadrovy konstanty  $N_A \sim 10^{24} \text{ mol}^{-1}$  a jsou tedy enormně velké.

Jaké jsou cíle statistické fyziky? Výchozím bodem úvah statistické fyziky je znalost vlastností částic z nichž se studovaný systém skládá (například jsou–li rozlišitelné, nerozlišitelné, fermiony, bosony, atd.) a znalost, nebo alespoň předpoklad o charakteru jejich vzájemného silového působení. Na základě těchto informací, využitím metod statistické fyziky a výsledků klasické i kvantové mechaniky je možno například:

1. Odvodit konkrétní hodnoty měřitelných veličin, které popisují systémy v termodynamické rovnováze ve všech možných skupenstvích. Takovými veličinami je například, tlak  $P$ , vnitřní energie  $U$ , magnetizace  $M$ , tepelné kapacity  $C_V$ ,  $C_H$ , koeficienty teplotní objemové roztažnosti látek a podobně.
2. Odvodit stavové rovnice systémů, například termickou stavovou rovnici ideálního plynu  $pV = RnT$ , fotonového plynu  $P = \frac{1}{3}\sigma T^4$ , kde  $\sigma$  je konstanta ze Stefanova–Boltzmannova zákona a dalších.
3. Odvodit rozdělovací funkce například energie nebo rychlostí částic v různých systémech v ter-

modynamické rovnováze. Jako konkrétní příklad lze uvést již z termiky známé Maxwellovo–Boltzmannovo rozdělení rychlostí molekul plynu nebo rozdělení množství vyzařené energie ve spektru absolutně černého tělesa známé z optiky, tedy tzv. Planckův zákon.

4. Vysvětlit a popsat elektrické vlastnosti vodičů a polovodičů, vlastnosti hvězd v konečných fázích vývoje (bílých trpaslíků a neutronových hvězd) supravodivost, supratekutost a podobné experimentálně pozorované jevy.

Shrňme tedy, že cílem tohoto textu bude seznámit čtenáře se základními metodami a koncepty, které byly v rámci statistické fyziky vyvinuty ke zkoumání systémů mnoha částic v termodynamické rovnováze a s jednoduchými aplikacemi těchto metod na konkrétní systémy, převážně vzájemně neinteragujících částic.

## 1.2 Statistická fyzika a mechanika

První otázka, která asi napadne každého čtenáře je, zda úlohy, které řeší statistická fyzika, nelze řešit již známými metodami klasické mechaniky mnoha částic. Mějme tedy systém  $N$  částic v termodynamické rovnováze, jehož stav v čase  $t$  je jednoznačně určen  $N$  polohovými vektory  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$  a  $N$  vektory hybností  $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$  jednotlivých částic systému.

Jsou-li známé síly  $\mathbf{f}_i = \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{i-1}, \mathbf{r}_{i+1}, \dots, \mathbf{r}_N)$ , které působí na jednotlivé částice systému, potom lze sestavit soustavu  $N$  vektorových pohybových rovnic II. řádu

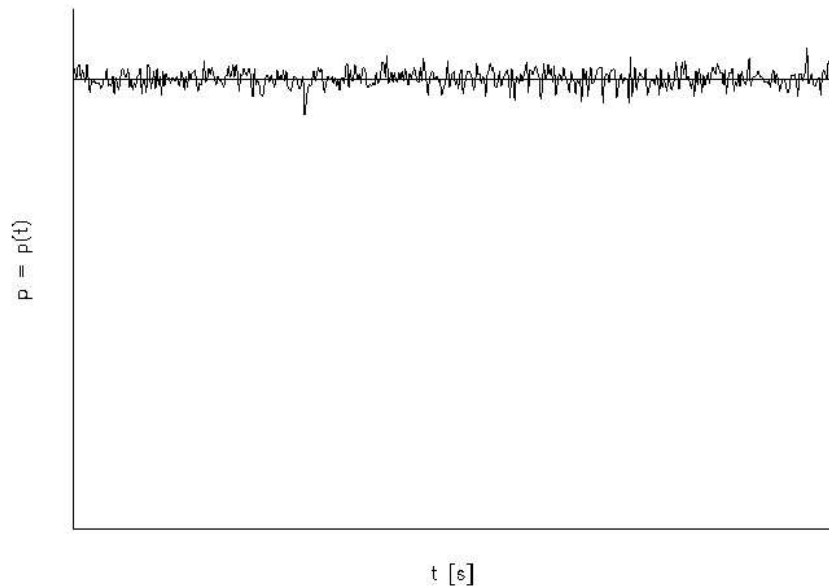
$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{i-1}, \mathbf{r}_{i+1}, \dots, \mathbf{r}_N) \quad . \quad (1.1)$$

Tuto soustavu rovnic by teoreticky bylo možné řešit numericky s využitím výkonných počítačů. K jejímu řešení je však zároveň třeba znát počáteční podmínky, tedy  $N$  hybností a  $N$  polohových vektorů jednotlivých částic (tedy celkem  $6N$  hodnot)

$$\mathbf{r}_1^0, \mathbf{r}_2^0, \dots, \mathbf{r}_i^0, \dots, \mathbf{r}_N^0, \mathbf{p}_1^0, \mathbf{p}_2^0, \dots, \mathbf{p}_i^0, \dots, \mathbf{p}_N^0 \quad (1.2)$$

v nějakém čase  $t^0$  a to s absolutní přesností, protože při sebemenší odchylce počátečních podmínek od skutečného stavu, by se vývoj modelovaného systému rychle odchýlil od vývoje reálného systému. Řešením takovéto soustavy by teoreticky mělo být možné získat stav a vývoj studovaného systému v libovolných časech, jak do minulosti, tak do budoucnosti.

Ze znalosti poloh a hybností jednotlivých částic systému by pak bylo již snadné určit časové průběhy okamžitého tlaku  $P = P(t)$ , vnitřní energie  $U = U(t)$  a podobně. Je jasné, že jak okamžitá hodnota tlaku na stěnu nádoby (díky stochastickému charakteru nárazů mnoha částic na stěnu nádoby), tak i vnitřní energie (díky možné energetické výměně mezi částicemi systému a stěnami nádoby) budou oscilovat kolem rovnovážné hodnoty těchto veličin. Tyto oscilace hodnot veličin kolem střední



Obrázek 1.1: Okamžité hodnoty tlaku na stěnu nádoby – fluktuace.

hodnoty se nazývají *fluktuace*, viz obrázek 1.1. Jaká tedy bude hodnota nějaké veličiny  $X$ , kterou získáme z měření? Vzhledem k tomu, že proces měření trvá daleko delší dobu než je charakteristická perioda fluktuací, bude naměřená hodnota veličiny rovna střední hodnotě veličiny za čas  $\Delta t$ . Jde-li  $\Delta t$  k nekonečnu, nebo je-li charakteristická perioda fluktuací velmi malá je naměřená hodnota veličiny v rovnovážném stavu rovna její střední hodnotě

$$\langle X \rangle = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} X(t) dt \quad . \quad (1.3)$$

Tímto způsobem bychom mohli získat teoretickou cestou, s použitím klasické mechaniky a výkonných počítačů, úplnou informaci o vývoji systému a tím také střední hodnoty všech možných měřitelných veličin popisujících zkoumaný systém. Pokud bychom se však pokusili použít tento přístup v praxi, narazili bychom na nepřekonatelné problémy. Jednak bychom měli řešit soustavu typicky  $\sim 10^{24}$  rovnic a zároveň znát nejen počáteční podmínky, ale i každý následující stav s nekonečnou přesností, což díky Heisenbergovu principu neurčitosti není ani principiálně možné. Navíc i při použití nejmodernější počítačové techniky by potřebný výpočetní čas o mnoho řádů přesáhl stáří vesmíru.

Další otázka, kterou si lze položit je, jak souvisí komplikovanost popisu systému s počtem částic. Vezměme systém sestávající ze 2 částic. Přidáme-li jednu částici do takového systému, jeho chování a vlastnosti se výrazně změní. Vezmeme-li na druhou stranu systém s  $10^{23}$  částicemi a přidáme-li jednu částici, na měřitelných veličinách zřejmě nezaznamenáme žádnou změnu, ale přesto nám při výše uvedeném způsobu popisu systému přibude dalších 6 rovnic a 6 počátečních podmínek do soustavy

rovníc popisující systém a komplikovanost popisu tedy vzroste přesto, že měřitelné veličiny nevykáží žádnou měřitelnou změnu.

Je tedy takto nastíněný, v principu nemožný, čistě mechanický, neúplnější popis vývoje systému jedinou cestou k tomu, abychom získali hodnoty měřitelných, například z termodynamiky dobře známých stavových veličin, či parametrů popisujících systém (teplotu, vnitřní energii, tlak, magnetizaci, tepelnou kapacitu, koeficient objemové tepelné roztažnosti, atd.)? Ukazuje se, že nikoliv. Skutečným klíčem ke studiu systémů mnoha částic je aplikace metod matematické pravděpodobnosti a statistiky. Aplikace těchto metod na vymezený okruh problémů nám umožní určit *pravděpodobnosti* výskytu všech možných okamžitých hodnot měřitelných veličin a z těchto pravděpodobností potom určit střední hodnoty těchto veličin – tedy hodnoty, které bychom získali měřením.

### 1.3 Statistická fyzika a termodynamika

Ve statistické fyzice budeme často používat veličiny a vztahy získané z termodynamiky. Jaký je vztah těchto dvou fyzikálních oborů? Statistická fyzika bere za základ svých úvah mikroskopické informace o jednotlivých částicích tvořících systémy a o jejich vzájemném silovém působení. Na základě těchto informací je schopna odvodit konkrétní hodnoty veličin charakterizující látku. Termodynamika je daleko obecnější, protože na základě několika málo, původně postulovaných, fyzikálních principů, jejichž platnost byla ověřována empiricky, tedy pozorováním reálných systémů a experimenty, hledá vztahy mezi měřitelnými veličinami charakterizujícími látku nebo systémy. Termodynamika ukazuje, že celá řada pozorovatelných veličin popisujících látku je mezi sebou vzájemně závislá a právě odhalování těchto závislostí je hlavním úkolem termodynamiky.

Jako příklad termodynamického přístupu lze uvést odvození vztahu mezi tepelnými kapacitami látek při stálém tlaku  $C_p$  a objemu  $C_V$ , který lze odvodit ze zákona zachování energie, tedy I. termodynamického zákona

$$\delta Q = dU + p dV \quad (1.4)$$

a předpokladu o tom, že vnitřní energie systému je funkcí teploty a objemu, tedy  $U = U(T, V)$ . Vzhledem k tomu, že úplný diferenciál vnitřní energie je

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad , \quad (1.5)$$

lze rovnici (1.4) přepsat jako

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \quad . \quad (1.6)$$

Protože tepelná kapacita při konstantním objemu je

$$C_V \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad , \quad (1.7)$$

kde druhý vztah plyne z I. termodynamického zákona pro  $dV = 0$  dostáváme pro tepelnou kapacitu při konstantním tlaku

$$C_p \equiv \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = C_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{dV}{dT} \right)_p \quad (1.8)$$

a tedy

$$C_p - C_V = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{dV}{dT} \right)_p . \quad (1.9)$$

Obdrželi jsme rovnici vyjadřující vztah mezi dvěma měřitelnými fyzikálními veličinami  $C_p$  a  $C_V$  jako funkci ostatních termodynamických veličin a jejich derivací. Vzhledem k tomu, že vztahy v termodynamice jsou odvozovány pouze na základě několika fundamentálních principů a nebere se v úvahu vnitřní stavba zkoumaných látek, platí naprosto obecně, bez ohledu na druh či skupenství zkoumané látky nebo systému. Na druhou stranu, termodynamika nedokáže teoreticky odvodit konkrétní hodnoty například  $C_V$ , vztah pro výpočet vnitřní energie systému  $U$ , stavovou rovnici, a podobně. Úlohy tohoto typu řeší na základě předpokladů o vnitřní struktuře látek právě statistická fyzika.

Lze tedy říct, že termodynamika vhodně doplňuje statistickou fyziku v tom smyslu, že pokud metodami statistické fyziky odvodíme vztah například pro vnitřní energii systému jako funkci teploty a objemu, tedy  $U = U(T, V)$ , potom z termodynamického definičního vztahu (1.7) lze snadno vyjádřit tepelnou kapacitu  $C_V$  a s využitím dalšího termodynamického vztahu (1.9) lze při znalosti termické stavové rovnice snadno získat  $C_p$ .

Jako jiný typický příklad použití termodynamiky při získávání vztahů pro hodnoty měřitelných veličin ze statistických úvah lze uvést výpočet stavových veličin z volné energie  $F$ . Volná energie totiž souvisí jednoduchým vztahem s tzv. *kanonickou partiční funkcí* systému  $Z$  ( $k$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  je termodynamická teplota)

$$F = -kT \ln Z \quad , \quad (1.10)$$

kteřá je jedním ze základních pojmů statistické fyziky a jejímuž výpočtu pro různé systémy budeme věnovat velkou pozornost. Ze znalosti  $F = F(T, V)$  lze potom pomocí vztahů známých z termodynamiky, např.

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad , \quad p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad , \quad (1.11)$$

nebo

$$U = F + TS \quad (1.12)$$

opět určit celou řadu termodynamických charakteristik systému.

## 1.4 Statistická fyzika a matematika

Základním matematickým nástrojem statistické fyziky je *teorie počtu pravděpodobnosti* ve spojení s *kombinatorikou*. V této kapitole shrneme základní pojmy a metody počtu pravděpodobnosti a statis-

tické matematiky v rozsahu v jakém je budeme potřebovat při studiu statistické fyziky. Uvidíme, že obě tyto disciplíny budeme potřebovat jen ve velmi omezené míře a jejich aplikace budou nesmírně jednoduché.

Kromě počtu pravděpodobnosti a kombinatoriky je nástrojem statistické fyziky zejména diferenciální a integrální počet funkcí jedné a více proměnných a teorie nekonečných řad. Často také budeme potřebovat tabulky určitých integrálů.

### 1.4.1 Pravděpodobnost

Začněme tím, že budeme definovat pravděpodobnost výsledku nějakého experimentu pomocí terminologie a pojmů, které se používají ve statistické fyzice. Pozorujme nějaký systém  $S$ , třeba chování hrací kostky. Naším cílem bude najít pravděpodobnost, že systém nalezneme v nějakém stavu, který generuje určitou hodnotu  $X_i$  sledované veličiny  $X$ . V případě hrací kostky se můžeme zaměřit třeba na případy, kdy na hrací kostce padne číslo 5, tedy  $X_5 = 5$ . Jedním ze způsobů jak určit tuto pravděpodobnost je, že vytvoříme nemírný počet identických kopií zkoumaného systému – tzv. *statistický soubor*  $\Sigma$  a provedeme s nimi identický pokus. Například vezmeme velký počet identických hracích kostek a hodíme jimi. Je-li  $\Omega(\Sigma)$  celkový počet členů statistického souboru, tedy v našem případě počet hracích kostek a  $\Omega(X_i)$  počet systémů, které po provedení pokusu generují výsledek  $X_i$ , tedy například počet hracích kostek na jejichž horní stěně se objeví číslo 5, definujeme pravděpodobnost následovně

$$P(X_i) = \lim_{\Omega(\Sigma) \rightarrow \infty} \frac{\Omega(X_i)}{\Omega(\Sigma)} \quad , \quad (1.13)$$

kde  $P(X_i)$  je pravděpodobnost realizace požadovaného výsledku pokusu. Z definice pravděpodobnosti je zřejmé, že  $P(X_i)$  může nabývat libovolných hodnot od 0 do 1. Je-li pravděpodobnost 0, potom žádný systém nevykáže hodnotu  $X_i$  dokonce i tehdy, jde-li počet systémů k nekonečnu. Na druhou stranu je-li  $P(X_i) = 1$ , potom hodnota  $X_i$  je jediným možným výsledkem zkoumaného pokusu, tedy hodnota  $X_i$  musí nastat v každém případě.

Podívejme se ještě na jednu důležitou vlastnost pravděpodobnosti. Předpokládejme, že celkový počet všech možných hodnot  $X_i$  sledované veličiny, které generuje studovaný systém je  $M$ . V případě hrací kostky je  $M = 6$ . Sečteme-li pravděpodobnosti realizace všech možných výsledků pokusu dostaneme

$$\sum_{i=1}^M P(X_i) = \lim_{\Omega(\Sigma) \rightarrow \infty} \frac{1}{\Omega(\Sigma)} \sum_{i=1}^M \Omega(X_i) = 1 \quad , \quad (1.14)$$

díky tomu, že každý systém ze statistického souboru musí vygenerovat právě jednu hodnotu zkoumané veličiny  $X$  z  $M$  možných, a tedy

$$\sum_{i=1}^M \Omega(X_i) = \Omega(\Sigma) \quad . \quad (1.15)$$

Podmínka

$$\sum_{i=1}^M P(X_i) = 1 \quad (1.16)$$

se nazývá *normovací podmínkou* a musí být splněna pro každou úplnou množinu pravděpodobností. Normovací podmínka vyjadřuje jasnou skutečnost, že výsledek pozorování systému musí s jistotou dát nějakou hodnotu  $X_i$  sledované veličiny  $X$  z množiny jejích možných hodnot  $\{X_i\}_{i=1}^M$ .

## 1.4.2 Počítání s pravděpodobnostmi

Vezměme si dva *různé* výsledky pokusu,  $X_i$  a  $X_j$ , který provedeme na systému  $S$ . Tedy například, že na hrací kostce padnou čísla 1 nebo 5. Pravděpodobnosti obou výsledků budou  $P(X_i)$  a  $P(X_j)$  a nás nyní zajímá, jaká bude pravděpodobnost, že výsledek pokusu bude  $X_i$ , nebo  $X_j$ , což označíme jako  $P(X_i \cup X_j)$ . Platí

$$P(X_i \cup X_j) = \lim_{\Omega(\Sigma) \rightarrow \infty} \frac{\Omega(X_i \cup X_j)}{\Omega(\Sigma)} \quad (1.17)$$

Je jasné, že má-li nastat výsledek buď  $X_i$ , nebo  $X_j$  je počet takových případů

$$\Omega(X_i \cup X_j) = \Omega(X_i) + \Omega(X_j) \quad (1.18)$$

a z rovnice (1.17) okamžitě dostáváme, že

$$P(X_i \cup X_j) = P(X_i) + P(X_j) \quad (1.19)$$

Výsledná pravděpodobnost je tedy *součtem pravděpodobností*  $P(X_i)$  a  $P(X_j)$ . Tedy například pravděpodobnost, že na hrací kostce padne buď číslo 1 nebo 5 je  $1/6 + 1/6 = 1/3$ , přičemž pravděpodobnost, že na 'férové' kostce padne nějaké určité číslo je  $1/6$ .

Vezměme nyní náš statistický soubor, provedme s ním experiment a vyberme systémy, které vykazují výsledek  $X_i$ . Počet takových systémů je  $\Omega(X_i)$ . Nyní provedme nový pokus na statistickém souboru a vyberme nový výsledek  $X_j$ . Počet systémů vykazujících tento stav je  $\Omega(X_j)$ . Předpokládejme rovněž, že výsledek druhého pokusu na statistickém souboru *nesouvisí žádným způsobem* s výsledkem pokusu prvního, tedy že obě pozorování jsou takzvaně *statisticky nezávislá*<sup>1</sup>. Spočtěme nyní pravděpodobnost toho, že při prvním měření obdržíme výsledek  $X_i$  a při druhém  $X_j$ , kterou označíme  $P(X_i \cap X_j)$ . K určení této pravděpodobnosti je nejprve nutno určit počet všech možných dvojic stavů, které lze vybrat ze statistického souboru, který označíme  $\Sigma \otimes \Sigma$ . Počet všech těchto dvojic stavů je

$$\Omega(\Sigma \otimes \Sigma) = \Omega(\Sigma) \cdot \Omega(\Sigma) \quad (1.20)$$

Je také zřejmé, že počet všech možných dvojic stavů v souboru  $\Sigma \otimes \Sigma$ , které vykazují při prvním pokusu výsledek  $X_i$  a při druhém  $X_j$  je

$$\Omega(X_i \cap X_j) = \Omega(X_i) \cdot \Omega(X_j) \quad (1.21)$$

<sup>1</sup>Například hodíme-li  $2 \times$  po sobě hrací kostkou, výsledek druhého hodu nijak nesouvisí s výsledkem hodu prvního.

Z výše uvedeného tedy vyplývá pro hledanou pravděpodobnost

$$P(X_i \cap X_j) = \lim_{\Omega(\Sigma \otimes \Sigma) \rightarrow \infty} \frac{\Omega(X_i \cap X_j)}{\Omega(\Sigma \otimes \Sigma)} = \lim_{\Omega(\Sigma) \rightarrow \infty} \frac{\Omega(X_i)}{\Omega(\Sigma)} \cdot \lim_{\Omega(\Sigma) \rightarrow \infty} \frac{\Omega(X_j)}{\Omega(\Sigma)} = P(X_i) \cdot P(X_j) \quad . \quad (1.22)$$

Vidíme tedy, že při dvou *statisticky nezávislých* experimentech je pravděpodobnost toho, že výsledek prvního pokusu vygeneruje hodnotu  $X_i$  a výsledek druhého  $X_j$  je rovna *součinu pravděpodobností* realizace jednotlivých výsledků. Tedy například na hrací kostce je pravděpodobnost toho, že po sobě hodíme například čísla 3 a 5 rovna  $1/6 \times 1/6 = 1/36$ .

### 1.4.3 Střední hodnota, standardní odchylka

Připomeňme si pomocí jednoduchého příkladu, jaký význam má klíčový pojem statistické fyziky *střední hodnota veličiny*. Předpokládejme, že chceme zjistit, jaký je průměrný věk studentů na naší fakultě. Dotazem na studijním oddělení bychom zjistili, kolik osmnáctiletých  $N_{18}$ , devatenáctiletých  $N_{19}$ , dvacetiletých  $N_{20}$ , ... studentů navštěvuje naši fakultu. Nyní bychom provedli jednoduchý výpočet aritmetického průměru věku studentů

$$\text{Průměrný věk} = \frac{18 \times N_{18} + 19 \times N_{19} + 20 \times N_{20} + \dots}{N_{18} + N_{19} + N_{20} + \dots} \quad . \quad (1.23)$$

Nyní předpokládejme, že bychom na chodbě fakulty nahodile vybrali studenta a položili si otázku: Jaká je pravděpodobnost, že je tomuto studentovi 19 let? Z předešlé diskuse o pravděpodobnosti víme, že

$$P_{19} = \frac{N_{19}}{N_{18} + N_{19} + N_{20} + \dots} = \frac{N_{19}}{N_{student}} \quad , \quad (1.24)$$

kde  $N_{student}$  je celkový počet studentů na fakultě. S použitím pravděpodobností výskytu jednotlivých věků studentů na fakultě, lze však aritmetický průměr z rovnice (1.23) přepsat takto

$$\text{Průměrný věk} = 18 \times P_{18} + 19 \times P_{19} + 20 \times P_{20} + \dots \quad . \quad (1.25)$$

Pomocí tohoto vztahu budeme definovat střední hodnotu libovolné jiné diskrétní veličiny  $x$ , která může nabývat  $N$  různých hodnot  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$ , vyskytujících se s pravděpodobnostmi  $P(x_1), P(x_2), P(x_3), \dots, P(x_N)$

$$\bar{x} \equiv \sum_{i=1}^N x_i P(x_i) \quad . \quad (1.26)$$

Zdůrazněme, že toto je klíčový vztah, který budeme ve statistické fyzice používat pro výpočet střední hodnoty libovolné *diskrétní veličiny*.

Předpokládejme, že  $f(x)$  je nějakou funkcí výše uvedené veličiny  $x$ . Pro  $N$  možných hodnot veličiny  $x$  tedy máme  $N$  funkčních hodnot funkce  $f(x)$ , které se vyskytují se stejnými pravděpodobnostmi jako hodnoty veličiny  $x$ . Střední hodnotu funkce  $f(x)$  budeme definovat následovně

$$\overline{f(x)} \equiv \sum_{i=1}^N f(x_i) P(x_i) \quad . \quad (1.27)$$



Předpokládejme dále, že funkce  $f(x)$  a  $g(x)$  jsou opět funkcemi veličiny  $x$ . Platí

$$\overline{f(x) + g(x)} = \sum_{i=1}^N (f(x_i) + g(x_i))P(x_i) = \sum_{i=1}^N f(x_i)P(x_i) + \sum_{i=1}^N g(x_i)P(x_i) = \overline{f(x)} + \overline{g(x)} \quad . \quad (1.28)$$

Podobně je-li  $c$  konstanta potom evidentně platí

$$\overline{cf(x)} = c \overline{f(x)} \quad . \quad (1.29)$$

Nyní jsme definovali střední hodnotu veličiny a odvodili základní pravidla pro počítání s jejich hodnotami. Teď se pokusíme kvantifikovat míru rozptylu dané veličiny okolo střední hodnoty. První co nás napadne je definovat odchylku  $\Delta x$  veličiny  $x$  od její střední hodnoty  $\bar{x}$

$$\Delta x_i \equiv x_i - \bar{x} \quad . \quad (1.30)$$

Toto však zjevně není příliš užitečná informace, protože se týká vždy pouze jedné hodnoty  $x_i$  a pokusíme-li se určit jejich střední hodnotu dostaneme nulu

$$\overline{\Delta x} = \overline{x - \bar{x}} = \bar{x} - \bar{x} = 0 \quad . \quad (1.31)$$

Ke kvantifikaci míry rozptylu veličiny kolem její střední hodnoty se proto používá jiná, vždy kladná hodnota, tzv. *střední kvadratická odchylka*

$$\overline{(\Delta x)^2} \equiv \sum_{i=1}^N P(x_i)(x_i - \bar{x})^2 = \overline{x^2} - \bar{x}^2 \quad . \quad (1.32)$$

Vzhledem k významu tohoto vztahu pro další text ukážeme souvislost výše uvedených vztahů:

$$\overline{(\Delta x)^2} = \sum_{i=1}^N P(x_i)(x_i - \bar{x})^2 = \overline{(x - \bar{x})^2} = \overline{(x^2 - 2x\bar{x} + \bar{x}^2)} = \overline{x^2} - 2\bar{x}\bar{x} + \bar{x}^2 = \overline{x^2} - \bar{x}^2 \quad , \quad (1.33)$$

tedy

$$\overline{(\Delta x)^2} = \overline{x^2} - \bar{x}^2 \quad . \quad (1.34)$$

Odmocněním této hodnoty dostaneme tzv. *standardní odchylku*  $\Delta^*x$  veličiny  $x$

$$\Delta^*x \equiv \sqrt{\overline{(\Delta x)^2}} \quad . \quad (1.35)$$



# Kapitola 2

## Popis systémů ve statistické fyzice

V minulé kapitole bylo řečeno, že hlavním cílem statistické fyziky je určit jaké budou *makroskopické vlastnosti* soustavy mnoha částic daných vlastností, které mezi sebou interagují podle určitých zákonitostí dané fyzikou na mikroskopické úrovni. Tyto makroskopické vlastnosti budeme kvantifikovat pomocí měřitelných veličin například tepelné kapacity, tlaku, vnitřní energie, magnetizace a podobně. Při popisu soustav mnoha částic budeme rozlišovat, zda se jedná o *klasický* nebo *kvantový* systém. U klasických systémů předpokládáme *spojité* rozdělení energie systému, u kvantových *diskrétní* energetické spektrum. Striktně vzato bychom měli všechny systémy popisovat kvantově, ale tento přístup by vedl k obtížím vzhledem k jisté nešikovnosti kvantové mechaniky při popisu translačních stupňů volnosti částic. Klasický přístup tedy použijeme zejména při popisu translačních stupňů volnosti studovaných systémů – kde spojité rozložení energie je ve většině případů díky nepatrné vzdálenosti energetických hladin odpovídajících translaci naprosto adekvátní přiblížení, kvantově mechanické přiblížení použijeme při studiu paramagnetik, feromagnetik, rotačních a vibračních stupňů volnosti víceatomových molekul, pevných látek, vlastností fotonového a elektronového plynu, tedy všude kde je nutné vzít v úvahu skutečnost, že energie systému je kvantována.

### 2.1 Klasické systémy

Nejprve zavedeme základní pojmy a seznámíme se s metodami, které se používají pro popis klasických systémů. Pod pojmem klasické systémy budeme rozumět systémy se spojitém energetickým spektrem, přičemž naše úvahy budeme směřovat k určení středních hodnot klasických veličin. Vzhledem ke spojité povaze veličin v klasických systémech, zřejmě nepůjdou pro výpočet středních hodnot veličin použít přímo vztahy (1.26) a (1.27), použitelné pro kvantové systémy s diskrétním energetickým spektrem. Budeme tedy muset tyto vztahy modifikovat tak, abychom zohlednili spojité charakter veličin a pravděpodobností výskytu jejich hodnot. V principu, však výsledný vztah pro střední hodnoty veličin bude fungovat přesně stejným způsobem jako rovnice (1.26).

### 2.1.1 Základní pojmy a metody

#### Mikrostav

Jako typický příklad systému, na který je vhodné použít klasický popis uvedeme *izolovanou* soustavu  $N$  bezspinových, vzájemně neinteragujících částic uzavřených v nádobě objemu  $V$ . Vzhledem k tomu, že volná částice v prostoru má  $f = 3$  stupňů volnosti, má náš systém  $N$  částic celkem

$$f = 3N \quad (2.1)$$

stupňů volnosti v prostoru. Kompletní informaci o stavu systému v čase  $t$  poskytuje  $3N$  prostorových souřadnic a  $3N$  složek hybností jednotlivých částic, tedy dohromady  $2f = 6N$  parametrů:

$$q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_i, \dots, q_f, p_1, p_2, p_3, p_4, \dots, p_i, \dots, p_f \quad , \quad (2.2)$$

kde  $q_1, q_2, q_3$  jsou souřadnice  $x, y, z$  a  $p_1, p_2, p_3$  složky hybnosti  $p_x, p_y, p_z$  první částice,  $q_4$  a  $p_4$  jsou  $x, p_x$  druhé částice a podobně. Máme-li k dispozici takto úplnou informaci o stavu systému, říkáme, že známe jeho *mikrostav*, dále  $\mu$ -stav. Pro specifikaci  $\mu$ -stavu budeme dále často používat zkrácenou formu zápisu

$$q^f, p^f \equiv q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_i, \dots, q_f, p_1, p_2, p_3, p_4, \dots, p_i, \dots, p_f \quad . \quad (2.3)$$

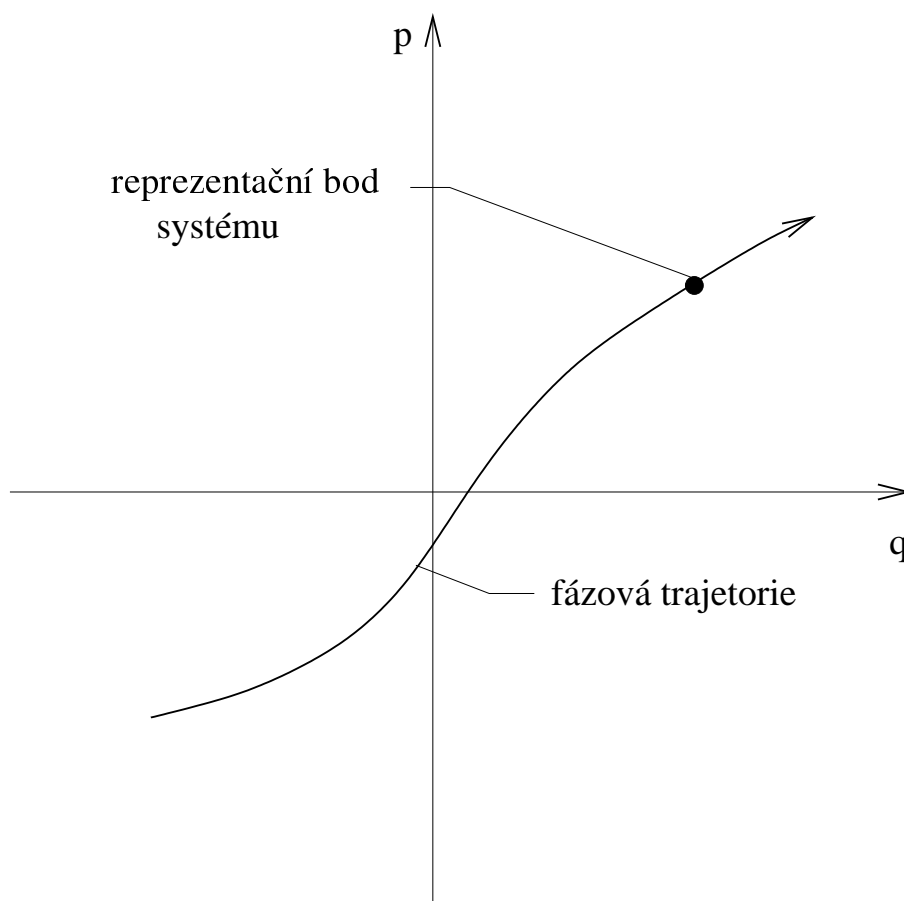
#### Fázový prostor a reprezentanční bod systému

Ukazuje se, že z praktických důvodů je lepší než popisovat pohyb  $N$  částic ve 3–D prostoru, popisovat pohyb jednoho bodu reprezentujícího celý systém částic v tzv. *fázovém prostoru*. Jaká musí být dimenze fázového prostoru v němž lze současně zobrazit polohy a hybnosti  $N$  částic tedy  $6N$  parametrů jedním tzv. *reprezentačním bodem*, který jednoznačně definuje  $\mu$ -stav systému? Dimenzi takového fázového prostoru lze snadno určit z analogie. Poloha bodu v 1-D prostoru (na přímce) je jednoznačně určena jedním parametrem  $x$ . Poloha bodu ve 2-D prostoru (na ploše) je jednoznačně určena dvěma parametry  $x, y$ . Opačně, tři parametry například  $x, y, z$  pak jednoznačně určují polohu bodu ve 3-D prostoru a tedy máme-li  $6N = 2f$  parametrů (daných zápisem (2.3)), ty pak jednoznačně určují polohu bodu v  $6N$  dimenzionálním prostoru. Fázový prostor v němž budeme schopni popsat stav systému  $N$  částic jedním bodem bude tedy mít  $2f$ , kde  $f$  je počet stupňů volnosti systému, neboli  $6N$  dimenzí a tedy stejný počet souřadnicových os

$$\overbrace{q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_i, \dots, q_{3N}, p_1, p_2, p_3, p_4, \dots, p_i, \dots, p_{3N}}^{2f\text{-D fázový prostor}} \quad , \quad (2.4)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{f\text{-D konfigurační prostor} \quad \quad \quad f\text{-D impulzový prostor}}$

na něž budeme vynášet jednotlivé složky souřadnic a hybností částic. Často je praktické rozdělit fázový prostor na dva podprostory:



Obrázek 2.1: 2–D fázový prostor, zobrazující pohyb jedné částice v 1-D prostoru, tedy po přímce. Na obrázku je naznačena část fázové trajektorie částice a směr pohybu částice ve fázovém prostoru.

1. *Konfigurační prostor* s dimenzí rovnou  $f$

$$q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_i, \dots, q_f \quad ,$$

který jednoznačně určuje konfiguraci, tedy polohy částic systému.

2. *Impulzní prostor* s dimenzí rovnou  $f$

$$p_1, p_2, p_3, p_4, \dots, p_i, \dots, p_f \quad ,$$

který jednoznačně určuje pohybový stav systému částic.

### Fázová trajektorie

Jak jsme již uvedli, částice systému se neustále pohybují, a tedy i reprezentační bod systému se ve fázovém prostoru pohybuje. Jak popsat pohyb reprezentačního bodu? Vyjděme z analytické mechaniky.

Pro uvažovaný systém částic lze sestavit hamiltonián

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f, t)$$

a z Hamiltonových kanonických rovnic

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \quad , \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \quad , \quad (2.5)$$

pak lze získat zobecněnou rychlost

$$\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_i, \dots, \dot{q}_f, \dot{p}_1, \dot{p}_2, \dots, \dot{p}_i, \dots, \dot{p}_f \quad , \quad (2.6)$$

pohybu reprezentačního bodu systému ve fázovém prostoru a tedy i jeho tzv. *fázovou trajektorii*, což je křivka po níž se reprezentační bod pohybuje během časového vývoje systému, viz obrázek 2.1. Pokud je zkoumaný systém konzervativní, což v našem případě izolovaného systému platí, hamiltonián nezávisí na čase a fázová trajektorie reprezentačního bodu nemůže protínat samu sebe. Tato skutečnost je jasným důsledkem jednoznačnosti řešení Hamiltonových rovnic.

### Fázový objem

Analogicky jako lze mluvit o délce v 1-D prostoru, ploše ve 2-D prostoru a objemu ve 3-D prostoru, lze mluvit také o objemu ve fázovém prostoru tedy o tzv. *fázovém objemu*  $\Phi$ . Jak určit fázový objem nějaké oblasti ve fázovém prostoru? Vyjděme z analogie s objemem tělesa ve 3-D prostoru. Ten spočteme pomocí trojného integrálu přes část prostoru vymezenou vnitřkem tělesa  $\Delta V$

$$V = \underbrace{\int \int \int}_{\Delta V} dx \, dy \, dz \quad ,$$

kde  $dV = dx \, dy \, dz$  je objemový element 3-D prostoru. Obdobně spočteme fázový objem nějaké oblasti ve fázovém prostoru

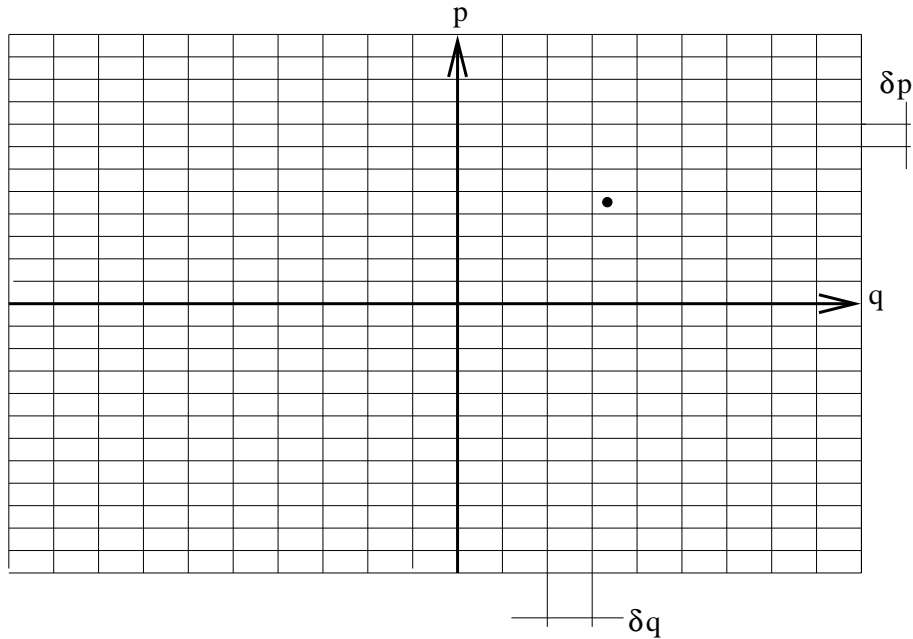
$$\Phi = \underbrace{\int \int \dots \int}_{\Delta \Phi} dq_1 \, dq_2 \dots dq_f \, dp_1 \, dp_2 \dots dp_f \quad , \quad (2.7)$$

kde

$$d\Phi \equiv dq_1 \, dq_2 \dots dq_f \, dp_1 \, dp_2 \dots dp_f \quad (2.8)$$

je *objemový element fázového prostoru*. V dalším textu budeme objemový element fázového prostoru často zapisovat stručněji jako

$$d\Phi \equiv dq^f \, dp^f \quad . \quad (2.9)$$



Obrázek 2.2: Rozdělení fázového prostoru na elementární buňky s objemem  $h^f$ . Je-li reprezentační bod systému na dvou různých místech v téže elementární buňce jedná se o identický  $\mu$ -stav systému.

### Diskretizace fázového prostoru

S jakou přesností lze určit polohu reprezentačního bodu ve fázovém prostoru? Z hlediska klasické mechaniky tato přesnost není omezena. Z hlediska kvantové mechaniky je tomu však zcela jinak. Přesnost současného určení souřadnice a odpovídající složky hybnosti je omezena *Heisenbergovými relacemi neurčitosti*, tedy

$$\begin{aligned} \Delta q_1 \Delta p_1 &\geq \hbar \\ \Delta q_2 \Delta p_2 &\geq \hbar \\ &\vdots \\ \Delta q_i \Delta p_i &\geq \hbar \\ &\vdots \\ \Delta q_f \Delta p_f &\geq \hbar \end{aligned}$$

Vynásobením těchto relací mezi sebou obdržíme

$$\delta\Phi = \Delta q_1 \Delta q_2 \cdots \Delta q_f \Delta p_1 \Delta p_2 \cdots \Delta p_f \geq \hbar^f = \hbar^{3N} \quad ,$$

kde  $\delta\Phi \geq \hbar^f$  lze chápat jako dolní limit pro smysluplné dělení fázového prostoru v tom ohledu, že je-li reprezentační bod v témže elementu fázového prostoru objemu  $\hbar^f$  na dvou různých místech, jsou oba

stavy systému nerozlišitelné a odpovídají stejnému  $\mu$ -stavu. Vidíme tedy, že přesnost určení polohy reprezentačního bodu systému je omezena. Z detailnějších kvantově mechanických úvah plyne, že fázový objem minimálního objemového elementu fázového prostoru je<sup>1</sup>

$$\delta\Phi = h^f = h^{3N} \quad . \quad (2.10)$$

Fázový prostor lze tedy diskretizovat pomocí elementárních  $2f$  dimenzionálních krychliček s objemem  $h^f$ , viz obrázek 2.2.

### Počet dostupných mikrostavů $\Omega$

Důležitým důsledkem této skutečnosti je, že jestliže se vývoj systému odehrává pouze v nějaké konečné podmnožině fázového prostoru s fázovým objemem  $\Delta\Phi$ , je počet  $\mu$ -stavů  $\Omega$ , kterými systém (reprezentační bod systému) během svého vývoje prochází *konečný* a je roven

$$\Omega = \frac{\Delta\Phi}{h^f} \quad . \quad (2.11)$$

Otázkou nyní je, co určuje tvar a velikost této oblasti ve fázovém prostoru. V případě našeho systému  $N$  volných částic uzavřených v krabici s objemem  $V$  je tato oblast v konfiguračním prostoru a tedy množina systému dostupných  $\mu$ -stavů evidentně vymezena stěnami nádoby. Jak je tomu v impulzovém prostoru? To bude zřejmě záviset na makroskopických vlastnostech systému. Jde-li například o izolovaný systém, je zřejmě množina  $\mu$ -stavů dostupných reprezentačnímu bodu systému jednoznačně určena celkovou energií systému  $E = konst.$  Co když zkoumaný systém nebude izolovaný, ale například v tepelném kontaktu s lázní konstantní teploty  $T = konst.$ , přičemž celá soustava lázeň + systém je izolovaná? Nyní si systém může vyměňovat energii s tepelnou lázní, takže se s určitou pravděpodobností může energie systému měnit od nuly až po celkovou energii systému plus tepelné lázně. Množina systému dostupných  $\mu$ -stavů tedy bude vypadat rozhodně jinak než v případě izolovaného systému, ale opět bude jednoznačně určena *makroskopickými vlastnostmi systému*. Navíc, budeme-li sledovat hustotu  $\mu$ -stavů v různých částech fázového prostoru může se měnit.

Předešleme, že počet  $\mu$ -stavů dostupných systému  $\Omega$  je klíčovým pojmem statistické fyziky a jeho výpočet bude jedním ze základních problémů, které budeme řešit v následujících kapitolách. Dále budeme hledat fyzikální souvislost této veličiny a jejích derivací s termodynamickými veličinami a zavedeme si funkci, kterou popíšeme rozdělení hustoty  $\mu$ -stavů dostupných systému ve fázovém prostoru.

---

<sup>1</sup>Jednoduché odvození přesné hodnoty minimálního objemového elementu fázového prostoru, tedy vztahu (2.10), bude provedeno v následující kapitole.



## $\Omega$ a entropie systému

V roce 1872 formuloval Ludwig von Boltzmann jednoduchý vztah

$$S = k \ln \Omega \quad , \quad (2.12)$$

který spojuje počet  $\mu$ -stavů dostupných *izolovanému systému*, tedy jednoznačně mikroskopickou charakteristiku systému, s entropií systému  $S$ , tedy s makroskopickou veličinou dobře známou z termodynamiky, kde  $k$  je *Boltzmannova konstanta*

$$k = 1.3806503 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \quad . \quad (2.13)$$

Pro zajímavost uvedme, že tento vztah je vytesán na Boltzmannově náhrobku ve Vídni na Zentralfriedhof. Předešleme ještě, že výše uvedený vztah má význam entropie v tzv. *mikrokanonickém souboru* s nímž se seznámíme v následujícím článku.

## 2.1.2 Rozdělovací funkce a střední hodnoty veličin

### Časová střední hodnota

Vraťme se nyní ke klíčové úloze statistické fyziky, k určování středních hodnot veličin, tedy hodnot, které bychom získali měřením. V článku 1.2 jsme již jeden způsob navrhli. Spočíval v přesném výpočtu vývoje fázové trajektorie systému, tedy v modelování časového vývoje  $\mu$ -stavů systému. Vzhledem k tomu, že každý  $\mu$ -stav systému generuje jednu konkrétní hodnotu sledované veličiny  $X$ , by tato metoda vedla ke zjištění funkce  $X = X(t)$  a tedy její hledanou střední hodnotu bychom dostali výpočtem následujícího integrálu

$$\langle X \rangle = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} X(t) dt \quad . \quad (2.14)$$

Tuto střední hodnotu veličiny budeme vzhledem k tomu, že ji získáváme středováním přes čas nazývat *časovou střední hodnotou* a značit  $\langle X \rangle$ . Jak jsme však poznamenali v kapitole 1.2, tento vztah je zcela k ničemu, protože je principiálně nemožné teoreticky určit funkci  $X = X(t)$ .

### Statistický soubor

Jak tedy dál? Víme již, že studovanému systému, podle jeho makroskopických vlastností můžeme přiřadit ve fázovém prostoru určitou množinu systému dostupných  $\mu$ -stavů, přičemž každý  $\mu$ -stav z této množiny vygeneruje jednu konkrétní hodnotu sledované veličiny. Nabízí se nám tedy další způsob výpočtu středních hodnot veličin, nějakým způsobem středovat přes množinu systému dostupných  $\mu$ -stavů. V praxi se postupuje tak, že zkonstruujeme tzv. *statistický soubor* tak, že vytvoříme nesmírný

počet  $\Sigma \rightarrow \infty$  makroskopicky zcela identických kopií studovaného systému. Podle způsobu výběru *makroskopických charakteristik* statistického souboru nese statistický soubor své jméno. V tomto textu se budeme zabývat pouze třemi statistickými soubory, můžeme však zkonstruovat celou řadu dalších:

1. *Mikrokanonický soubor*

Vytvoříme-li statistický soubor z izolovaných systémů<sup>2</sup>  $E = konst$  s konstantním objemem  $V = konst$  a počtem částic  $N = konst$ , tedy zkráceně

$$[E, V, N] \quad , \quad (2.15)$$

dostaneme tzv. *mikrokanonický statistický soubor*.

2. *Kanonický soubor*

Pro systémy, které si mohou vyměňovat energii s tepelnou lázní teploty  $T = konst$  s teoreticky nekonečnou tepelnou kapacitou, jejichž objem  $V = konst$  a  $N = konst$ , tedy

$$[T, V, N] \quad , \quad (2.16)$$

vytváříme tzv. *kanonický statistický soubor*.

3. *Grandkanonický soubor*

Pro systémy, které si mohou vyměňovat energii i částice s tepelnou lázní teploty  $T = konst$ , jejichž objem  $V = konst$  a chemický potenciál částic systému a termostatu je stejný  $\mu = konst$ , tedy

$$[T, V, \mu] \quad , \quad (2.17)$$

vytváříme tzv. *grandkanonický statistický soubor*.

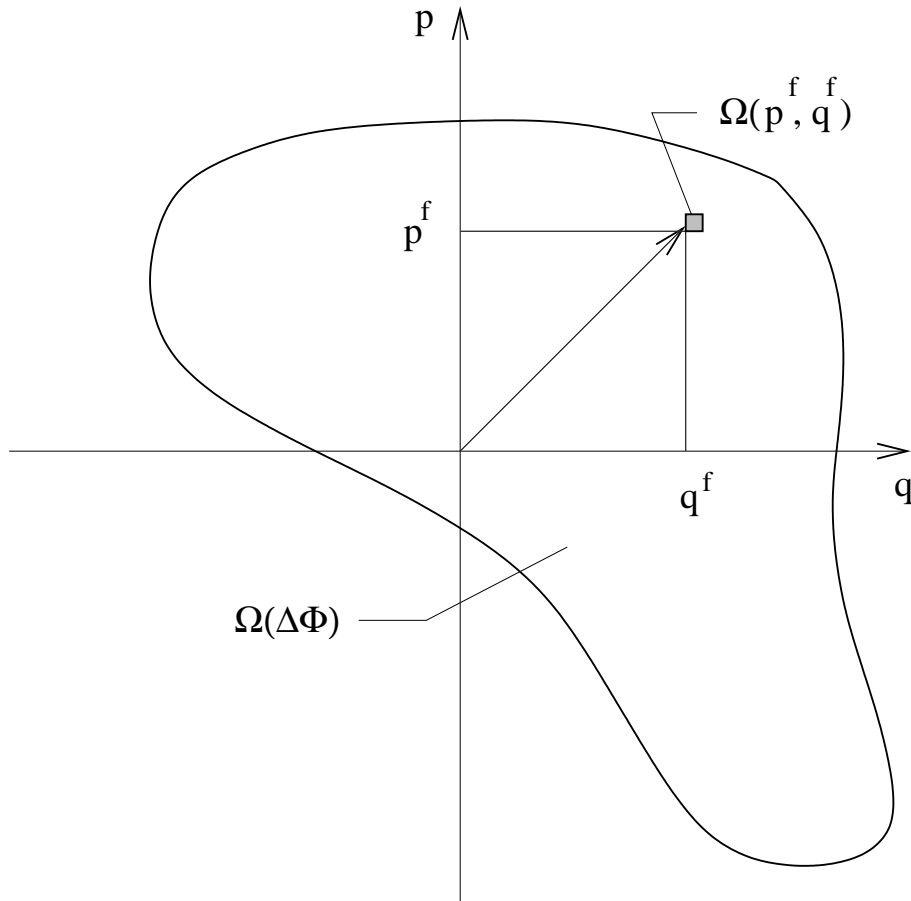
V dalším textu budeme analyzovat vlastnosti uvedených statistických souborů, odvodíme vztahy pro pravděpodobnosti, že náhodně vybraný systém ze statistického souboru bude v daném  $\mu$ -stavu a odvodíme vztahy pro střední hodnoty makroskopických termodynamických veličin v jednotlivých statistických souborech.

### Rozdělovací funkce ve statistickém souboru – hustota pravděpodobnosti

Jak jsme již uvedli, oblast, kterou zaujmou reprezentanční body odpovídající systémům tvořících statistické soubory různých druhů, závisí na makroskopických charakteristikách systémů. Zobrazíme-li reprezentanční body jednotlivých členů statistického souboru ve fázovém prostoru, dostaneme oblak

---

<sup>2</sup>V praxi je znalost energie systému omezena přesností měření, nebo principiálně v důsledku Heisenbergových relací neurčitosti. Proto se energie systémů v mikrokanonickém souboru spíše specifikuje energetickým pásem  $E, E + dE$ , kde  $dE \ll E$  a je dána buď chybou měření nebo Heisenbergovými relacemi neurčitosti.



Obrázek 2.3: Oblast fázového prostoru dostupná zkoumanému systému. Počet  $\mu$ -stavů v této oblasti je označen  $\Omega(\Delta\Phi)$ . Ve statistickém souboru je tato oblast mapována oblakem  $\Sigma$  bodů.  $\Omega(q^f, p^f)$  označuje počet  $\mu$ -stavů v elementu fázového prostoru  $dq^f dp^f$ , který je centrován v bodě se souřadnicemi  $q^f, p^f$ . Ve statistickém souboru spadá do tohoto elementu fázového objemu  $\Sigma(q^f, p^f, t)$  reprezentačních bodů.

celkem  $\Sigma$  bodů, který mapuje množinu systému dostupných  $\mu$ -stavů, viz obrázek 2.3 přičemž jak jsme již předeslali, hustota  $\mu$ -stavů v různých částech tohoto 'oblaku' nemusí být stejná.

Zavedme rozdělovací (distribuční) funkci, která popíše rozdělení hustoty  $\mu$ -stavů ve fázovém prostoru, tzv. *hustotu pravděpodobnosti*

$$\varrho(q^f, p^f, t) \equiv \lim_{\Sigma \rightarrow \infty} \frac{\Sigma(q^f, p^f, t)}{\Sigma}, \quad (2.18)$$

kde  $\Sigma(q^f, p^f, t)$  je celkový počet reprezentačních bodů systémů statistického souboru v elementárním objemu  $dq^f dp^f$  centrováném v bodě fázového prostoru se souřadnicemi  $q^f, p^f$  v čase  $t$  a  $\Sigma = konst$  je celkový počet členů statistického souboru. Z uvedené definice je jasné, že

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \varrho(q^f, p^f, t) dq^f dp^f = 1 \quad (2.19)$$

a tedy rozdělovací funkce je *normovaná*. Rozdělovací funkce v bodě  $q^f, p^f$  ve fázovém prostoru tedy určuje pravděpodobnost toho, že při náhodném výběru z množiny dostupných  $\mu$ -stavů vybereme právě  $\mu$ -stav ležící v objemovém elementu  $dq^f dp^f$  ležícím v okolí bodu  $q^f, p^f$ .

### Souborová střední hodnota veličin

Vidíme, že každému  $\mu$ -stavu odpovídá jedno zcela určité uspořádání systému, jedna pravděpodobnost výskytu  $\mu$ -stavu daná rozdělovací funkcí a také jedna zcela určitá hodnota námi sledované veličiny. Situace je tedy v podstatě stejná jako v článku 1.4.3, kde jsme počítali střední hodnotu diskrétních veličin pomocí pravděpodobností výskytu jejich jednotlivých hodnot. Jediným rozdílem nyní je, že v klasické statistické fyzice jsou pravděpodobnosti i hodnoty veličin spojité veličiny. Ve výpočtu tuto skutečnost zohledníme tak, že přepíšeme vztah (1.26) a místo sumace použijeme integrál

$$\bar{X} \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} X(q^f, p^f) \varrho(q^f, p^f) dq^f dp^f, \quad (2.20)$$

kde z důvodu stručnosti jsme zkrátili zápis tímto způsobem

$$X(q^f, p^f) \equiv X(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f),$$

přičemž  $X(q^f, p^f)$  je hodnota středované veličiny v bodě  $q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f$  fázového prostoru,

$$\varrho(q^f, p^f) \equiv \varrho(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$$

je rozdělovací funkce, neboli hustota pravděpodobnosti v bodě  $q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f$  fázového prostoru a

$$dq^f dp^f \equiv dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f$$

je objemový element fázového prostoru. Výpočet této střední hodnoty veličiny  $X$  je principiálně odlišný od výpočtu časové střední hodnoty. Takováto střední hodnota se nazývá *souborová* a známe-li rozdělovací funkci  $\varrho(q^f, p^f)$  ve fázovém prostoru a závislost sledované veličiny na poloze ve fázovém prostoru, tedy  $X = X(q^f, p^f)$  lze ji na rozdíl od časové střední hodnoty snadno spočítat.

### Ergodická hypotéza

Nyní vyvstává nesmírně důležitá otázka: *Jaký je vztah časové a souborové střední hodnoty veličiny  $X$ ?* Odpověď na tuto otázku dává tzv. *ergodická hypotéza*. Ergodickou hypotézu lze zformulovat<sup>3</sup> následovně:

**Hypotéza 1.** *Mějme množinu všech dostupných  $\mu$ -stavů daného systému. Říkáme, že systém je ergodický, jestliže po určitém konečném čase se reprezentační bod systému díky časovému vývoji dostane*

z libovolného počátečního  $\mu$ -stavu z množiny systému dostupných  $\mu$ -stavů do libovolného jiného  $\mu$ -stavu, nebo alespoň do jeho libovolné blízkosti. Je-li systém ergodický potom časové a souborové střední hodnoty veličin jsou si rovny, tedy

$$\langle X \rangle = \overline{X} \quad (2.21)$$

V dalším textu budeme zkoumat pouze systémy pro které toto platí. Takovéto systémy nazýváme *ergodické*.

Jaké vlastnosti musí mít systémy, aby byly ergodické? U ergodických systémů musí fázová trajektorie za konečnou dobu víceméně vyplnit celou oblast fázového prostoru, která obsahuje všechny systému dostupné  $\mu$ -stavy. Toto nastává pro systémy, které obsahují prvek chaosu. Studujeme-li například plyn  $N$  částic uzavřený v nádobě, prvek chaosu do vývoje systému vnáší srážky molekul. Dokázat, zda systém je či není ergodický není jednoduché a v praxi se často ergodičnost studovaných systémů předpokládá.

### 2.1.3 Liouvillův teorém pro hustotu pravděpodobnosti

Zobrazíme-li reprezentanční body jednotlivých systémů statistického souboru ve fázovém prostoru, dostaneme oblast vymežující množinu  $\mu$ -stavů dostupných systému. Vzhledem k velkému počtu reprezentančních bodů systémů statistického souboru ve fázovém prostoru, lze na tyto body nahlížet jako na molekuly tekutiny ve fázovém prostoru, s hustotou danou hustotou pravděpodobnosti ve fázovém prostoru, tedy rozdělovací funkcí.

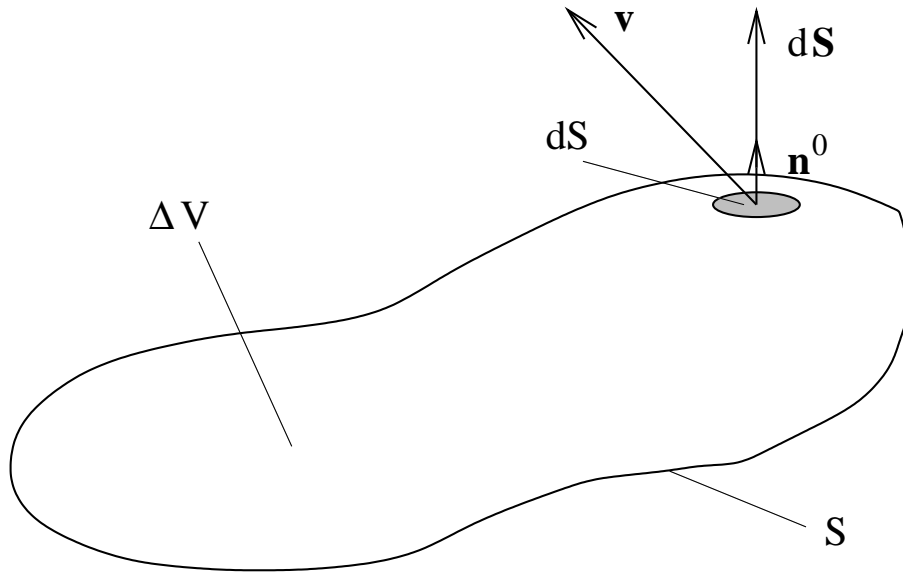
Umožníme-li nyní jednotlivým systémům ze statistického souboru časový vývoj, budou se body reprezentující jednotlivé systémy pohybovat po vlastních fázových trajektoriích daných Hamiltonovými rovnicemi

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \quad , \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \quad , \quad (2.22)$$

kde  $\mathcal{H} = \mathcal{H}(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}, t)$  je hamiltonián systému. Vzhledem k velkému počtu reprezentančních bodů se lze na pohyb jednotlivých reprezentančních bodů systémů statistického souboru ve fázovém prostoru dívat jako na proudění tekutiny, přičemž každá molekula této tekutiny ve fázovém prostoru představuje reprezentanční bod jednoho systému. Jaké platí zákonitosti pro proudění takovéto kapaliny ve fázovém prostoru? Vyjděme z analogie s prouděním reálné tekutiny v hydrodynamice.

---

<sup>3</sup>Toto je slabší forma ergodické hypotézy, tzv. *kvaziergodická hypotéza*, jejíž splnění postačuje k tomu, aby se časové a souborové střední hodnoty rovnaly. Původní ergodická hypotéza požadovala, aby reprezentanční bod systému v konečném čase došel z libovolného  $\mu$ -stavu do libovolného jiného  $\mu$ -stavu z množiny systému dostupných  $\mu$ -stavů. Ergodická hypotéza v této formě byla matematicky vyvrácena.



Obrázek 2.4: Význam veličin použitých k odvození rovnice kontinuity pro proudění tekutin.

### Rovnice kontinuity v hydrodynamice

Pro proudění tekutin platí rovnice kontinuity. Ta říká, že tekutina nemůže samovolně vznikat nebo zanikat a tedy změna množství (hmotnosti) tekutiny v daném kontrolním objemu  $\Delta V$

$$\frac{d}{dt} \int_{(\Delta V)} \rho dV \quad (2.23)$$

jde na vrub tekutiny, která přiteče nebo odeče přes uzavřenou plochu obklopující daný kontrolní objem

$$- \oint_{(S)} \rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S} \quad , \quad (2.24)$$

kde  $d\mathbf{S} = \mathbf{n}^0 dS$  je vektor kolmý k elementu plochy  $S$  obklopující kontrolní objem, jehož orientace je dána jednotkovým normálovým vektorem  $\mathbf{n}^0$ , orientovaným směrem ven z kontrolního objemu (viz obr. 2.4). Vzhledem k orientaci  $d\mathbf{S}$  je přítok tekutiny do kontrolního objemu záporný. Platí tedy

$$\frac{d}{dt} \int_{(\Delta V)} \rho dV = - \oint_{(S)} \rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{S} \quad , \quad (2.25)$$

což lze záměnou pořadí derivace a integrace v prvním členu a aplikací Gaussova teorému na druhý člen přepsat jako

$$\int_{(\Delta V)} \frac{\partial}{\partial t} \rho dV + \int_{(\Delta V)} \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) dV = 0 \quad (2.26)$$

a dostáváme rovnici kontinuity pro proudění tekutiny

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad , \quad (2.27)$$

neboli

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho v_y}{\partial y} + \frac{\partial \rho v_z}{\partial z} = 0 \quad , \quad (2.28)$$

kteřá vyjadřuje, že časová změna hustoty tekutiny sečtená s divergencí toku tekutiny  $\rho \mathbf{v}$  je rovna nule a tedy, že kapalina v libovolném kontrolním objemu nemůže vznikat ani zanikat. Podle pravidel pro počítání s operátorem divergence je možno rovnici kontinuity přepsat jako

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v} \quad , \quad (2.29)$$

kde člen  $\mathbf{v} \cdot \nabla \rho$  na levé straně, tzv. *konvektivní člen* popisuje proudění – konvekci tekutiny jejíž hustota se v prostoru mění a člen  $-\rho \nabla \cdot \mathbf{v}$  na pravé straně popisuje stlačování nebo rozpínání tekutiny během proudění. Je-li

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad , \quad (2.30)$$

tedy

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad , \quad (2.31)$$

je proudící tekutina nestlačitelná a rovnice kontinuity se zjednoduší na

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho = 0 \quad . \quad (2.32)$$

Rozepíšeme-li rovnici (2.27) pomocí definice operátoru nabla

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k} \quad , \quad (2.33)$$

dostaneme

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + v_x \frac{\partial \rho}{\partial x} + v_y \frac{\partial \rho}{\partial y} + v_z \frac{\partial \rho}{\partial z} = -\rho \frac{\partial v_x}{\partial x} - \rho \frac{\partial v_y}{\partial y} - \rho \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad (2.34)$$

pro *stlačitelné tekutiny* a

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + v_x \frac{\partial \rho}{\partial x} + v_y \frac{\partial \rho}{\partial y} + v_z \frac{\partial \rho}{\partial z} = 0 \quad , \quad (2.35)$$

tedy

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho = 0 \quad , \quad (2.36)$$

pro *nestlačitelné tekutiny*.

### Liouvilleův teorem

Vraťme se nyní k proudění hustoty pravděpodobnosti v  $6N$  dimenzionálním fázovém prostoru. Vzhledem k tomu, že každý reprezentanční bod představuje chování jednoho systému ve statistickém souboru a systémy nemohou svévolně vznikat nebo zanikat, je jasné, že i pro proudění hustoty pravděpodobnosti ve fázovém prostoru musí platit obdoba rovnice kontinuity v hydrodynamice. Naším cílem je tedy přepsat rovnici (2.27) pro proudění hustoty pravděpodobnosti ve fázovém prostoru. K tomu je třeba

zavést divergenci toku veličiny v obecně  $2f$  dimenzionálním prostoru. Vyjděme z analogie. Divergence toku tekutiny  $\rho \mathbf{v} = [\rho v_x, \rho v_y]$  ve 2-D prostoru je

$$\nabla \cdot \rho \mathbf{v} = \frac{\partial \rho v_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho v_y}{\partial y} \quad , \quad (2.37)$$

ve 3-D prostoru  $\rho \mathbf{v} = [\rho v_x, \rho v_y, \rho v_z]$  a tedy

$$\nabla \cdot \rho \mathbf{v} = \frac{\partial \rho v_x}{\partial x} + \frac{\partial \rho v_y}{\partial y} + \frac{\partial \rho v_z}{\partial z} \quad . \quad (2.38)$$

Ve  $2f$  dimenzionálním fázovém prostoru, který je složen z  $f$  dimenzionálního konfiguračního a  $f$  dimenzionálního impulzového podprostoru je divergence toku tekutiny s hustotou  $\rho$  a rychlostí  $\mathbf{v}$  ve fázovém prostoru

$$\mathbf{v} = [\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3N}, \dot{p}_1, \dot{p}_2, \dots, \dot{p}_{3N}] \quad (2.39)$$

rovna

$$\nabla \cdot \rho \mathbf{v} = \sum_{i=1}^f \frac{\partial \rho \dot{q}_i}{\partial q_i} + \sum_{i=1}^f \frac{\partial \rho \dot{p}_i}{\partial p_i} = \sum_{i=1}^f \left[ \frac{\partial \rho \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \rho \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] \quad . \quad (2.40)$$

Doplněním časové derivace hustoty (viz rovnice (2.27)) dostáváme rovnici kontinuity pro proudění hustoty pravděpodobnosti ve fázovém prostoru

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial (\dot{q}_i \rho)}{\partial q_i} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial (\dot{p}_i \rho)}{\partial p_i} = 0 \quad , \quad (2.41)$$

a tedy podle pravidla o derivování součinu

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[ \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right] + \rho \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] = 0 \quad . \quad (2.42)$$

Z Hamiltonových rovnic však plyne, že

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p_i \partial q_i} \quad , \quad \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = -\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial q_i \partial p_i} \quad , \quad (2.43)$$

a tedy výraz

$$\sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] = 0 \quad (2.44)$$

díky Hamiltonovým rovnicím. Výsledný vztah popisující proudění hustoty pravděpodobnosti ve fázovém prostoru tedy je

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left[ \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right] = 0 \quad . \quad (2.45)$$

Srovnáním této rovnice s rovnicí (2.35) okamžitě vidíme, že hustota pravděpodobnosti se chová jako nestlačitelná tekutina a tedy

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad . \quad (2.46)$$



Fyzikální význam této skutečnosti je, že vezmeme-li libovolný reprezentační bod pohybující se ve fázovém prostoru po své fázové trajektorii, hustota pravděpodobnosti se v jeho okolí s časem nemění. Hustota pravděpodobnosti konzervativních systémů je tedy konstantní a proto musí být funkcí také pouze konzervativních veličin. Takové veličiny známe v mechanice tři: celkovou energii  $E$ , celkovou hybnost  $\mathbf{p}$  a celkový moment hybnosti  $\mathbf{L}$  systému. Tedy

$$\varrho = \varrho(E, \mathbf{p}, \mathbf{L}) \quad , \quad (2.47)$$

přičemž  $\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{L}$  jsou závislé na volbě souřadného systému, takže lze vybrat takový souřadný systém, že

$$\mathbf{p} = \mathbf{L} = \mathbf{0} \quad . \quad (2.48)$$

Zbývá tedy jediná veličina na níž může záviset hustota pravděpodobnosti. Touto veličinou je celková energie systému a tedy

$$\varrho = \varrho(E) \quad . \quad (2.49)$$

Dostali jsme tedy nejdůležitější důsledek Liouvillova teoremu, tedy závěr, že hustota pravděpodobnosti ve fázovém prostoru závisí *pouze na celkové energii systému*.

### Hypotéza apriorních pravděpodobností

Získaná závislost rozdělovací funkce pouze na celkové energii systému je důsledkem velice obecné hypotézy, kterou jsme dosud neformulovali, ale která je zcela zásadní při formulaci samotných základů statistické fyziky. Jedná se o tzv. *hypotézu apriorních pravděpodobností*:

**Hypotéza 2.** *Všechny systému dostupné  $\mu$ -stavy, kterým odpovídá stejná energie jsou stejně pravděpodobné.*

Neboli, všechny  $\mu$ -stavy ležící v systému dostupné části energetické nadplochy<sup>4</sup> jsou stejně pravděpodobné. Z této hypotézy tedy například vyplývá, že všechny dostupné  $\mu$ -stavy v *mikrokanonickém souboru* jsou stejně pravděpodobné. Pro kanonický soubor, kde jednotlivé systémy souboru mohou mít díky interakci s tepelnou lázní různé energie toto tvrzení samozřejmě neplatí.

## 2.2 Kvantové systémy

Popis kvantových systémů je principiálně odlišný od popisu systémů klasických. Vzhledem k tomu, že kvantová fyzika je bytostně 'pravděpodobnostní' disciplína, tedy předpovídá možné výsledky pokusů (hodnoty měřitelných veličin) a pravděpodobnosti jejich výskytu, teoretický základ kvantové statistické fyziky se značně liší od teoretického základu klasické statistické fyziky. V této části se pokusíme, pro

<sup>4</sup>Energetickou nadplochou ve fázovém prostoru je myšlena plocha (množina  $\mu$ -stavů) s danou energií.

čtenáře již seznámené s kvantovou teorií, stručně shrnout teoretický základ kvantové statistické fyziky, zavést hlavní pojmy a dokázat si kvantový Liouvilův teorém, který má, jak už jsme viděli v klasické statistické fyzice, fundamentální význam. Čtenář, který s kvantovou teorií seznámen dosud není může tuto kapitolu přeskochit. Pro něj nyní stručně shrňme hlavní výsledky, které v této části textu obdržíme.

Podobně jako v klasické statistické fyzice měla zásadní význam pro určování středních hodnot makroskopických veličin rozdělovací funkce, v kvantové fyzice je její analogií tzv. *matice hustoty*, pro kterou stejně jako v klasické statistické fyzice platí Liouvilův teorém se všemi jeho důsledky. I čtenář, který s kvantovou teorií seznámen není, by však měl pozorně prostudovat článek 2.2.4, kde připomínáme hlavní vlastnosti a způsob popisu několika kvantových systémů, které využijeme později v tomto textu a připomenout si vztahy pro střední hodnoty diskrétních veličin a funkcí (1.26) a (1.27).

## 2.2.1 Základní pojmy

### Vlnová funkce a její význam

Kvantový systém, například systém  $N$  částic, je nejuplnějším možným způsobem popsán svou *vlnovou funkcí*

$$\Psi = \Psi_{(s_1, s_2, \dots, s_N)}(q_1, q_2, \dots, q_f, t) \quad , \quad (2.50)$$

kde souřadnice  $q_1, q_2, \dots, q_f$  odpovídají  $f$  translačním stupňům volnosti systému a množina kvantových čísel  $s_1, s_2, \dots, s_N$  určuje stav vnitřních stupňů volnosti jednotlivých částic, tedy například jejich spin, moment hybnosti, excitační stav a podobně. Stejně jako byl časový vývoj klasického systému dán soustavou buď  $3N$  Newtonových pohybových rovnic nebo  $6N$  Hamiltonových kanonických rovnic — podle způsobu popisu, je časový vývoj kvantových systémů dán *Schrödingerovou rovnicí*

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H\Psi \quad , \quad (2.51)$$

kde  $H$  je *Hamiltonův operátor*. Z kvantové mechaniky víme, že vlnové funkce jsou stejně jako rozdělovací funkce ve statistické fyzice normovány, tedy

$$\int \Psi \Psi^* dq^f = 1 \quad , \quad (2.52)$$

kde  $\Psi^*$  je funkce komplexně sdružená k funkci  $\Psi$ . Fyzikální význam vlnové funkce je následující: Veličina

$$\Psi \Psi^* dq^f = |\Psi|^2 dq^f \quad (2.53)$$

udává *pravděpodobnost*, že systém nalezneme v čase  $t$  v elementárním objemu  $dq^f = dq_1 dq_2 \dots dq_f$  centrovaném polohou  $q^f = q_1, q_2, \dots, q_f$  ve stavu daném množinami kvantových čísel  $s_1, s_2, \dots, s_N$ . Samotný kvadrát vlnové funkce tedy udává *hustotu pravděpodobnosti* výskytu částice v daném elementu prostoru.

### Rozvoj vlnové funkce

Vlnovou funkci systému lze zapsat pomocí libovolné úplné ortonormální báze funkcí  $\varphi_i(q^f)$  jako

$$\Psi(q^f, t) = \sum_i c_i(t) \varphi_i(q^f) \quad , \quad (2.54)$$

kde koeficienty rozvoje  $c_i(t)$  jsou obecně komplexní čísla. Podmínka ortonormality funkcí  $\varphi_i(q^f)$  lze zapsat jako

$$\int \varphi_i^*(q^f) \varphi_j(q^f) dq^f = \delta_{i,j} \quad , \quad (2.55)$$

kde  $\delta_{i,j}$  je *Kroneckerovo delta*, pro něž platí

$$\delta_{i,j} = \begin{cases} 1 & \text{pro } i = j \\ 0 & \text{pro } i \neq j \end{cases} \quad . \quad (2.56)$$

Dosadíme-li rozvoj vlnové funkce (2.54) do normovací podmínky pro vlnovou funkci (2.52) dostaneme

$$\sum_i c_i(t) c_i^*(t) = \sum_i |c_i(t)|^2 = 1 \quad , \quad (2.57)$$

přičemž  $|c_i(t)|^2$  udává pravděpodobnost, že systém nalezneme v čase  $t$  v  $i$ -tém kvantovém stavu.

### Schrödingerova rovnice v maticové reprezentaci

Dosadíme-li za vlnovou funkci její rozvoj podle úplného systému ortonormálních funkcí dostaneme

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_i c_i(t) \varphi_i(q^f) = H \sum_i c_i(t) \varphi_i(q^f) \quad . \quad (2.58)$$

Vynásobíme-li tuto rovnici zleva funkcí  $\varphi_j^*(q^f)$  a provedeme integraci přes  $q^f$  dostaneme na levé straně

$$i\hbar \int \varphi_j^*(q^f) \frac{\partial}{\partial t} \sum_i c_i(t) \varphi_i(q^f) dq^f = i\hbar \sum_i \frac{\partial c_i(t)}{\partial t} \int \varphi_j^*(q^f) \varphi_i(q^f) dq^f = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_j(t) \quad , \quad (2.59)$$

přičemž při úpravě jsme využili ortonormalitu funkcí  $\varphi_i$  a  $\varphi_j$ . Na pravé straně Schrödingerovy rovnice dostaneme

$$\int \varphi_j^*(q^f) H \sum_i c_i(t) \varphi_i(q^f) dq^f = \sum_i c_i(t) \int \varphi_j^*(q^f) H \varphi_i(q^f) dq^f = \sum_i c_i(t) H_{ji} \quad , \quad (2.60)$$

kde

$$H_{ji} = \int \varphi_j^*(q^f) H \varphi_i(q^f) dq^f \quad (2.61)$$

jsou maticové elementy hamiltoniánu v bázi úplného systému ortonormálních funkcí  $\varphi_i$ . Rovnice

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_j(t) = \sum_i c_i(t) H_{ji} \quad (2.62)$$

je maticovou reprezentací Schrödingerovy rovnice. Tuto rovnici použijeme později pro dokázání kvantového Liouvillova teorému.

### Střední hodnoty veličin

Z kvantové mechaniky je známo, že střední hodnota  $\bar{F}$  veličiny  $F$ , která je reprezentována operátorem  $F$  je dána vztahem

$$\bar{F} = \int \Psi F \Psi^* dq^f \quad . \quad (2.63)$$

Dosadíme-li sem za vlnové funkce systému jejich vyjádření pomocí rozvoje (2.54) dostáváme po snadných úpravách

$$\bar{F} = \sum_i \sum_j c_i^*(t) c_j(t) F_{ij} = \sum_{i,j} c_i^*(t) c_j(t) F_{ij} \quad , \quad (2.64)$$

kde  $F_{ij}$  jsou maticové elementy operátoru  $F$  v bázi úplného systému ortonormálních funkcí  $\varphi_i(q^f)$

$$F_{ij} = \int \varphi_i^*(q^f) F \varphi_j(q^f) \quad . \quad (2.65)$$

Zvolíme-li za úplný systém ortonormálních funkcí  $\varphi_i$  vlastní funkce operátoru  $F$ , pak

$$F_{ij} = \begin{cases} F_i & \text{pro } i = j \quad , \\ 0 & \text{pro } i \neq j \quad . \end{cases} \quad (2.66)$$

a pro střední hodnotu veličiny  $F$  dostaneme jednoduchý vztah

$$\bar{F} = \sum_i F_i |c_i(t)|^2 \quad , \quad (2.67)$$

kde  $F_i$  jsou možné hodnoty veličiny  $F$  a výraz

$$P_i(t) = c_i^*(t) c_i(t) = |c_i(t)|^2 \quad (2.68)$$

má význam pravděpodobnosti, že v čase  $t$  naměříme hodnotu veličiny  $F_i$ .

### 2.2.2 Matice hustoty a kvantová souborová střední hodnota

Jak jsme již uvedli, nejúplnější informaci o systému a jeho vývoji poskytuje vlnová funkce, kterou dostaneme řešením Schrödingerovy rovnice. V praxi je však popis systému mnoha částic pomocí vlnové funkce neproveditelný, podobně jako je v klasické fyzice principiálně neproveditelný úplný popis systému mnoha částic pomocí například Newtonových pohybových rovnic. V kvantové teorii je tedy nutné vyvinout metodu, která umožní určit střední hodnoty makroskopických veličin popisujících systém na základě neúplné informace o systému.

Zavedeme opět statistický soubor. V kvantové mechanice rozdělujeme statistické soubory na tzv. *čisté* a *smíšené*. V čistém souboru mají všechny systémy tvořící soubor *stejnou vlnovou funkci*, ve smíšeném souboru mají systémy tvořící soubor *různé vlnové funkce*. Smíšený statistický soubor představuje analogii ke klasickým statistickým souborům.

## Matice hustoty

Vezměme vlnovou funkci  $\Psi^{(\alpha)}(q^f, t)$  nějakého určitého systému  $\alpha$  ze smíšeného statistického souboru. Tuto vlnovou funkci lze vyjádřit pomocí rozvoje (2.54) do úplné ortonormální báze funkcí  $\varphi_i(q^f)$ , kde argument  $\alpha$  značí, že se jedná o vlnovou funkci jednoho specifického systému ze statistického souboru

$$\Psi^{(\alpha)}(q^f, t) = \sum_i c_i(\alpha, t) \varphi_i(q^f) \quad . \quad (2.69)$$

Povšimněme si, že skutečnost, že se jedná o vlnovou funkci specifického systému ze statistického souboru se projeví pouze v koeficientech  $c_i(\alpha, t)$ . Pro všechny koeficienty, příslušející všem členům statistického souboru  $\alpha = 1, 2, \dots, \nu$ , kde  $\nu$  je počet členů statistického souboru samozřejmě platí normovací podmínka

$$\sum_i c_i(\alpha, t) c_i^*(\alpha, t) = \sum_i |c_i(\alpha, t)|^2 = 1 \quad . \quad (2.70)$$

Střední hodnota veličiny  $F$  pro systém  $\alpha$  ze statistického souboru je dána rovnicí (2.64)

$$\overline{F^{(\alpha)}} = \sum_i \sum_j c_i^*(\alpha, t) c_j(\alpha, t) F_{ij} = \sum_{i,j} c_i^*(\alpha, t) c_j(\alpha, t) F_{ij} \quad , \quad (2.71)$$

kde maticové elementy  $F_{i,j}$  jsou pro všechny systémy souboru při stejných  $i, j$  stejné, protože se počítají ve stejné bázi ortonormálních funkcí podle vztahu (2.65) a nezávisejí tedy na  $\alpha$ . Střední hodnoty  $\overline{F^{(\alpha)}}$  veličiny  $F$  jsou však díky různosti vlnových funkcí popisujících jednotlivé členy statistického souboru různé a pro jejich střední hodnotu platí

$$\overline{F} = \frac{1}{\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \overline{F^{(\alpha)}} \quad , \quad (2.72)$$

kde  $\nu$  je počet členů statistického souboru. Dosadíme-li za  $\overline{F^{(\alpha)}}$  ze vztahu (2.71) dostaneme

$$\overline{F} = \frac{1}{\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} \sum_i \sum_j c_i^*(\alpha, t) c_j(\alpha, t) F_{ij} = \sum_i \sum_j F_{ij} \left[ \frac{1}{\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} c_i^*(\alpha, t) c_j(\alpha, t) \right] \quad (2.73)$$

a matici v hranaté závorce označme

$$\varrho_{ji}(t) = \frac{1}{\nu} \sum_{\alpha=1}^{\nu} c_i^*(\alpha, t) c_j(\alpha, t) = \overline{c_i^*(t) c_j(t)} \quad (2.74)$$

a nazvěme ji *maticí hustoty*. Střední hodnotu veličiny v kvantovém statistickém souboru můžeme tedy pomocí matice hustoty vyjádřit jako<sup>5</sup>

$$\overline{F} = \sum_i \sum_j \varrho_{ji} F_{ij} = \sum_j (\varrho F)_{jj} = \text{tr}(\varrho F) = \text{tr}(F \varrho) \quad . \quad (2.75)$$

Střední hodnota veličiny v kvantovém statistickém souboru je tedy dána součtem diagonálních elementů, neboli *stopou – trace – tr* součinu matice hustoty a matice reprezentující operátor sledované

<sup>5</sup>Čtenáři, který má problém s přechodem od prvního výrazu na pravé straně následující rovnice k druhému lze doporučit, aby si rozepsal jednotlivé členy v součtu  $\sum_i \sum_j \varrho_{ji} F_{ij}$  a srovnal je s diagonálními elementy výsledku násobení matic  $\varrho F$ .

veličiny ve stejné reprezentaci úplného ortonormálního systému funkcí. Známe-li matici hustoty snadno můžeme určit střední hodnoty veličin v kvantových souborech a není tedy nutné znát jednotlivě koeficienty rozvoje vlnové funkce  $c_i(\alpha, t)$ . V tomto smyslu je matice hustoty kvantovým ekvivalentem klasické rozdělovací funkce  $\varrho(E)$  popisující rozložení hustoty pravděpodobnosti ve fázovém prostoru. Obecně komplexní prvky matice hustoty lze určit například z měření středních hodnot některých veličin na smíšených statistických souborech a inverzí vztahu (2.75).

### Vlastnosti matice hustoty

Matice hustoty je čtvercová a protože střední hodnoty veličin musí být reálné lze dokázat, že je hermitovská, takže platí

$$\varrho_{ji} = \varrho_{ij}^* \quad . \quad (2.76)$$

Z normovací podmínky vyplývá, že součet jejích diagonálních elementů, nebo-li stopa matice hustoty, je rovna jedné

$$\sum_i \varrho_{ii} = \text{tr} \varrho = 1 \quad . \quad (2.77)$$

Diagonální element matice hustoty  $\varrho_{ii}$  určuje pravděpodobnost, že namátkou vybraný systém ze statistického souboru bude v  $i$ -tém kvantovém stavu.

Jak poznáme, zda matice hustoty přísluší čistému či smíšenému statistickému souboru? V čistém souboru jsou vlnové funkce popisující jednotlivé systémy stejné, takže i koeficienty  $c_i(\alpha, t)$  jsou pro všechny členy souboru stejné

$$c_i(\alpha, t) = c_i(t) \quad \text{pro všechny} \quad \alpha = 1, 2, \dots, \nu \quad , \quad (2.78)$$

a tedy

$$\varrho_{ij} = c_i^* c_j = c_i c_j^* \quad . \quad (2.79)$$

Vezmeme-li  $(\varrho^2)_{ij}$  dostaneme podle pravidla o násobení matic

$$(\varrho^2)_{ij} = \sum_k \varrho_{ik} \varrho_{kj} = \sum_k c_k^* c_i c_j^* c_k = c_i c_j^* \sum_k |c_k|^2 = c_i c_j^* = (\varrho)_{ij} \quad , \quad (2.80)$$

přičemž  $\sum_k |c_k|^2 = 1$  vyplývá z normovací podmínky. Pro matici hustoty čistého statistického souboru tedy platí

$$\varrho = \varrho^2 \quad . \quad (2.81)$$

### 2.2.3 Liouvillovův teorém pro matici hustoty pravděpodobnosti

Nyní odvodíme časovou změnu operátoru matice hustoty. K tomu využijeme Schrödingerovy rovnice vyjádřené v maticovém tvaru (2.62) pro systém  $\alpha$  ze statistického souboru

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_j(\alpha, t) = \sum_i c_i(\alpha, t) H_{ji} \quad . \quad (2.82)$$

Nyní vezmeme rovnici k předešlé komplexně sdruženou, tedy

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_k^*(\alpha, t) = \sum_i c_i^*(\alpha, t) H_{ik} \quad , \quad (2.83)$$

kde při úpravě jsme využili hermiticitu hamiltonova operátoru, takže  $H_{ki}^* = H_{ik}$ . Nyní první rovnici vynásobíme zleva  $c_k^*(\alpha, t)$  a druhou zleva  $c_j(\alpha, t)$  a obě rovnice odečteme. Dostaneme

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [c_j(\alpha, t) c_k^*(\alpha, t)] = \sum_i [c_i(\alpha, t) c_k^*(\alpha, t) H_{ji} - c_i^*(\alpha, t) c_j(\alpha, t) H_{ik}] \quad . \quad (2.84)$$

Sečteme-li obě strany této rovnice přes všechny systémy  $\alpha = 1, 2, \dots, \nu$  a vzniklou rovnici vydělíme počtem členů statistického souboru  $\nu$  dostaneme

$$\left( \frac{\partial \rho}{\partial t} \right) + \frac{i}{\hbar} [H\rho - \rho H] \equiv \frac{d\rho}{dt} = 0 \quad , \quad (2.85)$$

přičemž z kvantové mechaniky víme, že levá strana rovnice vyjadřuje *úplnou časovou derivaci* operátoru  $\rho$ . Pro matici hustoty tedy platí obdoba klasického Liouvillova teorému.

### 2.2.4 Popis některých kvantových systémů

#### Systém vázaných částic se spinem

Mějme systém  $N$  v prostoru fixovaných<sup>6</sup> částic, například vázaných v krystalové mřížce, z nichž každá má spin  $1/2$  a vlastní magnetický moment  $\mu$  ve vnějším magnetickém poli  $\mathbf{B}$ . Kvantovou mechanikou jsou povoleny dvě orientace magnetického momentu vůči  $\mathbf{B}$ : paralelní a antiparalelní. Tyto orientace jsou popsány kvantovým číslem  $m$ , které může nabývat dvě hodnoty  $m = \pm 1/2$ .  $\mu$ -stav tohoto systému v čase  $t$  lze pak specifikovat výpisem  $N$  kvantových čísel  $m_i$  popisujících orientaci spinu vůči magnetickému poli jednotlivých částic, například:

$$m_1, m_2, m_3, \dots, m_i, \dots, m_N \quad , \quad (2.86)$$

<sup>6</sup>Výraz v prostoru fixované částice je nutno brát s ohledem na výsledky kvantové mechaniky, kde relace neurčitosti neumožňují pevně fixovat částici k danému bodu v prostoru. Na danou formulaci je nutné nahlížet tak, že částice vázaná například v krystalové mřížce bude kmitat kolem rovnovážné polohy, která však bude pevná v prostoru.

přičemž celková magnetická energie daného  $\mu$ -stavu bude rovna součtu magnetických energií jednotlivých částic.

Je jasné, že orientace magnetických momentů jednotlivých částic v mřížce se neustále velmi rychle mění díky tepelným kmitům částic v mřížce. Je také pochopitelné, že modelovat časový vývoj orientací spinů jednotlivých částic, tedy  $\mu$ -stavů by nebylo možné.

### Systém 1–D harmonických oscilátorů

Z kvantové mechaniky je známo, že povolené energie harmonických oscilátorů jsou kvantovány a platí pro ně

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad , \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad , \quad (2.87)$$

kde kvantové číslo  $n$  může nabývat libovolných celých kladných hodnot od nuly.  $\mu$ -stav systému  $N$  vzájemně neinteragujících oscilátorů vázaných v prostoru lze tedy jednoznačně určit množinou  $N$  kvantových čísel,

$$n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots, n_N \quad , \quad (2.88)$$

z nichž každé specifikuje stav jednoho oscilátoru systému.

### Bezspinová částice v krabici

Uvažujme translační pohyb bezspinové částice v krychlové krabici s délkou hrany  $L$ , jíž stěny představují nekonečně vysokou potenciální bariéru, takže pravděpodobnost výskytu částice mimo krabici je rovna nule. Z kvantové mechaniky je známo, že energie částice je kvantována a může nabývat pouze hodnot

$$\epsilon_{j_x, j_y, j_z} = \frac{h^2}{8mV^{\frac{2}{3}}}(j_x^2 + j_y^2 + j_z^2) \quad , \quad \text{kde} \quad j_x, j_y, j_z = 1, 2, 3, \dots \quad (2.89)$$

Tato trojice kvantových čísel zároveň jednoznačně určuje  $\mu$ -stav v němž se systém nachází. Je-li v krabici více vzájemně neinteragujících částic, tedy nějaký ideální plyn,  $\mu$ -stav takové soustavy je určen výpisem trojic kvantových čísel, které určují pohybový stav jednotlivých částic.



# Kapitola 3

## $\Omega$ a jeho význam

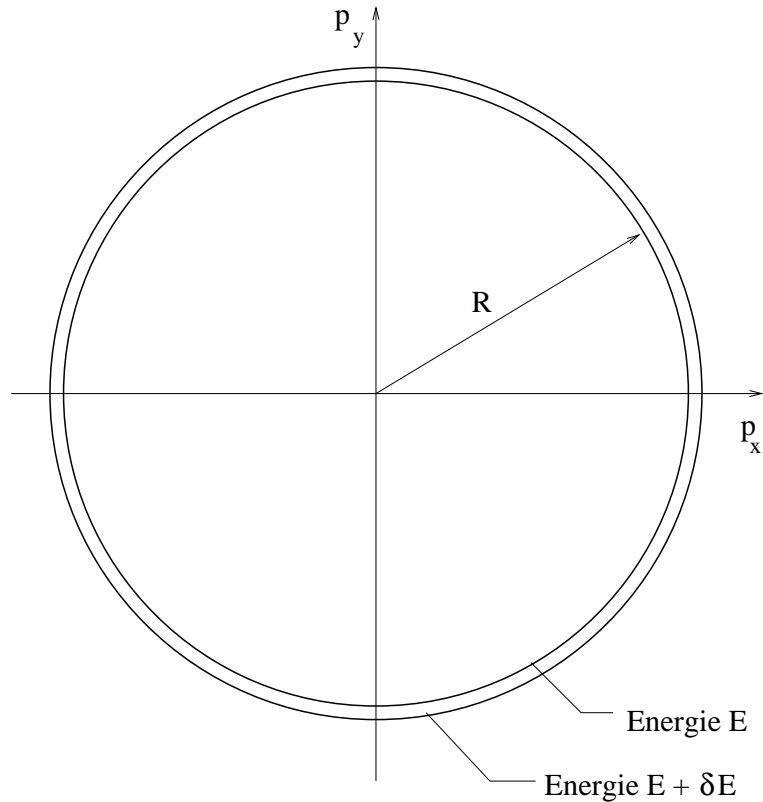
V minulé kapitole jsme zdůraznili význam veličiny  $\Omega$ , tedy *počtu systému dostupných  $\mu$ -stavů* ve statistické fyzice. V této kapitole provedeme několik odvození, které se jí budou týkat. Získané výsledky budou velmi důležité pro další pochopení tohoto textu a budeme se k nim často vracet. Nejprve srovnáním fázového objemu  $\Delta\Phi$  oblasti, která je ve fázovém prostoru dostupná jednoduchému systému s kvazikvantově odvozeným počtem stejnému systému dostupných  $\mu$ -stavů  $\Omega$  ukážeme, že objem elementární buňky fázového prostoru je skutečně  $h^f$ , kde  $h$  je Planckova konstanta a  $f$  je počet stupňů volnosti systému. Potom analýzou jednoduchého makroskopického systému odvodíme závislost *hustoty  $\mu$ -stavů*  $\omega$  v energetické slupce v okolí energie  $E$  na energii a objemu systému. Dále odvodíme vztah  $\Omega$  a jeho derivací k makroskopickým termodynamickým veličinám, tedy spojitost mezi mikrofyzikou a termodynamikou. Především, že vztahy (3.16) a (3.40) odvozené v této kapitole budeme často využívat v dalším textu a jejich odvození by tedy měl čtenář věnovat zvýšenou pozornost.

### 3.1 Fázový objem a $\Omega$ volné částice

Mějme *volnou* částici, pohybující se v izolované krychlové krabici s délkou hrany  $L$  a vnitřním objemem  $V$ . Předpokládejme, že částice má energii v rozmezí hodnot  $E, E + dE$ , kde  $dE$  je malá neurčitost v určení energie částice, vyplývající například z Heisenbergových relací neurčitosti. Spočtíme nejprve *klasicky* jaký fázový objem  $\Delta\Phi$  je vymezen pohybem částice ve fázovém prostoru a potom *kvazikvantově* počet energetických stavů  $\Omega$  dostupných částici, neboli počet  $\mu$ -stavů, které se nalézají v objemu  $\Delta\Phi$ . Porovnáním těchto dvou výsledků obdržíme objem elementární buňky fázového prostoru.

#### 3.1.1 Fázový objem odpovídající pohybu volné částice

$\mu$ -stav jedné částice ve fázovém prostoru je jednoznačně určen šesti parametry: souřadnicemi  $q_1, q_2, q_3$  odpovídajícími poloze částice v 3-D konfiguračním prostoru a třemi složkami hybnosti částice  $p_1, p_2,$



Obrázek 3.1: Koule ve 2-D impulzovém podprostoru fázového prostoru. Část fázového prostoru dostupného částici s energií  $E$  až  $E + dE$  je dána plochou mezikruží (ve 2-D) případně objemem kulové slupky (ve 3-D). Poloměr koule je v tomto případě dán vztahem  $R^2 = p_x^2 + p_y^2 = 2mE$  a tloušťka kulové slupky  $dR = \sqrt{\frac{m}{2E}} dE$ .

$p_3$  ve 3-D impulzovém prostoru. Vztah mezi kinetickou energií částice hmotnosti  $m$  a její celkovou hybností je

$$p = \sqrt{2mE} \quad , \quad (3.1)$$

přičemž pro celkovou hybnost částice platí

$$p^2 = p_1^2 + p_2^2 + p_3^2 \quad , \quad 2mE \leq p^2 \leq 2m(E + dE) \quad . \quad (3.2)$$

Z posledních dvou rovnic je patrné, že ve 3-D impulzovém prostoru odpovídá pohybu částice kulová slupka, viz obrázek 3.1, s vnitřním poloměrem daným rovnicí (3.1) a tloušťkou, kterou dostaneme diferenciací stejné rovnice

$$dp = \frac{m}{\sqrt{2mE}} dE \quad . \quad (3.3)$$

Fázový objem vymezený pohybem částice spočteme následovně

$$\begin{aligned} \Delta\Phi &= \underbrace{\int \int \int}_{\text{přes objem nádoby}} \underbrace{\int \int \int}_{\text{přes kul. slupku}} dq_1 dq_2 dq_3 dp_1 dp_2 dp_3 = \\ &= \int_0^L \int_0^L \int_0^L dq_1 dq_2 dq_3 \int_p^{p+dp} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} p^2 \sin\theta dp d\theta d\phi \quad , \end{aligned} \quad (3.4)$$

přičemž integrál v konfiguračním prostoru je evidentně roven objemu nádoby  $V$  a druhý integrál v impulzovém prostoru, tedy objem tenké kulové slupky budeme aproximovat vztahem

$$4\pi p^2 dp = 4\pi \sqrt{2m}^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} dE \quad , \quad (3.5)$$

kde za  $p$  a  $dp$  jsme dosadili vztahy (3.1) a (3.3). Výsledný fázový objem dostupný částici tedy je

$$\Delta\Phi = 4\pi \sqrt{2m}^{\frac{3}{2}} V \sqrt{E} dE \quad . \quad (3.6)$$

### 3.1.2 $\Omega$ volné částice

Z kvantové mechaniky víme, že energie částice v krabici, a tedy systému, který byl popsán v úvodu této kapitoly, je kvantována a pro dovolené energetické hladiny platí

$$\epsilon_{j_x, j_y, j_z} = \frac{h^2}{8mV^{\frac{2}{3}}} (j_x^2 + j_y^2 + j_z^2) \quad , \quad j_x, j_y, j_z = 1, 2, 3, \dots \quad , \quad (3.7)$$

kde čísla  $j_x, j_y, j_z$  nabývají všech kladných celočíselných hodnot. Tento vztah je možno přepsat zavedením jediného kvantového čísla  $j^2 = j_x^2 + j_y^2 + j_z^2$  a pro energii energetické hladiny v závislosti na kvantovém čísle  $j$  tak dostáváme

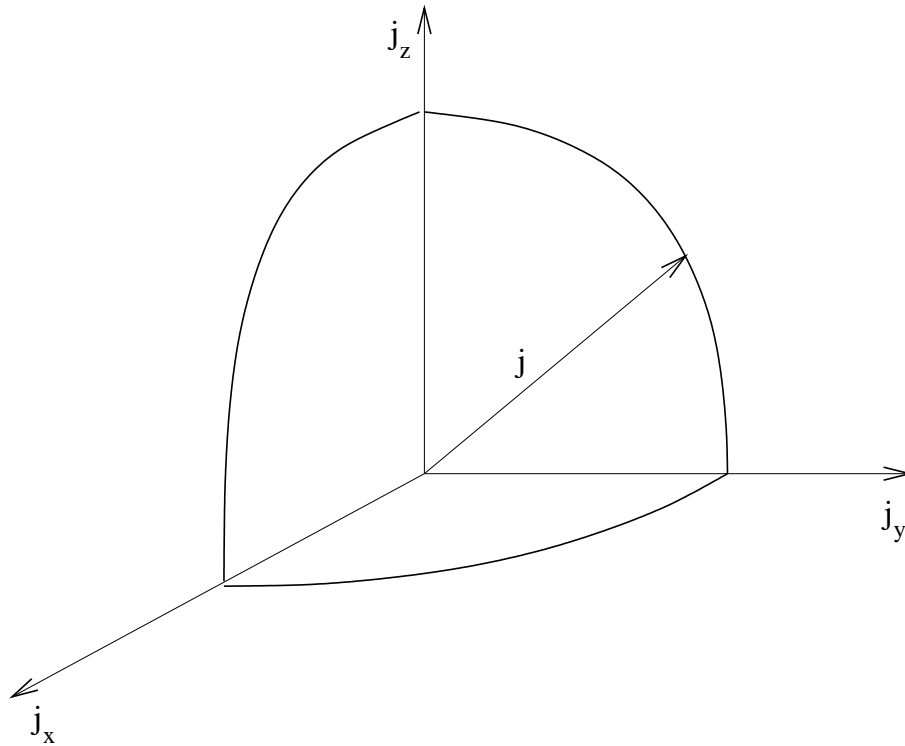
$$\epsilon_j = \frac{h^2}{8mV^{\frac{2}{3}}} j^2 \quad . \quad (3.8)$$

Vzhledem k tomu, že vzdálenosti jednotlivých energetických hladin makroskopických systémů jsou nesmírně malé, můžeme použít tzv. kvaziklasickou aproximaci ve 3-D prostoru kvantových čísel  $j_x, j_y, j_z$  a sumaci při výpočtu počtu energetických stavů nahradit integrálem přes energii, danou spojitou funkcí  $j$

$$E = \frac{h^2}{8mV^{\frac{2}{3}}} j^2 \quad . \quad (3.9)$$

Určeme nyní počet energetických stavů  $\Delta\Omega(E)$  s energiemi z energetického pásu  $E, E + dE$ . Z rovnice (3.9) a závislosti  $j$  na  $j_x, j_y$  a  $j_z$  vyplývá, že geometrickým místem stavů s konstantní energií ve 3-D  $j$ -prostoru (viz obrázek 3.2) je vzhledem k tomu, že možné hodnoty kvantových čísel  $j_x, j_y, j_z$  jsou kladné, *kladný oktant* kulové slupky s poloměrem

$$j = \left( \frac{8mV^{\frac{2}{3}}}{h^2} E \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{2(2m)^{\frac{1}{2}} V^{\frac{1}{3}}}{h} E^{\frac{1}{2}} \quad , \quad (3.10)$$



Obrázek 3.2: Kladný oktant kulové slupky o poloměru  $j$  (viz rovnice (3.10)) ve 3-D  $j$ -prostoru v níž jsou koncentrovány částice dostupné  $\mu$ -stavu. Tloušťka slupky v  $j$ -prostoru  $dj$  je dána velikostí  $dE$  (viz rovnice (3.12)).

a tloušťkou  $dj$ , kterou dostaneme vyjádřením  $dj$  z diferencovaného vztahu (3.9)

$$dE = \frac{h^2}{8mV^{\frac{2}{3}}} 2j dj = \frac{h^2}{4mV^{\frac{2}{3}}} j dj \quad , \quad (3.11)$$

takže

$$dj = \frac{4mV^{\frac{2}{3}}}{h^2} \frac{dE}{j} \quad . \quad (3.12)$$

Počet energetických stavů v kladném oktantu kulové slupky v  $j$ -prostoru je úměrný jeho objemu, takže

$$\frac{1}{8} 4\pi j^2 dj = \frac{\pi j^2}{2} dj \quad . \quad (3.13)$$

Poslední vztah lze vyjádřit jako funkci energie dosazením vztahů (3.10) a (3.12) za  $j$  a  $dj$ . Dostáváme tak hledaný výraz pro počet energetických stavů ( $\mu$ -stavů) v energetickém pásmu  $E, E + dE$

$$\Delta\Omega(E) = \frac{2\pi m V^{\frac{2}{3}}}{h^2} \frac{2(2m)^{\frac{1}{2}} V^{\frac{1}{3}}}{h} \sqrt{E} dE = \frac{4\sqrt{2} \pi m^{\frac{3}{2}} V}{h^3} \sqrt{E} dE \quad . \quad (3.14)$$

Definujme nyní novou veličinu nazvanou *hustota energetických stavů* vztahem

$$\omega(E) \equiv \frac{\Delta\Omega(E)}{dE} \quad , \quad (3.15)$$

kteřá vyjadřuje hustotu  $\mu$ -stavů v okolí energetické hladiny s energií  $E$ . Pro hustotu energetických stavů částice uzavřené v krabici objemu  $V$  tak dostáváme

$$\omega(E) = \frac{4\sqrt{2}\pi m^{\frac{3}{2}}V}{h^3} \sqrt{E} = \frac{CV}{2} \sqrt{E} \quad , \quad (3.16)$$

kde konstanta  $C$  je

$$C = \frac{8\sqrt{2}\pi m^{\frac{3}{2}}}{h^3} \quad . \quad (3.17)$$

Vztah pro  $\omega(E)$  bude jedním z nejčastěji používaných vztahů v dalším textu. Použijeme ho ve všech teoriích týkajících se velkého počtu *nezávislých* (nebo slabě interagujících) částic ať již jde o molekuly ideálního plynu, bosonový kondenzát nebo elektronový či fotonový ideální plyn.

### 3.1.3 Objem elementární buňky fázového prostoru

V předchozích dvou článcích jsme nejprve odvodili klasicky velikost fázového objemu, který je dostupný volné částici s energií  $E, E + dE$ , pohybující se v krabici objemu  $V$ , a potom kvazikvantově, pro identický systém, počet energetických stavů nacházejících se ve vymezeném fázovém objemu. Velikost elementární buňky tedy dostaneme vydělením fázového objemu daného rovnicí (3.6) počtem energetických stavů určených rovnicí (3.14), takže

$$\delta\Phi = \frac{\Delta\Phi}{\Delta\Omega(E)} = h^3 \quad . \quad (3.18)$$

Vzhledem k tomu, uvažovaný systém má tři stupně volnosti, lze očekávat, že objem elementární buňky pro systém s  $f$  stupni volnosti bude

$$\delta\Phi = h^f = h^{3N} \quad . \quad (3.19)$$

Získali jsme tak správný výsledek, který jsme již uvedli bez odvození v článku 2.1.1.

## 3.2 $\Omega$ makroskopických systémů a souvislost s termodynamikou

Makroskopické systémy mají nesmírný počet stupňů volnosti. Mějme systém s celkovou energií  $E$  a rozdělme ji na malé diskrétní hodnoty s krokem  $dE$ , přičemž  $dE$  je řádově mnohem větší než vzdálenost energetických hladin systému. Velikost  $dE$  určuje přesnost s níž jsme schopni určit energii systému. Nyní určíme počet  $\mu$ -stavů  $\Delta\Omega(E)$ , jejichž energie leží v intervalu  $E, E + dE$ . Je-li  $E \gg \gg dE$ , dostaneme tento počet z definičního vztahu (3.15)

$$\Delta\Omega(E) = \omega(E) dE \quad , \quad (3.20)$$

kde  $\omega(E)$  je již známá hustota  $\mu$ -stavů, tedy počet  $\mu$ -stavů s energií  $E$  připadajících na jednotkový interval energií.

Počet  $\mu$ -stavů v energetické slupce  $E, E + dE$  souvisí s fázovým objemem slupky, který lze vyjádřit následovně: necht'  $\Phi(E)$  je fázový objem příslušející oblasti s energií menší nebo rovnou  $E$  a  $\Phi(E + dE)$  fázový objem oblasti s energií menší nebo rovnou  $E + dE$ . Pro fázový objem energetické slupky s tloušťkou  $dE$  tedy dostaneme

$$\Delta\Phi(E) = \Phi(E + dE) - \Phi(E) = \frac{\partial\Phi(E)}{\partial E} dE \quad , \quad (3.21)$$

kde fázový objem  $\Phi(E + dE)$  jsme aproximovali nultým a prvním členem Taylorovy řady. Pro počet  $\mu$ -stavů v energetické slupce tedy dostáváme

$$\Delta\Omega(E) = \omega(E) dE = \frac{\Delta\Phi(E)}{h^f} = \frac{1}{h^f} \frac{\partial\Phi(E)}{\partial E} dE \quad (3.22)$$

a pro hustotu energetických stavů

$$\omega(E) = \frac{\Delta\Omega(E)}{dE} = \frac{1}{h^f} \frac{\partial\Phi(E)}{\partial E} \quad . \quad (3.23)$$

### 3.2.1 $\Omega$ ideálního jednoatomového plynu

Odvoďme nyní *klasicky* přibližný vztah popisující chování hustoty  $\mu$ -stavů pro izolovaný makroskopický systém  $N$  částic ideálního plynu s celkovou energií  $E$  uzavřených v krabici tvaru kvádru s rozměry  $a, b, c$ , objemu  $V$ . Jakou oblast ve fázovém prostoru zabírá množina dostupných  $\mu$ -stavů tohoto systému v závislosti na energii a objemu systému?

V konfiguračním prostoru je to samozřejmě vnitřek nádoby. Jak je tomu v impulzovém prostoru? Pro celkovou energii systému platí

$$E = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_f^2) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \quad . \quad (3.24)$$

Vidíme tedy, že v impulzovém prostoru je množinou bodů s konstantní energií  $f$  dimenzionální kulová plocha s poloměrem

$$R = \sqrt{2mE} \quad . \quad (3.25)$$

Naším úkolem je určit počet  $\mu$ -stavů v kulové slupce s tloušťkou  $dE$ , které jsou dostupné systému s objemem  $V$ . Tento počet je dán následujícím integrálem, který lze díky triviálnosti integrandu napsat jako součin dvou integrálů,  $I_q$  v konfiguračním a  $I_p$  v impulzovém prostoru

$$\begin{aligned} \Delta\Omega(E) &= \frac{1}{h^f} \underbrace{\int \int \dots \int}_{\text{přes objem nádoby}} \underbrace{\int \int \dots \int}_{\text{přes kul. slupku v } f \text{ prost.}} dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f = \\ &= \frac{1}{h^f} \underbrace{\int \int \dots \int}_{\text{přes objem nádoby}} dq_1 dq_2 \dots dq_f \cdot \underbrace{\int \int \dots \int}_{\text{přes kul. slupku v } f \text{ prost.}} dp_1 dp_2 \dots dp_f = \\ &= \frac{1}{h^f} I_q I_p \quad . \quad (3.26) \end{aligned}$$

Vypočteme nejprve integrál  $I_q$ . Tento integrál lze rozepsat podobně jako v předešlém případě na součin  $N$  trojných integrálů, každý přes objem nádoby. Dostáváme tedy

$$\begin{aligned} I_q &= \underbrace{\int_0^a \int_0^b \int_0^c dq_1 dq_2 dq_3}_{\text{v}} \underbrace{\int_0^a \int_0^b \int_0^c dq_4 dq_5 dq_6}_{\text{v}} \cdots \underbrace{\int_0^a \int_0^b \int_0^c dq_{f-2} dq_{f-1} dq_f}_{\text{v}} = \\ &= V^{f/3} = V^N \quad . \end{aligned} \quad (3.27)$$

Zbývá určit integrál  $I_p$ , tedy objem  $f$ -D kulové slupky. S poloměrem  $R = \sqrt{2mE}$  a tloušťkou  $dE$ . Jak jej odhadnout si ukážeme na základě analogie se známými 2-D a 3-D případy:

1. *Mezikruží ve 2-D prostoru*

Plocha mezikruží tloušťky  $dR$  ve 2-D prostoru (tedy na ploše), pro které platí  $R \gg dR$  je

$$S = \mathcal{O} \cdot dR = 2\pi R dR \quad , \quad (3.28)$$

kde  $\mathcal{O}$  je obvod kruhu.

2. *Kulová slupka ve 3-D prostoru*

Objem kulové slupky tloušťky  $dR$  ve 3-D, pro kterou platí  $R \gg dR$  je

$$V = \mathcal{S} \cdot dR = 4\pi R^2 dR \quad , \quad (3.29)$$

kde  $\mathcal{S}$  je plocha koule.

3. *Kulová slupka v  $f$ -D prostoru*

Objem kulové slupky tloušťky  $dR$  v  $f$ -D, pro kterou platí  $R \gg dR$  určíme z analogie s předchozími dvěma případy.

$$V_f = konst R^{f-1} dR \quad , \quad (3.30)$$

kde *konst*, je číselný faktor, obsahující zřejmě součin konstanty  $\pi$  a nějakého čísla<sup>1</sup>. Vzhledem k tomu, že nám jde o funkční závislost počtu  $\mu$ -stavů na energii a objemu a ne o přesný počet  $\mu$ -stavů, nebudeme detailně zkoumat vztah pro 'plochu'  $f$  dimenzionální koule.

<sup>1</sup>Z matematiky je známo, že objem  $f$ -dimenzionální koule je

$$V_f(R) = \frac{2\pi^{\frac{f}{2}}}{f\Gamma(\frac{f}{2})} R^f \quad , \quad (3.31)$$

kde  $\Gamma(\frac{f}{2})$  je tzv. *Eulerova gama funkce*, která pro danou hodnotu  $f/2$  nabývá zcela určité číselné hodnoty. Důvodem proč jsme místo přesného výpočtu objemu kulové slupky v  $f$  dimenzionálním prostoru použili konstantu je skutečnost, že jsme v tomto okamžiku nechtěli komplikovat odvození operacemi s Eulerovou gama funkcí.

Pro poloměr koule platí vztah (3.25), z něhož diferencováním okamžitě dostaneme

$$dR = \sqrt{\frac{m}{2E}} dE \quad , \quad (3.32)$$

a tedy dosazením do rovnice (3.30) dostaneme

$$\begin{aligned} I_p &= konst \left( \sqrt{2mE} \right)^{f-1} \frac{m}{\sqrt{2mE}} dE = konst \frac{1}{2} (2m)^{f-\frac{1}{2}} E^{\frac{f}{2}-1} dE = \\ &= konst' E^{\frac{3N}{2}-1} dE \quad , \end{aligned} \quad (3.33)$$

kde důležité je, že  $konst$  i  $konst'$  jsou číselné faktory nezávislé jak na energii tak i objemu systému. Celkový počet  $\mu$ -stavů dostupný výše specifikovanému systému je

$$\Delta\Omega(E) = \frac{1}{h^f} I_q I_p = konst'' V^N E^{\frac{3N}{2}-1} dE \quad (3.34)$$

a pro hustotu  $\mu$ -stavů v okolí energie  $E$  platí úměra

$$\omega(E) \propto V^N E^{\frac{3N}{2}-1} \simeq V^N E^{\frac{3N}{2}} \quad , \quad (3.35)$$

kde v posledním členu jsme zanedbali jedničku vůči počtu částic systému  $N$ . Závěrem lze tedy říci, že hustota  $\mu$ -stavů pro makroskopické systémy je *extrémně rychle, monotónně rostoucí funkce energie a objemu systému*. Počet částic systému  $N$  určuje dimenzi fázového prostoru.

### 3.2.2 $\Omega$ a termodynamické veličiny

Nyní víme, že počet  $\mu$ -stavů dostupných systému je funkcí energie a objemu, nebo obecněji energie a vnějšího parametru, tedy  $\Omega = \Omega(E, a)$ . Změnu počtu dostupných  $\mu$ -stavů s energií a vnějším parametrem lze vyjádřit pomocí totálního diferenciálu

$$d\Omega = \left( \frac{\partial\Omega}{\partial E} \right)_a dE + \left( \frac{\partial\Omega}{\partial a} \right)_E da \quad . \quad (3.36)$$

Vydělíme-li nyní tuto rovnici počtem dostupných  $\mu$ -stavů  $\Omega$  a vynásobíme ji součinem Boltzmannovy konstanty a teploty  $T$

$$kT \frac{1}{\Omega} d\Omega = kT \frac{1}{\Omega} \left( \frac{\partial\Omega}{\partial E} \right)_a dE + kT \frac{1}{\Omega} \left( \frac{\partial\Omega}{\partial a} \right)_E da \quad , \quad (3.37)$$

lze ji přepsat jako

$$T d(k \ln \Omega) = kT \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_a dE + kT \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial a} \right)_E da \quad , \quad (3.38)$$

kde člen na levé straně je vzhledem k Boltzmannově vztahu pro entropii (rovnice (2.12)) roven  $T dS$ . Nyní interpretujme fyzikální význam derivací na pravé straně rovnice (3.38). K tomu využijeme první termodynamický zákon

$$T dS = T d(k \ln \Omega) = dE + A da \quad , \quad (3.39)$$



kde  $dE$  je změna vnitřní energie systému<sup>2</sup>,  $A$  zobecněná síla a  $da$  změna odpovídající zobecněné souřadnice. Porovnáme-li tento vztah s rovnicí (3.38) a označíme-li první derivaci na pravé straně jako  $\beta$  dostaneme velmi důležitý vztah

$$\beta \equiv \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_a = \frac{1}{kT} \quad . \quad (3.40)$$

Porovnáním členu  $A da$  s druhým členem napravo straně v rovnici (3.38) dostaneme

$$A = kT \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial a} \right)_E = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial a} \right)_E \quad . \quad (3.41)$$

V konkrétním případě tlaku a objemu, tedy  $A = p$  a  $a = V$  dostaneme

$$p = \frac{1}{\beta} \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_E \quad . \quad (3.42)$$

Z posledních tří vztahů je klíčová rovnice (3.40). Tu budeme velmi často používat v dalších úvahách. Vztah pro výpočet zobecněné síly ze změny počtu  $\mu$ -stavů se zobecněnou souřadnicí není z hlediska praktické použitelnosti příliš vhodný, protože v konkrétních případech je výpočet  $\Omega$  značně náročný. V 5. kapitole odvodíme praktičtější vztah pro výpočet zobecněné síly z tzv. partiční funkce, jejíž výpočet je podstatně jednodušší.

---

<sup>2</sup>V termodynamice jsme značili vnitřní energii systému  $U$ . V tomto textu, abychom zdůraznili spojitost vztahů vyplývajících ze statistické fyziky s termodynamikou, budeme někdy pro vnitřní energii používat rovněž symbol  $E$ . V dalším textu uvidíme, že vnitřní energie systému je rovna střední energii systému, tedy  $U = \overline{E}$ .



# Kapitola 4

## Mikrokanonický soubor

Nyní aplikujeme znalosti získané v minulých kapitolách na případě tzv. *mikrokanonického statistického souboru*. Tento statistický soubor sice neoplývá rozsáhlými a užitečnými aplikacemi, ale díky své jednoduchosti dané platností tzv. *hypotézy apriorních pravděpodobností* umožňuje velmi přirozeně pochopit například princip výpočtu středních hodnot veličin v tomto souboru a navíc umožňuje velmi jednoduše objasnit fyzikální význam entropie, tedy veličiny s níž jsme se již mnohokrát setkali v termodynamice.

### 4.1 Vlastnosti mikrokanonického souboru

Mikrokanonický soubor je souborem nesmírného počtu identických *izolovaných* systémů nalézajících se v různých  $\mu$ -stavech. Energie jednotlivých systémů mikrokanonického souboru jsou fixovány v rámci přesnosti měření energie mezi hodnotami  $E, E + dE$ , kde  $E \gg \gg dE$  a jejich objem a počet částic je konstantní, což vyjádříme zápisem

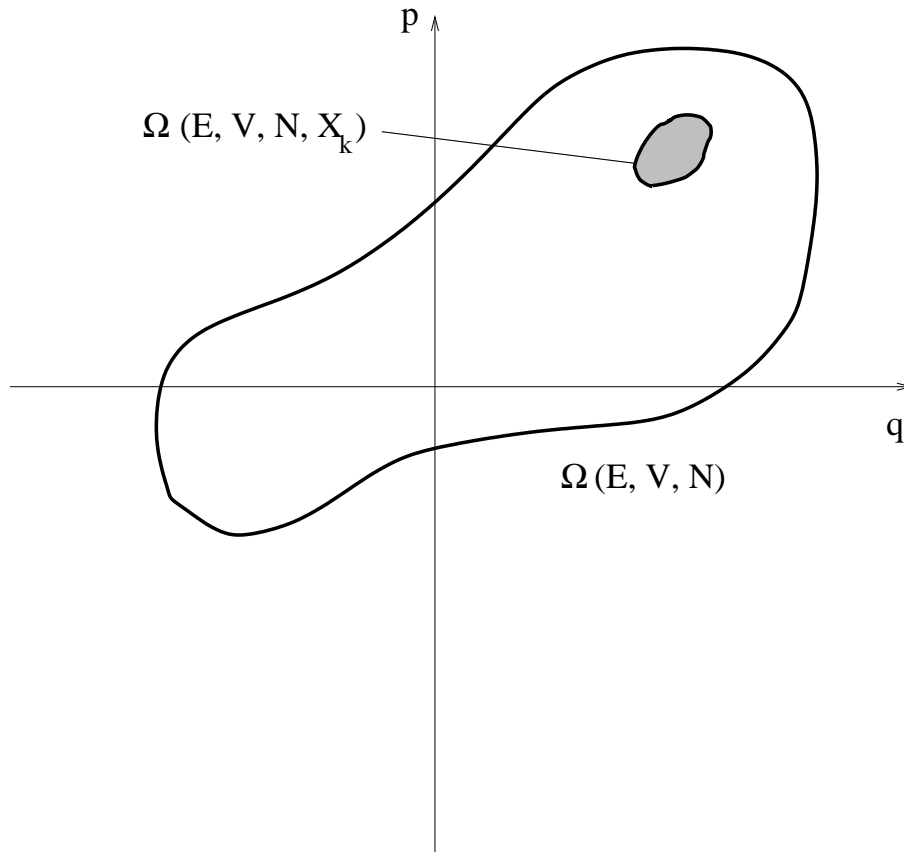
$$[N, V, E] \quad .$$

Říkáme, že *makrostav* systémů mikrokanonického souboru je dán hodnotami výše uvedených veličin.

#### 4.1.1 Rozdělovací funkce

Rozdělovací funkce mikrokanonického souboru je dána *hypotézou apriorních pravděpodobností*, která říká, že všechny  $\mu$ -stavy se stejnou energií jsou stejně pravděpodobné, tedy

$$\begin{aligned} P(E) &= \frac{1}{\Omega(E)} \quad , \quad \text{pro energie z intervalu } E, E + dE \quad , \\ P(E) &= 0 \quad , \quad \text{pro energie jiné } \quad , \end{aligned} \quad (4.1)$$



Obrázek 4.1:  $\Omega(E, V, N)$  označuje počet dostupných  $\mu$ -stavů systému s fixovanou energií, objemem a počtem částic.  $\Omega(E, V, N, X_k)$  označuje počet  $\mu$ -stavů, které generují danou hodnotu  $X_k$  sledované veličiny  $X$ .

kde  $P(E)$  je pravděpodobnost, že nahodile vybraný systém ze statistického souboru najdeme v jednom konkrétním  $\mu$ -stavu (samozřejmě s energií z výše uvedeného intervalu) a  $\Omega(E)$  je počet systému dostupných  $\mu$ -stavů.

### 4.1.2 Střední hodnoty veličin v mikrokanonickém souboru

Výpočet středních hodnot veličin v mikrokanonickém souboru je díky hypotéze apriorních pravděpodobností velmi jednoduchý a přímočarý. Všechny dostupné  $\mu$ -stavy jsou v mikrokanonickém souboru stejně pravděpodobné. Označme jejich počet  $\Omega(E, V, N)$ . Zároveň každý  $\mu$ -stav generuje jednu určitou hodnotu  $X_k$  sledované veličiny  $X$ , třeba tlaku na zvolenou stěnu nádoby. Označme  $\Omega(E, V, N, X_k)$  celkový počet  $\mu$ -stavů, které generují danou hodnotu sledované veličiny  $X$ , viz obrázek 4.1. Potom je jasné, že pravděpodobnost výskytu hodnoty  $X_k$  veličiny  $X$  je

$$P(X_k) = C \Omega(E, V, N, X_k) = \frac{\Omega(E, V, N, X_k)}{\Omega(E, V, N)} \quad (4.2)$$

Množinu všech  $\mu$ -stavů, které generují stejnou hodnotu nějaké *makroskopické veličiny*  $X$  (třeba tlaku, magnetizace, ...) nazýváme *makrostav*. Právě spočtená pravděpodobnost je tedy pravděpodobností výskytu daného makrostavu, charakterizovaného konkrétní hodnotou nějaké makroskopické veličiny.

Jak tedy určit střední hodnotu (tedy výsledek měření) nějaké makroskopické veličiny? Řekněme, že v našem statistickém souboru se vyskytuje celkem  $K$  různých makrostavů (hodnot) veličiny  $X$ , každý s určitou pravděpodobností  $P(X_k)$ . Pro tyto pravděpodobnosti musí samozřejmě platit normovací podmínka

$$\sum_{k=1}^K P(X_k) = 1 \quad . \quad (4.3)$$

Potom pro střední hodnotu veličiny  $X$  v mikrokanonickém souboru dostaneme

$$\bar{X} = \sum_{k=1}^K X_k P(X_k) = \frac{\sum_{k=1}^K X_k \Omega(E, V, N, X_k)}{\Omega(E, V, N)} \quad . \quad (4.4)$$

Tento způsob výpočtu středních hodnot je sice velmi názorný, ale v praxi nemá velké uplatnění díky tomu, že výpočet počtů  $\mu$ -stavů odpovídajících jednotlivým makrostavům je prakticky neproveditelný úkol.

### 4.1.3 Mikrokanonický soubor a termodynamické veličiny

Klíčovou rovnicí, která zprostředkuje přechod mezi mikroskopickými charakteristikami mikrokanonického souboru, tedy počtem dostupných  $\mu$ -stavů  $\Omega(E)$  a makroskopickými (tedy měřitelnými) termodynamickými veličinami, je již dříve uvedená Boltzmannova rovnice pro entropii

$$S = k \ln \Omega \quad . \quad (4.5)$$

Známe-li  $\Omega(E)$ , spočteme entropii systému a dále postupujeme pomocí známých termodynamických vztahů vyplývajících z I. termodynamického zákona

$$T dS = dE + p dV + \mu dN \quad . \quad (4.6)$$

Dostáváme

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \quad , \quad (4.7)$$

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, N} \quad , \quad (4.8)$$

$$\frac{\mu}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} \quad . \quad (4.9)$$

Vidíme tedy, že analyzovat systém pomocí mikrokanonického souboru, předpokládá najít vztah pro počet dostupných  $\mu$ -stavů  $\Omega(E)$ . Toto je však pro většinu reálných systémů nesmírně složitý

úkol. V další kapitole uvidíme, že pomocí jiného tzv. kanonického souboru, lze dojít ke stejným výsledkům daleko jednodušeji pomocí tzv. kanonické partiční funkce. Jak už jsme předeslali v úvodu, mikrokanonickým souborem jsme se zabývali zejména pro názornou souvislost počtu dostupných  $\mu$ -stavů, tedy ryze mikroskopické veličiny, s entropií, tedy makroskopickou stavovou funkcí známou z termodynamiky. Také odvození vztahu pro střední hodnoty veličin je v mikrokanonickém souboru velmi názorné.

## 4.2 Jednoatomový ideální plyn

Analyzujeme nyní v rámci mikrokanonického přiblížení ideální jednoatomový plyn, tedy plyn  $N$  neinteragujících částic uzavřených v nádobě s konstantním objemem  $V$ , jehož celková energie je v rámci přesnosti měření v energetickém pásu  $E, E + dE$ .

### 4.2.1 Počet dostupných $\mu$ -stavů

Naším úkolem je určit počet dostupných  $\mu$ -stavů  $\Omega(E)$  jednoatomového ideálního plynu uzavřeného v izolované nádobě. Při výpočtu budeme postupovat identicky jako v článku 3.2.1 a nebudeme proto opakovat všechny kroky odvození. Z rovnic (3.26) a (3.27) pro počet  $\mu$ -stavů dostupných izolovanému systému je vidět, že výpočet lze uskutečnit ve dvou krocích, integrací přes konfigurační a impulzový podprostor fázového prostoru. Integrací přes konfigurační prostor dostaneme

$$\Phi_q = V^N \quad . \quad (4.10)$$

Nyní spočtíme objem  $3N$  dimenzionální koule o poloměru

$$R = \sqrt{2mE} \quad (4.11)$$

v impulzovém prostoru. Dosazením do rovnice (3.31) dostáváme

$$V_{3N}(R) = \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{3N\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)}(2mE)^{\frac{3N}{2}} \quad . \quad (4.12)$$

K výpočtu Eulerovy gama funkce použijeme vztahy

$$\begin{aligned} n\Gamma(n) &= \Gamma(n+1) \quad , \\ \Gamma(n) &= (n-1)! \end{aligned} \quad (4.13)$$

a dostaneme

$$V_{3N}(E) = \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\frac{3N}{2}\left(\frac{3N}{2}-1\right)!}(2mE)^{\frac{3N}{2}} = \frac{(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \quad . \quad (4.14)$$

Pro celkový fázový objem, který přísluší dostupným stavům systému s objemem  $V$ , počtem částic  $N$ , jehož energie se může měnit od nuly do  $E$  tedy dostáváme

$$\Delta\Phi(E) = V^N \frac{(2\pi m E)^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \quad (4.15)$$

a vzhledem ke vztahu pro objem elementární buňky fázového prostoru (3.19) tedy dostáváme pro počet  $\mu$ -stavů dostupných systému

$$\Omega(E) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi m E)^{\frac{3N}{2}}}{\left(\frac{3N}{2}\right)!} \quad (4.16)$$

Jak však souvisí počet  $\mu$ -stavů dostupných systému jehož energie se může měnit od nuly do  $E$  s počtem dostupných  $\mu$ -stavů systému izolovaného, jehož energie je fixována v intervalu  $E, E + dE$ ? Z rovnice (4.15) je patrné, že  $\Delta\Phi(E) \propto E^{3N/2}$ , kde  $N \sim 10^{24}$ . Z tohoto vztahu lze snadno ukázat, že pro takto velké dimenze fázového prostoru je takřka celý objem  $3N$  dimenzionální koule koncentrován v nesmírně tenké slupce při jejím povrchu<sup>1</sup>. Za počet dostupných  $\mu$ -stavů námi uvažovaného izolovaného makroskopického systému, lze tedy s nesmírnou přesností vzít rovnici (4.16).

### 4.2.2 Termodynamika ideálního plynu

Z článku 4.1.3 víme, že vztah mezi  $\Omega(E)$  a termodynamickými veličinami v mikrokanonickém souboru zprostředkuje Boltzmannova rovnice pro entropii (4.5). K výpočtu entropie je třeba vyjádřit logaritmus  $\Omega(E)$ , tedy

$$\begin{aligned} \ln \Omega(E) &= N \ln \frac{V}{h^3} + \frac{3}{2} N \ln (2\pi m E) - \ln \left(\frac{3N}{2}\right)! = \\ &= N \ln \frac{V}{h^3} + \frac{3}{2} N \ln (2\pi m E) - \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} = \\ &= N \left( \ln V + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m E}{h^2} - \frac{3}{2} \ln \frac{3N}{2} + \frac{3}{2} \right) \quad , \end{aligned} \quad (4.17)$$

kde člen  $\ln \left(\frac{3N}{2}\right)!$  jsme upravili pomocí Stirlingova vzorce

$$\ln N! \simeq N \ln N - N \quad , \quad (4.18)$$

který platí pro velká  $N$ . Entropie ideálního plynu v mikrokanonickém přiblížení tedy je

$$S = k N \left( \ln V + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m E}{h^2} - \frac{3}{2} \ln \frac{3N}{2} + \frac{3}{2} \right) \quad (4.19)$$

<sup>1</sup>Čtenáři, který má problém nahlédnout tuto skutečnost, lze doporučit aby pomocí kalkulačky studoval chování vztahu  $\Phi_{3N}(E) \propto E^{3N/2}$  (viz rovnice (4.15)) pro dvě velmi blízké hodnoty energie například  $E = 1$  a  $E - dE = 0,999999999$ . Již pro  $3N/2 = 10^{10}$  dostáváme  $\Phi_{3N}(E - dE) \simeq 5 \times 10^{-5}$ , zatímco  $\Phi_{3N}(E) = 1$ . S rostoucím exponentem bude  $\Phi_{3N}(E - dE)$  dále rychle klesat.

Podrobnějším zkoumáním tohoto vztahu bychom zjistili, že není zcela správný, protože takto spočtená entropie není aditivní a nesplňuje požadavky na entropii systému formulované III. termodynamickým zákonem pro  $T \rightarrow 0$ . Příčiny těchto skutečností budeme podrobně analyzovat v článku 6.2.3 a zatím je ponecháme bez vysvětlení. Přes tyto nedostatky nám však výše uvedený vztah umožňuje s využitím rovnic (4.7) a (4.8) správně určit vnitřní energii jednoatomového ideálního plynu

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} Nk \frac{1}{E} \quad \Longrightarrow \quad E = \frac{3}{2} NkT \quad , \quad (4.20)$$

a termickou stavovou rovnicí

$$\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = kN \frac{1}{V} \quad \Longrightarrow \quad pV = kNT = RnT \quad , \quad (4.21)$$

v níž  $n$  je látkové množství a  $R$  molární plynová konstanta.



# Kapitola 5

## Kanonický soubor

Na rozdíl od mikrokanonického souboru hraje kanonický statistický soubor vzhledem k šíři svých aplikací ve statistické fyzice zcela klíčovou roli. Kanonický soubor je vytvořen z nesmírného počtu kopií zkoumaného systému (v různých  $\mu$ -stavech), jejichž makrostav je charakterizován teplotou lázně obklopující zkoumaný systém  $T$  – s níž si zkoumaný systém může vyměňovat energii, objemem systému  $V$  a počtem částic systému  $N$ , tedy

$$[T, V, N] \quad .$$

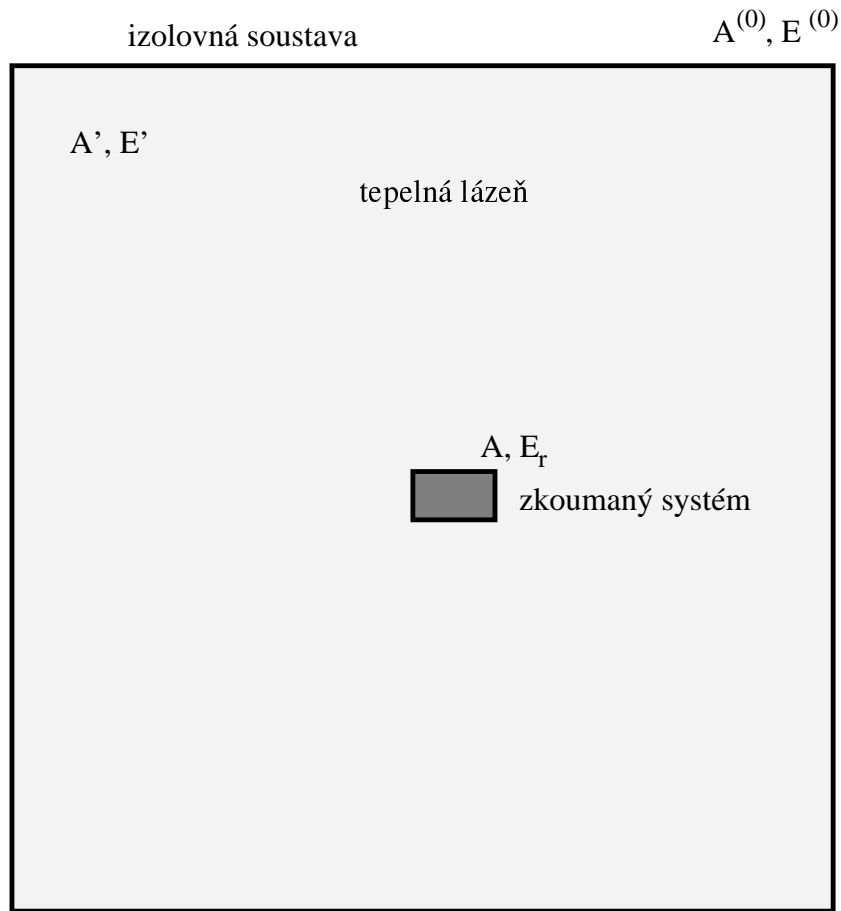
Specifikujme nyní systémy, na něž bude možno aplikovat kanonické rozdělení poněkud detailněji a zavedme zároveň značení, kterého se budeme držet při odvození kanonické rozdělovací funkce. Upozorníme, že veličiny, funkce a vztahy zavedené a odvozené v této kapitole jsou klíčové pro celý zbytek tohoto textu. Je tedy nezbytně nutné, aby dříve, než čtenář pokročí ke studiu dalších kapitol, bezezbytku pochopil látku prezentovanou v této kapitole.

### 5.1 Kanonické rozdělení

Na obrázku 5.1 je znázorněn *zkoumaný systém*  $A$ , který je v tepelném kontaktu s *tepelnou lázní*  $A'$ , jejíž tepelná kapacita je *mnohem větší* než tepelná kapacita zkoumaného systému, tedy většinou je systém  $A$  je mnohem menší než lázeň  $A'$

$$A \ll A' \quad .$$

Díky tepelnému kontaktu si systém  $A$  může vyměňovat energii s lázní  $A'$ , přičemž teplotu lázně lze během této energetické výměny považovat za konstantní, vzhledem k zanedbatelné tepelné kapacitě  $A$  vůči  $A'$ . *Celou soustavu*  $A^{(0)}$ , tedy zkoumaný systém dohromady s tepelnou lázní budeme považovat za *izolovanou*, takže energie celé soustavy  $E^{(0)} = konst$ <sup>1</sup> a můžeme na ni tedy aplikovat vlastnosti



Obrázek 5.1: Malý zkoumaný systém  $A$ , velká tepelná lázeň  $A'$  a celá izolovaná soustava  $A^{(0)}$ .

mikrokanonického rozdělení. Vztahy mezi systémem  $A$ , lázní  $A'$ , soustavou  $A^{(0)}$  a vztahy mezi jejich energiemi  $E_r, E', E^{(0)}$  lze za předpokladu, že *interakční energie mezi  $A$  a  $A'$  je zanedbatelná* napsat jako

$$\begin{aligned} A^{(0)} &= A + A' \quad , \\ E^{(0)} &= E_r + E' \quad . \end{aligned} \tag{5.1}$$

Příkladem systému  $A$  k jehož zkoumání lze použít kanonické rozdělení, může být například láhev vína ponořená v zahradním bazénu  $A'$ . Toto je příklad makroskopického systému. Zkoumaný systém může být také mikroskopický. Například vezmeme-li jeden atom v krystalové mřížce pevné látky za zkoumaný systém  $A$ , potom celý zbytek krystalu lze brát za tepelnou lázeň  $A'$ . *Kanonická rozdělovací funkce* určuje pravděpodobnost  $P(E)$  toho, že při náhodném výběru nějakého systému  $A$  z kanonického statistického souboru vybereme systém s energií  $E$ .

<sup>1</sup>Případně se bude pohybovat v intervalu  $E^{(0)} + dE$ , kde  $dE$  je malá neurčitost v určení energie daná přesností měření nebo Heisenbergovými relacemi neurčitosti. Tato jemnost není podstatná pro další pochopení textu.

### 5.1.1 Odvození kanonické rozdělovací funkce

Pro přehlednost provedeme odvození kanonické rozdělovací funkce v několika krocích:

1. Začneme tím, že vezmeme *jeden konkrétní*  $\mu$ -stav  $r$  systému  $A$ , jemuž přísluší energie  $E_r$  a spočteme pravděpodobnost  $P_r$ , že se systém  $A$  nachází v tomto  $\mu$ -stavu. Kolika způsoby lze v *izolované soustavě*  $A^{(0)}$  realizovat  $r$ -tý  $\mu$ -stav systému  $A$ ? Protože  $\mu$ -stav systému  $A$  je  $r$ , odpovídá tento počet, počtu dostupných  $\mu$ -stavů tepelné lázni  $\Omega'(E')$  s energií (viz rovnice (5.1))

$$E' = E^{(0)} - E_r \quad (5.2)$$

a tedy

$$\Omega'(E') = \Omega'(E^{(0)} - E_r) \quad (5.3)$$

Tím jsme určili počet realizací  $\mu$ -stavu  $r$  systému  $A$  v soustavě  $A^{(0)}$ . Vzhledem k tomu, že soustava  $A^{(0)}$  je izolovaná, platí zde hypotéza apriorních pravděpodobností, a tedy (viz rovnice (4.2))

$$P_r = C' \Omega'(E^{(0)} - E_r) \quad (5.4)$$

kde  $C'$  je normovací konstanta taková, že

$$\frac{1}{C'} = \sum_r P_r = 1 \quad (5.5)$$

přičemž sčítáme přes všechny možné  $\mu$ -stavy systému  $A$ .

2. Nyní využijeme skutečností, že  $A \ll A'$ ,  $E_r \ll E^{(0)}$  a rozložíme logaritmovaný<sup>2</sup> vztah pro  $P_r$  (5.4) v Taylorovu řadu kolem energie  $E^{(0)}$

$$\ln P_r = \ln C' + \ln \Omega'(E^{(0)}) - \frac{\partial \ln \Omega'(E^{(0)})}{\partial E'} E_r + \dots \quad (5.6)$$

a protože  $E_r \ll E^{(0)}$  zanedbáme další členy rozvoje. Význam derivace ve druhém členu na pravé straně je znám z článku (3.2.2) rovnice (3.40)

$$\beta \equiv \frac{1}{kT} = \left[ \frac{\partial \ln \Omega'(E^{(0)})}{\partial E'} \right]_0 \quad (5.7)$$

přičemž tato derivace je počítaná pro energii  $E^{(0)}$ ,  $k$  je Boltzmannova konstanta a  $T$  je termodynamická teplota *tepelné lázně*  $A'$ . Odlogaritmováním rovnice (5.6) tedy dostáváme

$$P_r = C' \Omega'(E^{(0)}) e^{-\beta E_r} \quad (5.8)$$

Protože  $\Omega'(E^{(0)})$  je konstantní a nezávisí na  $r$ , pro hledanou pravděpodobnost výskytu konkrétního  $\mu$ -stavu  $r$  systému  $A$  dostaneme

$$P_r = C e^{-\beta E_r} \quad (5.9)$$

<sup>2</sup>Tedy mnohem pomaleji rostoucí funkci energie než by odpovídalo původnímu vztahu (5.4).

Konstantu  $C$  lze určit z normovací podmínky (5.5)

$$\frac{1}{C} = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad , \quad (5.10)$$

kde opět sčítáme přes všechny možné  $\mu$ -stavy systému  $A$  pro všechny energie  $E_r$ . Výslednou pravděpodobnost toho, že systém  $A$  nalezneme v jednom  $\mu$ -stavu  $r$  lze tedy napsat jako

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad . \quad (5.11)$$

3. Nás však spíše než pravděpodobnost výskytu jednoho konkrétního  $\mu$ -stavu s energií  $E_r$  zajímá pravděpodobnost  $P(E)$ , že nalezneme systém  $A$  v libovolném  $\mu$ -stavu s energií  $E = E_r$ . Označíme-li počet  $\mu$ -stavů, kdy má systém  $A$  energii  $E$  jako  $\Omega(E)$ , zjevně platí

$$P(E) = \sum_{r=1}^{\Omega(E)} P_r = \Omega(E) P_r = C \Omega(E) e^{-\beta E} = \frac{\Omega(E) e^{-\beta E}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad , \quad (5.12)$$

kde sčítáme pravděpodobnosti jednotlivých  $\mu$ -stavů systému  $A$  s energií  $E_r$ , přičemž díky principu apriorních pravděpodobností lze tuto sumaci nahradit násobením počtem dostupných  $\mu$ -stavů systému  $A$  s energií  $E = E_r$ .

Tím jsme odvodili *kanonické rozdělení*

$$P(E) = \frac{\Omega(E) e^{-\beta E}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad , \quad (5.13)$$

které hraje ve statistické fyzice zcela zásadní roli.

Výraz  $e^{-\beta E}$  se nazývá *Boltzmannův faktor* a suma přes všechny možné  $\mu$ -stavy systému  $A$  ve jmenovateli kanonického rozdělení

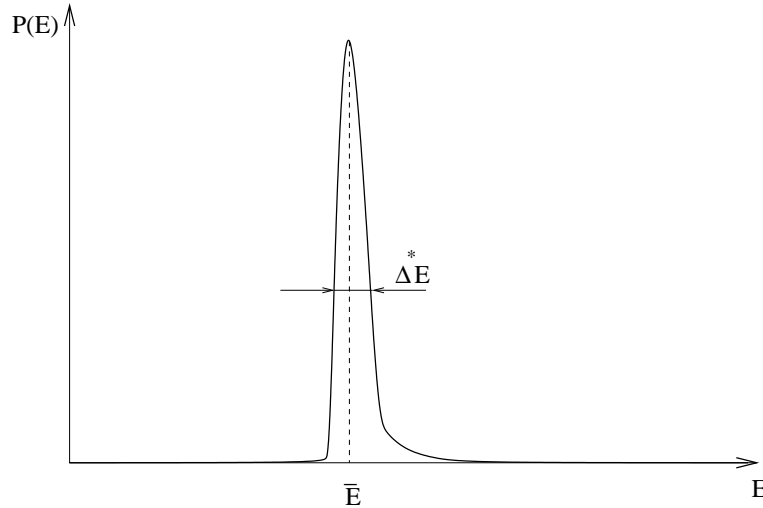
$$Z \equiv \sum_r e^{-\beta E_r} \quad , \quad (5.14)$$

kterou budeme značit písmenem  $Z$  se nazývá *kanonická partiční funkce*<sup>3</sup>. Partiční funkci můžeme alternativně zapsat známe-li stupeň degenerace jednotlivých energetických hladin systému  $\Omega(E_j)$  (tedy počet různých  $\mu$ -stavů odpovídajících jednotlivým energetickým hladinám) pomocí součtu přes všechny energetické hladiny systému  $j$  jako

$$Z = \sum_j \Omega(E_j) e^{-\beta E_j} \quad . \quad (5.15)$$

V dalším textu se budeme věnovat výpočtu partiční funkce pro řadu konkrétních systémů, protože jak uvidíme, právě znalost partiční funkce je klíčem k výpočtu středních hodnot makroskopických veličin a tedy termodynamických charakteristik systémů.

<sup>3</sup>Označení  $Z$  vyplývá z německého termínu 'Zustandsumme' pro partiční funkci. V češtině se někdy také používá termín 'stavová suma'.



Obrázek 5.2: Tvar kanonické rozdělovací funkce. Střední hodnota energie systému  $\bar{E}$  je odpovídá maximu rozdělovací funkce, šířka maxima je dána standardní odchylkou  $\Delta^*E$ .

### 5.1.2 Tvar kanonického rozdělení

Zkoumejme nyní tvar kanonické rozdělovací funkce pro systém mnoha neinteragujících částic. V článku 3.2.1 jsme ukázali, že  $\Omega(E)$  takových systémů je extrémně rychle rostoucí funkcí energie a platí pro ni úměra

$$\Omega(E) \propto E^{\frac{3N}{2}} \quad (5.16)$$

Na druhou stranu exponenciála  $e^{-\beta E}$  v čitateli kanonické rozdělovací funkce je velmi rychle klesající funkce energie. Partiční funkcí ve jmenovateli kanonické rozdělovací funkce se zde zabývat nemusíme, protože se jedná pouze o číselný faktor. Jaký má tedy tvar funkce typu

$$\Omega(E) e^{-\beta E} \simeq E^{\frac{3N}{2}} e^{-\beta E} \quad (5.17)$$

kteřá je součinem extrémně rychle rostoucí a rychle klesající funkce, přičemž funkce  $\Omega(E)$  roste tím rychleji, čím je větší  $N$ , tedy počet částic systému  $A$ ? Je zřejmé, že taková funkce má jasné maximum, které je tím ostřejší (užší), čím rychleji roste funkce  $\Omega(E)$ , tedy čím více částic obsahuje zkoumaný systém  $A$  (viz obrázek 5.2).

## 5.2 Střední hodnoty makroskopických veličin

Vyjádřeme nyní střední hodnoty některých makroskopických veličin v kanonickém souboru. Již víme, že střední hodnotu nějaké veličiny  $X$  lze ze znalosti rozdělovací funkce určit pomocí rovnice (1.27)

$$\bar{X} = \sum_r X(E_r) P(E_r) = \frac{\sum_r X(E_r) e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = \frac{1}{Z} \sum_r X(E_r) e^{-\beta E_r} \quad (5.18)$$

kde veličinu  $X$  musíme vyjádřit jako funkci energie  $X = X(E_r)$ . V sumě sčítáme přes všechny možné  $\mu$ -stavy systému.

### 5.2.1 Střední energie

Dosazením do rovnice (5.18) a snadnými matematickými úpravami dostaneme jeden z klíčových vztahů statistické fyziky, vztah pro střední hodnotu energie v kanonickém souboru

$$\overline{E} = \frac{\sum_r E_r e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = \frac{1}{Z} \sum_r E_r e^{-\beta E_r} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} . \quad (5.19)$$

Střední hodnota energie je tedy rovna záporně vzaté derivaci přirozeného logaritmu partiční funkce podle  $\beta$ . Střední hodnota energie systému  $\overline{E}$  je samozřejmě rovna z termodynamiky známé vnitřní energii systému  $U$ .

### 5.2.2 Střední kvadratická odchylka energie

Střední kvadratická odchylka energie je dána vztahem (1.33)

$$\overline{\Delta E^2} = \overline{E^2} - \overline{E}^2 . \quad (5.20)$$

Nejprve spočteme  $\overline{E^2}$

$$\overline{E^2} = \frac{\sum_r E_r^2 e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = \frac{1}{Z} \sum_r E_r^2 e^{-\beta E_r} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} . \quad (5.21)$$

Jak se lze snadno přesvědčit aplikací pravidla o derivování součinu funkcí na člen

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)$$

v následující rovnici, lze tento výsledek přepsat jako

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) + \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} + \overline{E}^2 . \quad (5.22)$$

Dosazením tohoto vztahu do (5.20) určíme hledanou střední hodnotu

$$\overline{\Delta E^2} = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} . \quad (5.23)$$

Protože  $\overline{\Delta E^2} \geq 0$  dostáváme důležitý důsledek. Dosadíme za  $\beta = 1/kT$  do rovnice (5.23) a diferencováním jmenovatele parciální derivace dostaneme

$$\overline{\Delta E^2} = -\frac{\partial \overline{E}}{\partial \frac{1}{kT}} = k T^2 \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} \geq 0 \quad \implies \quad \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} \geq 0 . \quad (5.24)$$

Vidíme, že střední hodnota energie systému je *neklesající* funkcí teploty.

### Relativní velikost fluktuací energie

Energie systému v kanonickém souboru se samozřejmě neustále s časem mění díky tepelné výměně mezi systémem a tepelnou lázní. Energie systému tedy fluktuuje podobně jako je znázorněno na obrázku 1.1 pro tlak systému. Jak odhadnout charakteristickou velikost těchto fluktuací, a tedy v podstatě šířku kanonické rozdělovací funkce? Víme, že střední kvadratická odchylka energie je dána vztahem

$$\overline{\Delta E^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} . \quad (5.25)$$

Tato rovnice lze upravit

$$\overline{\Delta E^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = kT^2 C_V , \quad (5.26)$$

kde teplotu jsme vyjádřili jako funkci  $\beta$ , tedy

$$T = \frac{1}{k\beta} , \quad \text{tedy} \quad \frac{\partial T}{\partial \beta} = -\frac{1}{k\beta^2} = -kT^2 \quad (5.27)$$

a  $C_V = \partial \bar{E} / \partial T$  je tepelná kapacita systému při konstantním objemu. Nyní nás zajímá *relativní velikost fluktuací* energie v systému, tedy poměr

$$\frac{\Delta^* E}{\bar{E}} = \frac{\sqrt{\overline{\Delta E^2}}}{\bar{E}} = \frac{T \sqrt{k C_V}}{\bar{E}} . \quad (5.28)$$

Protože  $T$  je intenzivní veličina a  $C_V, \bar{E}$  jsou extenzivní veličiny, takže jejich hodnota je úměrná počtu částic  $N$ , lze psát

$$\frac{\Delta^* E}{\bar{E}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} . \quad (5.29)$$

Docházíme ke stejnému závěru, avšak lépe kvantifikovanému jako v článku 5.1.2. Relativní velikost fluktuací energie v kanonickém souboru je *nepřímo úměrná odmocnině z počtu částic tvořících zkoumaný systém*. Pro makroskopické systémy s látkovým množstvím  $\simeq 1$  mol je  $N \simeq 10^{24}$ , a tedy relativní změna jejich energie díky fluktuacím je řádu  $1/\sqrt{N} \simeq 10^{-12}$ .

### 5.2.3 Střední hodnota zobecněné síly – tlak

Z termodynamiky víme, že vnitřní energie systému je funkcí teploty a vnějších parametrů systému, které jsou reprezentovány odpovídajícími zobecněnými souřadnicemi, tedy například objemem  $U = U(T, V)$  (systém s jedním vnějším parametrem), nebo obecněji  $U = U(T, a_1, a_2, \dots, a_K)$ , pro systém charakterizovaný  $K$  vnějšími parametry. Vezměme nyní nějaký vnější parametr systému a kvazistaticky jej změníme z hodnoty  $a_i$  na  $a_i + da_i$ , přičemž při tomto ději zabráníme systému v tepelné výměně energie s okolím. Energie systému ve stavu  $r$  se díky tomuto ději změní o hodnotu

$$dE_r = \frac{\partial E_r}{\partial a_i} da_i . \quad (5.30)$$

Protože systém je během děje izolovaný, je tato změna energie podle I. termodynamického zákona rovna záporně vzaté práci, kterou systém vykoná

$$dW_r = -\delta E_r = -\frac{\partial E_r}{\partial a_i} da_i \quad . \quad (5.31)$$

Pro střední hodnotu práce vykonané systémy v kanonickém souboru lze psát

$$\overline{dW} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} \left( -\frac{\partial E_r}{\partial a_i} da_i \right)}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \quad . \quad (5.32)$$

Výraz v čitateli tohoto vztahu lze upravit jako

$$\sum_r e^{-\beta E_r} \left( -\frac{\partial E_r}{\partial a_i} \right) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial a_i} \sum_r e^{-\beta E_r} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial Z}{\partial a_i} \quad , \quad (5.33)$$

což po dosazení zpět do rovnice (5.32) dává

$$\overline{dW} = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial a_i} da_i = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial a_i} da_i \quad . \quad (5.34)$$

Vzhledem k tomu, že makroskopická práce vykonaná systémem při změně  $i$ -tého vnějšího parametru systému je dána z termodynamiky dobře známým vztahem

$$dW = \overline{A}_i da_i \quad , \quad (5.35)$$

kde  $\overline{A}_i$  je střední hodnota zobecněné síly příslušné vnějšímu parametru  $a_i$ , dostáváme důležitý vztah

$$\overline{A}_i = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial a_i} \quad . \quad (5.36)$$

Konkrétně pro střední hodnotu tlaku platí

$$\overline{p} = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \quad , \quad (5.37)$$

kde za zobecněnou souřadnici jsme dosadili objem  $V$ . Tento vztah je velmi důležitý, protože umožňuje ze znalosti kanonické partiční funkce dostat termickou stavovou rovnici systému.

### 5.3 Partiční funkce a termodynamické veličiny

Znalost partiční funkce kanonického souboru umožňuje snadno spočítat veškeré termodynamické veličiny popisující stav systému. Partiční funkce systému závisí na  $\beta$  a vnějším parametru systému<sup>4</sup>  $a$ , protože  $E_r = E_r(a)$ . Pro partiční funkci tedy platí

$$Z = Z(\beta, a) \quad . \quad (5.38)$$

---

<sup>4</sup>Pro přehlednost v tomto článku uvažujeme systém jehož energie je charakterizována pouze jedním vnějším  $a$  parametrem. Zobecnění pro více vnějších parametrů je triviální.



## Teplo

Napišme nyní úplný diferenciál logaritmu partiční funkce a vyjádřeme jej pomocí  $dW$  a  $\bar{E}$  využitím vztahů (5.34) a (5.19)

$$d(\ln Z) = \frac{\partial \ln Z}{\partial a} da + \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta = \beta dW - \bar{E} d\beta \quad . \quad (5.39)$$

Druhý člen lze přepsat pomocí pravidla pro derivování součinu jako

$$-E d\beta = -d(\beta\bar{E}) + \beta d\bar{E} \quad , \quad (5.40)$$

takže po dosazení do rovnice (5.39) dostaneme

$$d(\ln Z) = \beta dW - d(\beta\bar{E}) + \beta d\bar{E} \quad , \quad (5.41)$$

tedy

$$d(\ln Z + \beta\bar{E}) = \beta(dW + d\bar{E}) = \beta dQ \quad , \quad (5.42)$$

kde součet změny vnitřní energie a práce vykonané systémem je podle I. termodynamického zákona roven teple  $dQ$ , které systémem přijal.

## Entropie

Ze znalosti tepla, které si systémem vyměnil s okolím, lze okamžitě vyjádřit změnu entropie systému

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad . \quad (5.43)$$

S využitím (5.42) je tedy entropie systému

$$S = k(\ln Z + \beta\bar{E}) \quad . \quad (5.44)$$

## Volná energie

Protože

$$TS = kT \ln Z + \bar{E} \quad (5.45)$$

a volná energie je definována jako  $F = U - TS$  dostáváme další klíčový vztah statistické fyziky, výraz pro *volnou energii systému*

$$F = -kT \ln Z \quad . \quad (5.46)$$

Ze znalosti volné energie systému lze nyní pomocí vztahů známých z termodynamiky

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad , \quad S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad , \quad (5.47)$$

určit *termickou stavovou rovnici, entropii* systému případně jeho střední, nebo-li *vnitřní energii*

$$U = F + TS \quad . \quad (5.48)$$

Skutečně tedy vidíme, že partiční funkce je klíčem k určení makroskopických charakteristik systému.

### 5.3.1 Partiční funkce a její vlastnosti

Nyní víme, že partiční funkce kanonického rozdělení  $Z$  hraje ve statistické fyzice zcela zásadní roli. Její znalost umožňuje snadno určit veškeré makroskopické termodynamické parametry systému jako střední energii, tlak, entropii, volnou energii, termickou stavovou rovnici a podobně. Na druhou stranu výpočet partičních funkcí reálných systémů, zejména v případech kdy nelze zanedbat vzájemnou interakci mezi částicemi systému, není snadnou úlohou. Shrňme tedy vlastnosti partiční funkce a podrobněji diskutujme způsob jejího výpočtu pro kvantové systémy, klasické systémy a systémy se slabou vzájemnou interakcí.

#### Partiční funkce kvantových systémů

Definice partiční funkce kanonického rozdělení pro kvantové systémy s diskrétními energetickými hladinami je

$$Z \equiv \sum_r e^{-\beta E_r} \quad , \quad (5.49)$$

kde sčítáme přes všechny dostupné  $\mu$ -stavy zkoumaného systému, tedy přes všechny  $\mu$ -stavy příslušící všem energetickým hladinám systému. Abychom skutečně dokonale pochopili způsob výpočtu partiční funkce, přepišme tento vztah následovně. Každá energetická hladina zkoumaného systému  $E_s$  může být  $\Omega(E_s)$  krát degenerována, tedy může obsahovat  $\Omega(E_s)$  různých mikrostavů se stejnou energií. S využitím  $\Omega(E_s)$  lze rovnici (5.49) přepsat pomocí sumy přes všechny energetické hladiny systému

$$Z = \sum_s \Omega(E_s) e^{-\beta E_s} \quad . \quad (5.50)$$

#### Partiční funkce klasických systémů

V případě klasických systémů, u kterých považujeme energetické spektrum za spojitě nebo kvazispojitě, závisí energie na fázových proměnných  $E(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$  a fázový prostor je rozdělen na elementární buňky s objemem  $h^f = h^{3N}$ . Máme-li objemový element fázového prostoru  $(dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f)$  centrováný v bodě  $q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f$  jemuž přísluší energie  $E(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ , lze energii v tomto elementárním objemu považovat přibližně za konstantní a odpovídající počet  $\mu$ -stavů s danou energií v daném elementárním objemu je tedy  $(dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f)/h^f$ . Partiční funkci v klasické aproximaci dostaneme integrací Boltzmannova faktoru přes všechny objemové elementy fázového prostoru ( $\equiv$  přes všechny  $\mu$ -stavy), v nichž se systém může nacházet<sup>5</sup>, takže

$$Z = \frac{1}{h^f} \underbrace{\int \int \cdots \int}_{\text{přes objem nádoby}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)} dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f \quad . \quad (5.51)$$

**Partiční funkce slabě interagujících systémů**

Uvažujme partiční funkci systému  $A^{(0)}$ , který se skládá ze dvou podsystemů  $A$  s energií  $E_r$  a  $A'$  s energií  $E_s$ , které spolu velmi slabě interagují. Lze psát

$$A^{(0)} = A + A' \quad , \quad (5.52)$$

$$E_{r,s}^{(0)} = E_r + E_s \quad , \quad (5.53)$$

kde druhý vztah platí díky tomu, že systémy spolu interagují velmi slabě a jejich interakční energie je zanedbatelná. Pro partiční funkci obou systémů platí

$$Z^{(0)} = \sum_{r,s} e^{-\beta(E_r+E_s)} = \sum_{r,s} e^{-\beta E_r} e^{-\beta E_s} = \left( \sum_r e^{-\beta E_r} \right) \left( \sum_s e^{-\beta E_s} \right) = Z \cdot Z' \quad . \quad (5.54)$$

Vidíme, že partiční funkce systému složeného ze dvou, velmi slabě interagujících systémů je rovna součinu partičních funkcí obou systémů. Protože dále platí

$$\ln Z^{(0)} = \ln Z + \ln Z' \quad , \quad (5.55)$$

lze vzhledem ke vztahu (5.19) psát pro střední energii systémů vztah

$$\overline{E^{(0)}} = \overline{E} + \overline{E'} \quad . \quad (5.56)$$

Entropie systému  $A^{(0)}$  je

$$\begin{aligned} S^{(0)} &= k(\ln Z^{(0)} + \beta \overline{E^{(0)}}) = k[\ln(Z \cdot Z') + \beta(\overline{E} + \overline{E'})] = k[(\ln Z + \beta \overline{E}) + (\ln Z' + \beta \overline{E'})] = \\ &= S + S' \quad . \end{aligned} \quad (5.57)$$

Dostali jsme další důležitý výsledek. *Partiční funkce velmi slabě interagujících systémů jsou multiplikatívní, kdežto střední energie a entropie systémů jsou samozřejmě aditivní.*

---

<sup>5</sup>V konfiguračním podprostoru fázového prostoru se typicky jedná o část prostoru vymezenou vnitřkem nádoby v níž se systém (např. plyn) nachází.



# Kapitola 6

## Aplikace kanonického rozdělení

V této kapitole aplikujeme kanonické rozdělení na několik konkrétních kvantových i klasických systémů. Začneme příkladem *kvantového systému – paramagnetikem*, kdy pomocí kanonického rozdělení odvodíme závislost jeho magnetizace na vnějším magnetickém poli a teplotě. Dále se budeme zabývat *klasickými systémy*. Pro *ideální jednoatomový plyn* odvodíme klasickou jednočásticovou partiční funkci a z ní potom jeho termodynamické charakteristiky, termickou stavovou rovnici a budeme diskutovat tzv. *Gibbsův paradox*, který nás přivede k modifikaci klasické partiční funkce ideálního plynu, tak abychom z ní dostali správný vztah pro entropii systému. Pro klasické systémy odvodíme velmi obecný, byť z hlediska historie fyziky poněkud kontroverzní, *ekvipartiční teorém*, jehož použití budeme ilustrovat na několika příkladech.

### 6.1 Paramagnetismus

Mějme vzorek paramagnetické látky, obsahující  $N$  magnetických atomů, ve vnějším magnetickém poli s magnetickou indukcí  $B$ . Předpokládejme, že každý atom má spin  $1/2$ , vlastní magnetický moment  $\mu$  a co je velmi důležité: vzájemná interakce atomů paramagnetika v důsledku jejich vlastního magnetického momentu je *zanedbatelná*. Z kvantové mechaniky je známo, že magnetické momenty atomů se spinem  $1/2$  mohou být ve vnějším magnetickém poli orientovány pouze dvěma směry, buď *paralelně* nebo *antiparalelně* vůči  $B$ . Dále předpokládejme, že celý vzorek má teplotu  $T$ . Vzhledem k existenci tepelných kmitů krystalové mřížky vzorku se orientace magnetických momentů jednotlivých atomů velmi rychle mění. Vezměme nyní jediný atom vzorku a spočtěme *střední hodnotu jeho magnetického momentu*  $\bar{\mu}$ . Zbylé atomy vzorku budeme nyní považovat za tepelnou lázeň a zkoumaným systémem tedy bude jediný vybraný atom. Na takovýto systém můžeme aplikovat kanonické rozdělení.

### 6.1.1 Curieho zákon

Zkoumaný atom může mít jen dvě orientace svého vnitřního magnetického momentu  $\mu$  vůči vnějšímu poli (orientovanému v kladném směru osy  $z$ ), a tedy jsou mu dostupné jen dva  $\mu$ -stavy. Jejich energie a pravděpodobnost výskytu, určená kanonickým rozdělením, je:

#### 1. Paralelní orientace

$$\mu = [0, 0, \mu] \uparrow \uparrow \mathbf{B} = [0, 0, B] \Rightarrow \epsilon_m^+ = -\mu B \Rightarrow P^+ = C e^{-\beta \epsilon_m^+} = C e^{\beta \mu B} \quad . \quad (6.1)$$

#### 2. Antiparalelní orientace

$$\mu = [0, 0, -\mu] \downarrow \uparrow \mathbf{B} = [0, 0, B] \Rightarrow \epsilon_m^- = \mu B \Rightarrow P^- = C e^{-\beta \epsilon_m^-} = C e^{-\beta \mu B} \quad . \quad (6.2)$$

První stav je samozřejmě pravděpodobnější, protože jde o nižší energetický stav. Jaká je ale střední hodnota  $\bar{\mu}$ ? Tu získáme dosazením do vztahu (5.18), přičemž sčítáme přes oba atomu dostupné  $\mu$ -stavy

$$\bar{\mu} = \frac{\sum_{r=1}^2 \mu(E_r) e^{-\beta \epsilon_r}}{\sum_{r=1}^2 e^{-\beta \epsilon_r}} = \frac{\mu e^{\beta \mu B} - \mu e^{-\beta \mu B}}{e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}} = \mu \frac{e^{\beta \mu B} - e^{-\beta \mu B}}{e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}} = \mu \tanh y \quad , \quad (6.3)$$

kde

$$y \equiv \beta \mu B = \frac{\mu B}{kT} \quad . \quad (6.4)$$

Podívejme se nyní na typické hodnoty  $y$ . Magnetické momenty atomů jsou  $\mu \sim \mu_B \approx 10^{-23}$  J/T, kde  $\mu_B$  je *Bohrův magneton*, typické hodnoty magnetické indukce běžných polí jsou maximálně v řádu jednotek Tesla, Boltzmannova konstanta je  $k \simeq 10^{-23}$  J/K a teplota je v řádu stovek Kelvinů. Pro typické hodnoty  $y$  tedy platí  $y \ll 1$  a vztah (6.3) lze rozvinout v Taylorovu řadu kolem 0. Platí

$$e^y \simeq 1 + y + \dots \quad (6.5)$$

$$e^{-y} \simeq 1 - y - \dots \quad , \quad (6.6)$$

a tedy

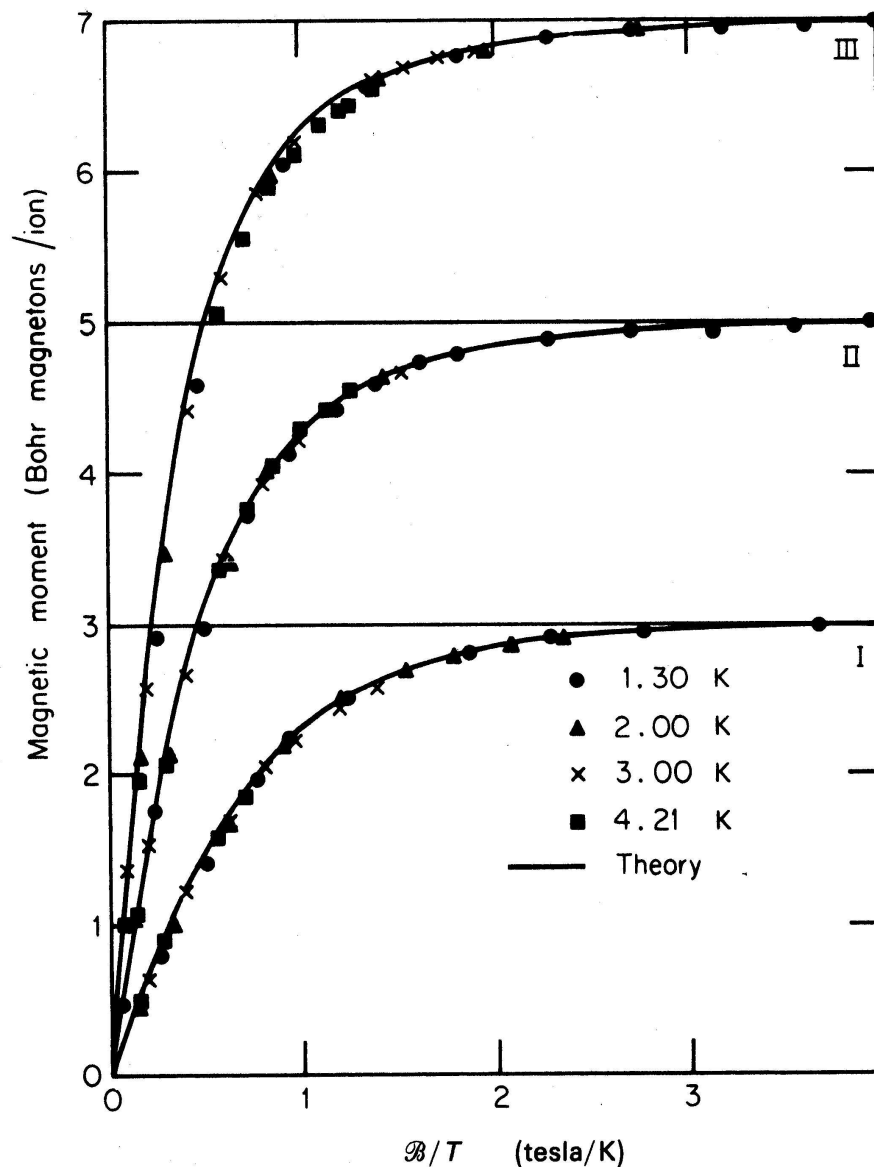
$$\tanh y \simeq \frac{1 + y + \dots - (1 - y - \dots)}{2} = y \quad . \quad (6.7)$$

Magnetizace vzorku je rovna

$$\bar{M} = N \bar{\mu} = N \mu y = N \frac{\mu^2 B}{kT} = \chi B \quad , \quad (6.8)$$

kde

$$\chi = \frac{N_0 \mu^2}{kT} \quad (6.9)$$



Obrázek 6.1: Srovnání teoretické závislosti a experimentálních hodnot magnetizace několika paramagnetických solí na vnějším magnetickém poli. (Zdroj: [2].)

je *magnetická susceptibilita* látky a  $N_0$  je počet atomů paramagnetické látky na jednotku objemu. Dostali jsme tak *Curieho zákon*, který říká, že *magnetická susceptibilita paramagnetik je nepřímo úměrná jejich teplotě*, tedy

$$\chi \propto T^{-1} \quad (6.10)$$

Tento zákon platí pro většinu paramagnetických látek.

Na druhou stranu, pro velmi vysoká magnetická pole, nebo velmi nízké teploty může být  $y \gg 1$ . Pak  $e^y \gg e^{-y}$ , pak  $\tanh y = 1$  a  $\bar{\mu} = \mu$ . Celková magnetizace vzorku tedy odpovídá situaci, kdy jsou všechny magnetické momenty atomů srovnány do směru vnějšího pole a magnetizace vzorku je

maximální, nezávislá na velikosti vnějšího pole  $B$ , rovna

$$\overline{M} = N_0\mu \quad . \quad (6.11)$$

Tím jsme pomocí kanonického rozdělení odvodili vztah pro magnetizaci paramagnetik v závislosti na vnějším poli a teplotě. Přesto, že jsme výsledné vztahy odvodili pro nejjednodušší, speciální případ atomů se spinem  $1/2$ , které mají jen dvě dovolené orientace vlastního magnetického momentu vůči vnějšímu poli, pro atomy s vyšším spinovým číslem bychom až na nepatrné modifikace v důsledku nutnosti započítat více dovolených orientací  $\mu$  vůči  $B$  obdrželi podobné vztahy a stejnou teplotní závislost magnetické susceptibility, tedy Curieho zákon.

### 6.1.2 Srovnání s experimentálními daty

Na obrázku 6.1 jsou porovnány teoretické průběhy magnetizace s naměřenými hodnotami pro několik různých paramagnetických solí. Kdybychom velmi jednoduše rozšířili naši teorii paramagnetismu z analyzovaného elementárního případu, kdy spin atomů je roven  $1/2$ , na komplikovanější atomy, pro něž je dovolený počet orientací magnetických momentů atomů vůči vnějšímu poli větší, dostali bychom průběhy znázorněné na obrázku 6.1, které velmi přesně odpovídají naměřeným hodnotám. Tato pozoruhodná shoda s experimentem poukazuje zejména na to, že původní předpoklad o tom, že magnetická interakce mezi jednotlivými magnetickými momenty atomů paramagnetik je zanedbatelná, je správný.

## 6.2 Ideální plyn

Nyní aplikujeme kanonické rozdělení na ideální plyn, přičemž budeme používat *metody klasické statistické fyziky*, tedy koncept fázového prostoru. Platnost tohoto přiblížení budeme v tomto textu ještě jednou detailně diskutovat v 8. kapitole. Nejprve odvodíme *jednočásticovou partiční funkci jednoatomového ideálního plynu* a ukážeme, jak lze ze znalosti partiční funkce ideálního plynu snadno přejít k jeho termodynamickým vlastnostem, případně k termické stavové rovnici. Dále budeme diskutovat *Gibbsův paradox* v jehož důsledku modifikujeme klasickou partiční funkci ideálního plynu, tak abychom z ní dostali správný vztah pro entropii systému.

### 6.2.1 Partiční funkce jednoatomového ideálního plynu

Mějme nádobu objemu  $V$  níž je uzavřeno  $N$  molekul jednoatomového ideálního plynu každá o hmotnosti  $m$ . Celková energie plynu v nádobě je dána součtem translačních energií všech jeho molekul,



tedy

$$E = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_{3N}^2) \quad , \quad (6.12)$$

kde  $p_i$  jsou složky hybností jednotlivých molekul. Klasickou partiční funkci tohoto systému dostaneme využitím vztahu (5.51)

$$Z' = \frac{1}{h^{3N}} \int \int \dots \int e^{-\frac{\beta}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2} dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N} \quad , \quad (6.13)$$

přičemž v konfiguračním prostoru integrujeme přes objem nádoby  $V$  a v impulzovém prostoru od  $-\infty$  do  $\infty$ . Vzhledem k tomu, že v integrandu se vyskytují pouze hybnosti, lze tento integrál rozdělit na součin dvou integrálů v konfiguračním a impulzovém podprostoru fázového prostoru. Integrál v konfiguračním prostoru je

$$\begin{aligned} I_q &= \int \int \dots \int dq_1 \dots dq_{3N} = \int_V \int_V \dots \int_V d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \dots d^3 \mathbf{r}_N = \\ &= \int_V d^3 \mathbf{r}_1 \int_V d^3 \mathbf{r}_2 \dots \int_V d^3 \mathbf{r}_N = V^N \quad , \end{aligned} \quad (6.14)$$

kde  $\mathbf{r}_1$  jsou polohové vektory jednotlivých molekul. Tento integrál se tedy redukuje na součin  $N$  objemových integrálů přes objem nádoby z nichž hodnota každého je rovna objemu nádoby.

Integrál v impulzovém prostoru lze, díky tomu, že se složky hybnosti molekul vyskytují pouze jako součet kvadrátů v exponentu Boltzmannova faktoru, zapsat jako

$$\begin{aligned} I_p &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_1^2} dp_1 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_2^2} dp_2 \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p_{3N}^2} dp_{3N} = \\ &= \left[ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp \right]^{3N} \quad , \end{aligned} \quad (6.15)$$

přičemž

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} dp = \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad , \quad (6.16)$$

kde při výpočtu tohoto integrálu jsme použili substituci

$$x = \sqrt{\frac{\beta}{2m}} p \quad (6.17)$$

a skutečnost, že integrál  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$ .

Pro klasickou partiční funkci ideálního plynu dostáváme

$$Z' = \frac{1}{h^{3N}} I_q I_p = \frac{V^N}{h^{3N}} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} = \left[ V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^N = z_1^N, \quad (6.18)$$

kde

$$z_1 = V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (6.19)$$

je tzv. *jednočástečková partiční funkce ideálního plynu*, tedy partiční funkce pro jednu molekulu ideálního plynu. Logaritmus partiční funkce je

$$\ln Z' = N \ln \zeta = N \left[ \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right) \right]. \quad (6.20)$$

Poznamenejme na závěr, že vztahy (6.18) a (6.20) je nutno ještě opravit s ohledem na nerozlišitelnost částic plynu, a že po této korekci platí pouze tzv. *klasické ideální plyny*, které budou diskutovány později v 8. kapitole.

## 6.2.2 Termodynamika ideálního plynu

Z logaritmu partiční funkce lze s využitím vztahů (5.19), (5.37) a (5.44) odvozených v minulé kapitole snadno určit střední energii, stavovou rovnici a entropii ideálního plynu.

### Střední energie

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z'}{\partial \beta} = N \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} N k T, \quad (6.21)$$

a tedy na jednu molekulu připadá střední energie  $\bar{\epsilon} = 3/2 kT$ .

### Stavová rovnice

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z'}{\partial V} = \frac{1}{\beta} N \frac{1}{V} = \frac{N k T}{V} = \frac{n R T}{V}, \quad (6.22)$$

kde  $n$  je látkové množství a  $R$  je molární plynová konstanta, tedy  $pV = nRT$ .

### Entropie

$$\begin{aligned} S &= k(\ln Z' + \beta \bar{E}) = N k \left[ \ln V - \frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right) + \beta \frac{3}{2} k T \right] = \\ &= n R \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi k m}{h^2} \right) + \frac{3}{2} \right], \end{aligned} \quad (6.23)$$



Obrázek 6.2: Nádoba s plynem rozdělená přepážkou na dvě stejné části. Entropie plynu v levé části je  $S'$  entropie plynu v pravé části je  $S''$ .

tedy

$$S = nR \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right] , \quad (6.24)$$

kde

$$\sigma = \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi k m}{h^2} \right) + \frac{3}{2} . \quad (6.25)$$

### 6.2.3 Gibbsův paradox

Podíváme-li se podrobněji na vztah pro entropii ideálního plynu (6.24), lze si okamžitě všimnout dvou problémů.

První problém s použitím tohoto vztahu nastává pro velmi nízké teploty. Platí

$$T \rightarrow 0 \quad \Longrightarrow \quad S \rightarrow -\infty , \quad (6.26)$$

což je samozřejmě v rozporu se III. termodynamickým zákonem, podle něhož pro

$$T \rightarrow 0 \quad \Longrightarrow \quad S \rightarrow 0 . \quad (6.27)$$

Vysvětlení toho rozporu je jednoduché. Partiční funkci jsme odvodili v klasickém přiblížení, které platí pouze pro  $\Delta E \ll kT$ , kde  $\Delta E$  je vzdálenost energetických hladin systému. Tento předpoklad však přestává platit pro velmi nízké teploty a čímž také přirozeně selhává klasické přiblížení. Nemůžeme tedy očekávat, že klasicky odvozený vztah pro entropii bude platit za nízkých teplot, leda bychom odvození entropie ideálního plynu provedli kvantově.

Druhý problém v odvozeném vztahu pro entropii ideálního plynu plyne z toho, že entropie je *extenzivní veličina*. Termodynamické veličiny dělíme na *extenzivní* a *intenzivní*. Pro extenzivní veličiny platí, že změníme-li velikost systému  $\alpha$  krát, extenzivní veličiny popisující systém se změní také  $\alpha$  krát, kdežto intenzivní veličiny zůstávají stejné. Typickými příklady extenzivních veličin jsou

například vnitřní energie a objem, kdežto typickými intenzivními veličinami jsou například tlak a teplota. Entropie je extenzivní veličina, a tedy a změníme-li velikost systému například  $2\times$ , entropie systému se musí zdvojnásobit. Mějme tedy  $n$  molů ideálního plynu uzavřeného v nádobě objemu  $V$  s teplotou  $T$ . Entropie plynu je dle (6.24)

$$S = nR \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right] . \quad (6.28)$$

Nyní zdvojnásobme velikost tohoto systému, například připojením nového, ale identického systému k původnímu systému. Pro entropii  $S'$  nového zvětšeného systému musí podle pravidla počítání s extenzivními veličinami platit

$$S' = 2S . \quad (6.29)$$

Je tomu skutečně tak? Nový zvětšený systém má stejnou teplotu, ale dvojnásobný objem a počet částic než původní systém. Dosazením do vztahu pro entropii dostaneme

$$S'' = 2nR \left[ \ln 2V + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right] \quad (6.30)$$

a tedy

$$S'' - 2S = 2nR \ln 2 \neq 0 . \quad (6.31)$$

Vidíme, že entropie systému s dvojnásobnou velikostí je větší než dvojnásobek entropie původního systému. Tento paradox byl objeven a diskutován Gibbsem a nazývá se *Gibbsův paradox*. Kde se bere tato dodatečná entropie?

Diskutujme nyní podrobněji, co vlastně znamená zdvojnásobení velikosti původního systému. Vezměme tedy dva identické systémy a oddělme je přepážkou (viz obr. 6.2). Odstraníme-li nyní tuto přepážku celková entropie systému, tedy entropie prvního plus entropie druhého systému, před i po odstranění přepážky musí zůstat stejná. Pro jiné extenzivní veličiny, například pro vnitřní energii to samozřejmě platí. Podle vztahu (6.31) tomu však pro entropii tak není.

Vezměme si nyní dva systémy stejného objemu a teploty se stejným počtem částic oddělené přepážkou, přičemž částice v obou systémech jsou nějakým způsobem *rozlišitelné* (například molekuly různých plynů, různobarevné kuličky). Odstraníme-li přepážku v tomto případě, molekuly různých druhů se začnou mísit. To je však evidentně nevratný proces spojený s nárůstem entropie. Tento nárůst entropie lze snadno spočítat. Počet dostupných  $\mu$ -stavů systému závisí na objemu systému jako  $\Omega \propto V^N$ . Objem dostupný molekulám prvního druhu se po vytažení přepážky zdvojnásobí, stejně jako objem dostupný částicím druhého druhu. Využijeme-li definiční vztah pro entropii izolovaného systému  $S = k \ln \Omega$ , pro rozdíl entropií po a před vytažením přepážky platí

$$\Delta S = k(\ln \Omega' - \ln \Omega) = k [\ln (2V)^{2N} - 2 \ln V^N] = 2kN \ln 2 = 2nR \ln 2 , \quad (6.32)$$

kde  $\Omega'$  je počet dostupných  $\mu$ -stavů celého systému bez přepážky a  $\Omega$  se týká subsystémů  $S$  a  $S'$ . Výše uvedený vztah dává rozdíl entropií stejný, jako jsme dostali ze vztahu (6.31). Nyní tedy začíná

být jasné, kde je problém. Příčinou nárůstu entropie je míchání molekul různých druhů. Při odvození klasické partiční funkce, jsme totiž nikde explicitně nepředpokládali, že molekuly ideálního plynu jsou *nerozlišitelné*. Jinými slovy jsme pokládali každou molekulu za individuum odlišné od všech ostatních molekul, například tak, že by každá molekula nesla tabulku se svým číslem nebo jménem. Tak tomu však v případě reálných molekul samozřejmě není, a my tedy musíme v tomto smyslu modifikovat partiční funkci ideálního plynu.

Jsou-li molekuly rozlišitelné, vznikne prohozením poloh dvou nebo více molekul nový  $\mu$ -stav. V případě nerozlišitelných molekul se prohozením molekul  $\mu$ -stav samozřejmě nemění. Kolika způsoby lze uspořádat  $N$  rozlišitelných částic do  $N$  pevně definovaných poloh daného  $\mu$ -stavu? Řešení této úlohy je dobře známé z kombinatoriky – jde o počet *permutací*, který spočteme jako  $N!$ . Tím dostáváme korekci partiční funkce. Počet  $\mu$ -stavů  $N$  rozlišitelných částic je  $N!$  krát větší než počet  $\mu$ -stavů nerozlišitelných částic, a tedy pro správnou partiční funkci systému nerozlišitelných molekul platí

$$Z = \frac{Z'}{N!} . \quad (6.33)$$

Pro její logaritmus můžeme s využitím Stirlingova vzorce psát

$$\ln Z = \ln Z' - N \ln N + N . \quad (6.34)$$

Logaritmus opravené partiční funkce se od původní liší pouze aditivním faktorem  $(-N \ln N + N)$ , který vzhledem k tomu, že střední energie a tlak závisí na  $\ln Z$  pouze jako derivace podle  $\beta$ , resp.  $V$  neovlivní  $\bar{E}$  a  $\bar{p}$ . Na druhou stranu entropie závisí přímo na  $\ln Z$  a tedy liší se právě tímto aditivním faktorem. Pro entropii ideálního plynu, která se již chová jako správná extenzivní veličina tedy dostáváme

$$\begin{aligned} S &= Nk \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln T - \ln N + 1 + \sigma \right] = \\ &= Nk \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + \sigma_0 \right] , \end{aligned} \quad (6.35)$$

kde

$$\sigma_0 = \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi k m}{h^2} \right) + \frac{5}{2} . \quad (6.36)$$

## 6.3 Ekvipartiční teorém a jeho aplikace

V klasické statistické fyzice, tedy pro systémy se *spojitým energetickým spektrem* a speciálním tvarem hamiltoniánu, existuje velmi obecné pravidlo, tzv. *ekvipartiční teorém*, které nesmírně usnadňuje výpočet středních hodnot energie řady systémů. Na druhou stranu je při jeho aplikaci na konkrétní systémy nutná nesmírná obezřetnost, protože pro systémy u nichž vzdálenost energetických hladin  $\Delta E$  je srovnatelná nebo větší než  $kT$ , nelze předpokládat spojité rozdělení energie a použití ekvipartičního teorému dává chybné výsledky. Jako příklad takového chybného výsledku v důsledku použití ekvipartičního teorému lze uvést odvození Rayleigh–Jeansova zákona pro rozdělení energie ve spektru absolutně černého tělesa.

### 6.3.1 Odvození ekvipartičního teoremu

Ekvipartiční teorem odvodíme pro *konzervativní systémy* se speciálním tvarem hamiltoniánu. Celková energie závisí na zobecněných souřadnicích a hybnostech, tedy

$$E = E(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f) \quad . \quad (6.37)$$

Ekvipartiční teorem lze odvodit pro *klasické systémy* jejichž hamiltonián splňuje následující dvě podmínky:

1. Celková energie je alespoň částečně aditivní, tedy

$$E = \varepsilon_i(p_i) + E'(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_{i-1}, p_{i+1}, \dots, p_f) \quad , \quad (6.38)$$

$$E = \varepsilon_i(q_i) + E''(q_1, q_2, \dots, q_{i-1}, q_{i+1}, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f) \quad , \quad (6.39)$$

kde  $\varepsilon_i(p_i)$  resp.  $\varepsilon_i(q_i)$  závisí pouze na jedné proměnné  $p_i$  nebo  $q_i$  a zbytek výrazu pro energii na této souřadnici nezávisí.

2. Funkční závislost  $\varepsilon_i$  na  $p_i$  nebo  $q_i$  má jeden z tvarů

$$\varepsilon_i = bp_i^2 \quad , \quad (6.40)$$

$$\varepsilon_i = b'q_i^2 \quad , \quad (6.41)$$

takže energie je kvadratickou funkcí dané složky hybnosti, případně souřadnice, kde  $b, b'$  jsou konstanty.

Spočtěme nyní střední hodnotu  $\bar{\varepsilon}_i$  pro daný systém v tepelné rovnováze s tepelnou lázní teploty  $T = 1/k\beta$ .

Pro rozložení energie v uvažovaném případě platí kanonické rozdělení a pro střední hodnotu  $\bar{\varepsilon}_i$  lze psát

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_i e^{-\beta E(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f} \quad , \quad (6.42)$$

kde integrujeme přes celý fázový prostor. Vezmeme-li v úvahu první podmínku pro tvar celkové energie systému, můžeme psát

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}_i &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_i e^{-\beta(\varepsilon_i + E')} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_i + E')} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f} = \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E'} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_{i-1} dp_{i+1} \dots dp_f}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E'} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_{i-1} dp_{i+1} \dots dp_f} = \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i} \quad , \end{aligned} \quad (6.43)$$

kde pro úsporu místa vypisujeme pouze první z  $6N$  integračních znaků. Poslední výraz lze upravit stejně jako vztah pro střední energii v kanonickém souboru, tedy

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{-\frac{\partial}{\partial\beta} \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i \right)}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i \right) . \quad (6.44)$$

Do tohoto výrazu lze nyní dosadíme předpoklad, že  $\varepsilon_i = bp_i^2$  a použijeme substituci  $y = (b\beta)^{1/2}p_i$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta bp_i^2} dp_i = b^{-\frac{1}{2}}\beta^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy . \quad (6.45)$$

Logaritmováním dostáváme

$$\ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_i} dp_i = -\frac{1}{2} \ln \beta - \frac{1}{2} \ln b + \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy \quad (6.46)$$

a abychom tedy spočetli  $\langle \varepsilon_i \rangle$  je nutno poslední vztah derivovat podle  $\beta$ . To je však nesmírně snadné uvědomíme-li si, že integrál na pravé straně je po jeho vypočtení konstanta, a proto není funkcí  $\beta$ .

Dostáváme

$$\bar{\varepsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial\beta} \left( -\frac{1}{2} \ln \beta \right) = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2}kT , \quad (6.47)$$

což je takzvaný *ekvipartiční teorém* v klasické fyzice. Ekvipartiční teorém lze vyjádřit slovně takto: *střední energie na každý nezávislý kvadratický člen v celkové energii je rovna  $\frac{1}{2}kT$* . Obdobný výsledek bychom dostali zopakováním výpočtu pro  $q_i$ .

Zdůrazněme ještě jednou, že *ekvipartiční teorém platí pouze v klasické fyzice*. Vezmeme-li v úvahu kvantově mechanický popis systémů, systémy mají diskrétní energetické hladiny, jejichž vzdálenost je  $\Delta E$ . Jeli teplota systému dostatečně vysoká, potom  $\Delta E \ll kT$  a skutečnost, že střední hodnotu energie systému počítáme klasicky, tedy integrací přes fázový prostor, namísto správného sčítání přes jednotlivé diskrétní energetické hladiny v podstatě neovlivní výsledek. Na druhou stranu je-li  $kT \leq \Delta E$ , klasický přístup musí nutně selhat. Lze tedy shrnout, že klasický ekvipartiční teorém selhává při nízkých teplotách a lze jej použít při dostatečně vysokých teplotách na systémy, které se při těchto teplotách již chovají jako klasické.

V úvodu této kapitoly jsme zmínili kontroverzní roli tohoto teorému v dějinách fyziky. Důvodem je, že před vznikem kvantové fyziky byl ekvipartiční teorém považován za zcela univerzální princip a byl neúspěšně použit k popisu systémů s kvantovou povahou. Nejznámějším případem mylného použití ekvipartičního principu z historie fyziky je například pokus o teoretický popis spektra tepelného záření absolutně černého tělesa, tedy závislosti vyzářené energie na vlnové délce pomocí ekvipartičního teorému, nebo odvození teplotní závislosti tepelné kapacity pevných látek.

### 6.3.2 Střední kinetická energie jednoatomové molekuly plynu

Celkovou energii molekuly plynu lze psát jako

$$E = K + V = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(q_1, \dots, q_{3N}) \quad , \quad (6.48)$$

kde  $K$  je kinetická a  $V(q_1, \dots, q_{3N})$  potenciální energie dané molekuly, která závisí pouze na zobecněných souřadnicích. Hamiltonián systému má tedy tvar nutný pro použití ekvipartičního teorému se třemi kvadratickými členy  $p_x^2, p_y^2, p_z^2$ , přičemž na každý z nich připadá podle ekvipartičního teorému střední energie  $kT/2$ . Střední kinetická energie molekuly je

$$\overline{K} = \frac{3}{2}kT \quad , \quad (6.49)$$

za předpokladu, že translační pohyb molekuly lze popsat klasicky. Jde-li o molekulu ideálního plynu, je veškerá energie molekuly kinetická a tedy

$$\overline{\varepsilon} = \overline{K} = \frac{3}{2}kT \quad , \quad (6.50)$$

celková energie plynu je  $\overline{E} = N\frac{3}{2}kT$ , takže molární tepelná kapacita jednoatomového ideálního plynu je

$$c_{V,m} = \frac{1}{n} \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = N_A \frac{3}{2}k = \frac{3}{2}R \quad , \quad (6.51)$$

kde  $N_A$  je Avogadrova konstanta.

### 6.3.3 Brownův pohyb

Zkoumejme nyní pohyb makroskopické částice hmotnosti  $m$ , třeba pylového zrna, ponořené v kapalině teploty  $T$  v rovině  $x$ - $y$ , která je kolmá na směr gravitačního zrychlení. Ze symetrie vyplývá

$$\overline{v_x} = \overline{v_y} = 0 \quad . \quad (6.52)$$

Pro okamžité hodnoty rychlostí  $v_x$  a  $v_y$  to však neplatí. Díky chaotickým nárazům molekul kapaliny do částice nabývají  $v_x$  a  $v_y$  nenulových hodnot a částice vykonává takzvaný *Brownův pohyb*. Na pohyb těžiště částice můžeme aplikovat ekvipartiční teorém

$$\overline{\frac{1}{2}mv_x^2} = \frac{1}{2}kT \quad \Rightarrow \quad \overline{v_x^2} = \frac{kT}{m} \quad (6.53)$$

a vidíme, že  $\overline{v_x^2} \rightarrow 0$  pro velká  $m$ . Na druhou stranu pro částice s malou hmotností je  $\overline{v_x^2}$  nezanedbatelné a fluktuace rychlostí je pozorovatelná například pod mikroskopem.

### 6.3.4 Střední energie harmonického oscilátoru

Uvažme jednodimenzionální harmonický oscilátor, který je v rovnováze s tepelnou lázní teploty  $T$ .



**Klasicky**

Celková energie oscilátoru je

$$E = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}\kappa q^2 \quad , \quad (6.54)$$

kde první člen součtu vyjadřuje kinetickou, druhý potenciální energii a  $\kappa$  tuhost oscilátoru. Výraz pro celkovou energii tedy je aditivní a obsahuje dva kvadratické členy, takže ihned dostáváme aplikací ekvipartičního teorému

- střední kinetickou energii oscilátoru

$$\frac{1}{2m}\overline{p^2} = \frac{1}{2}kT \quad , \quad (6.55)$$

- střední potenciální energii oscilátoru

$$\frac{1}{2}\overline{\kappa q^2} = \frac{1}{2}kT \quad (6.56)$$

a tedy v klasickém přiblížení je celková energie oscilátoru rovna

$$\overline{E} = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT \quad . \quad (6.57)$$

**Kvantově**

Vyřešme nyní stejný problém kvantově a srovnáme výsledek s klasickým přiblížením založeným na ekvipartičním teorému. Z kvantové mechaniky je známo, že energie harmonického oscilátoru je kvantovaná a pro jednotlivé energetické hladiny platí

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \left( \frac{1}{2} + n \right) \quad , \quad \text{kde } n = 0, 1, 2, \dots \quad (6.58)$$

a

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \quad (6.59)$$

je frekvence oscilátoru. Střední energii oscilátoru spočteme ze známého vztahu

$$\overline{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad , \quad (6.60)$$

kde  $Z$  je partiční funkce, pro kterou platí

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (\frac{1}{2} + n)} = e^{-\frac{1}{2}\beta \hbar \omega} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega n} = \\ &= e^{-\frac{1}{2}\beta \hbar \omega} (1 + e^{-\beta \hbar \omega} + e^{-2\beta \hbar \omega} + \dots) \quad . \end{aligned} \quad (6.61)$$

Výraz v závorce je součet nekonečné geometrické řady s  $a_1 = 1$  a  $q = e^{-\beta\hbar\omega}$ , který je pro  $e^{-\beta\hbar\omega} < 1$  roven

$$s_\infty = \frac{a_1}{1 - q} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (6.62)$$

Pro partiční funkci tedy dostáváme

$$Z = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (6.63)$$

$$\ln Z = -\frac{1}{2}\beta\hbar\omega - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \quad (6.64)$$

Pro střední energii tedy dostáváme

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\left(-\frac{1}{2}\hbar\omega - \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}\right) = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right) \quad (6.65)$$

což je na první pohled jiný výsledek než výsledek získaný s využitím ekvipartičního teorému. Pojdme nyní prozkoumat limitní případy tohoto výrazu pro střední energii:

### 1. Vysokoteplotní limit

Pro vysokoteplotní limit

$$\beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1 \quad (6.66)$$

je vzdálenost energetických hladin  $\hbar\omega$  je mnohem menší než tepelná energie systému  $kT$  a měli bychom tedy dostat výsledek stejný jako dává ekvipartiční teorém, protože klasické přiblížení by mělo být adekvátní. Protože  $\hbar\omega \ll kT$  můžeme exponenciálu ve vztahu (6.65) aproximovat Taylorovou řadou v okolí nuly, takže

$$\bar{E} = \hbar\omega \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{1 + \beta\hbar\omega + \dots - 1} \right] \approx \hbar\omega \left( \frac{1}{2} + \frac{kT}{\hbar\omega} \right) \approx \hbar\omega \frac{kT}{\hbar\omega} \quad (6.67)$$

vzhledem k podmínce (6.66) a tedy

$$\bar{E} = \frac{1}{\beta} = kT \quad (6.68)$$

ve shodě s výsledkem obdržným z ekvipartičního teorému.

### 2. Nízkoteplotní limit

V nízkoteplotním limitu pro střední energii oscilátoru je

$$\beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1 \quad (6.69)$$

a tedy  $e^{\beta\hbar\omega} \gg 1$ , takže vztah pro střední energii oscilátoru (6.65) přejde v

$$\bar{E} = \hbar\omega \left( \frac{1}{2} + e^{-\beta\hbar\omega} \right) \quad (6.70)$$

Tento vztah je zcela odlišný od střední energie dané ekvipartičním teorémem a pro teplotu  $T \rightarrow 0$  K blíží se hodnotě  $\hbar\omega/2$  ve shodě se vztahem (6.58) pro  $n = 0$ .

# Kapitola 7

## Tepelné kapacity pevných látek

V této kapitole odvodíme vztahy pro tepelné kapacity *ideálních harmonických krystalů*, přičemž budeme předpokládat, že jediným zdrojem tepelné energie krystalu jsou vibrace jednotlivých atomů krystalové mřížky (tedy předpokládáme, že v mřížkových bodech sedí jednotlivé atomy a ne molekuly, které mohou mít vlastní, vnitřní vibrační spektrum). Dále prozatím zanedbáme roli volných elektronů v kovech, kterou se budeme zabývat později. Budeme rovněž předpokládat, že elektronové obaly jednotlivých atomů mřížky oscilují spolu s celými atomy jako by se jednalo o tuhá tělesa. Dalším důležitým zjednodušujícím předpokladem je, tzv. *harmonická aproximace*, že síla vynucující oscilace jednotlivých atomů mřížky má tvar *Hookova zákona*

$$\mathbf{F} = -\kappa \mathbf{u} \quad , \quad (7.1)$$

kde  $\kappa$  je analogií tuhosti pružiny v mechanice a  $\mathbf{u}$  výchylka atomu z rovnovážné polohy, takže v Taylorově rozvoji potenciální energie systému atomů v krystalové mřížce (viz dále rovnice (7.22)) lze vzít pouze členy do 2. řádu. Tato aproximace je použitelná pokud výchylky atomů z rovnovážných poloh nejsou příliš velké, tedy pro tzv. *malé kmity*. Ukazuje se, že tento přístup dává velmi dobré výsledky v oblasti výpočtu vnitřní energie a tepelných kapacit pevných látek, na druhou stranu selhává například při pokusech o výklad teplotní roztažnosti pevných látek, kdy je nutné v Taylorově rozvoji potenciální energie soustavy atomů v mřížce uvažovat ještě minimálně jeden nebo dva další členy. Také v případě výpočtu tepelné kapacity kovů je nutné zahrnout příspěvek volných elektronů, který odvodíme později. Pevnou látku tedy budeme modelovat jako 3-D soustavu tuhých koulí spojených pružinami, viz obrázek 7.1, které hrají roli chemické vazby.

### 7.1 Dulong–Petitův zákon

Nejjednodušším pokusem o určení tepelné kapacity pevných látek je aplikace ekvipartičního teorému. Představíme-li si pevnou látku jako systém  $N$  oscilátorů (atomů pružnou chemickou vazbou vázaných

Tabulka 7.1: Molární tepelné kapacity  $c_{pm}$  některých pevných látek v jednotkách  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  při teplotě  $T = 298 \text{ K}$ .

Pevná látka	$c_{pm}$	Pevná látka	$c_{pm}$
Měď	24.5	Hliník	24.4
Stříbro	25.5	Cín (bílý)	26.4
Olovo	26.4	Síra (rombická)	22.4
Zinek	25.4	Uhlík (diamant)	6.1
Železo	25.1	Zlato	25.4

v krystalové mřížce pevné látky), z nichž každý může kmitat ve třech směrech, tedy počet vibračních stupňů volnosti je  $f = 3$ , přičemž víme, že hamiltonián na každý vibrační stupeň volnosti obsahuje dva kvadratické členy, potom pro střední energii každého oscilátoru dostaneme

$$\bar{\epsilon} = 2f \frac{1}{2} kT = 3kT \quad . \quad (7.2)$$

Pro molární tepelnou kapacitu pevné látky složené z  $3N_A$  takových oscilátorů dostaneme

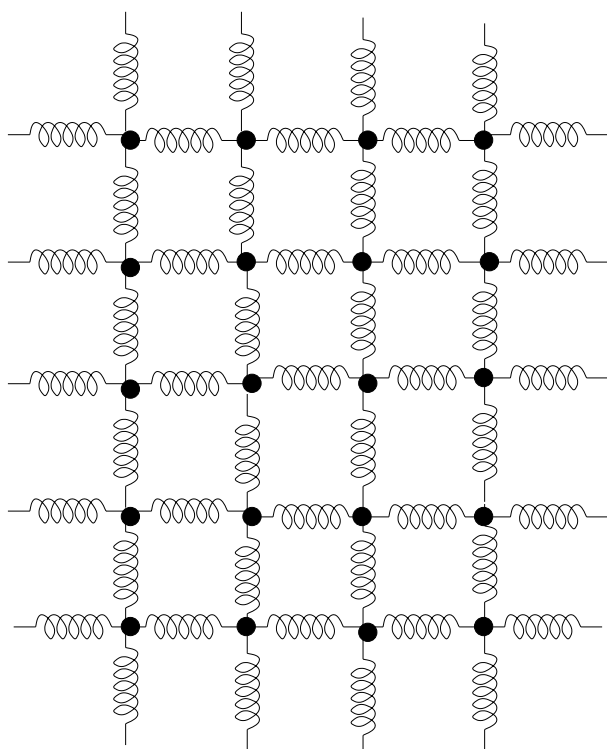
$$c_{Vm} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3N_A k \left( \frac{\partial T}{\partial T} \right)_V = 3R \doteq 24,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad . \quad (7.3)$$

Tento vztah se nazývá *Dulong–Petitův zákon*. Vidíme tedy, že molární tepelná kapacita pevných látek vypočtená pomocí ekvipartičního teorému nezávisí na teplotě a je pro všechny pevné látky stejná.

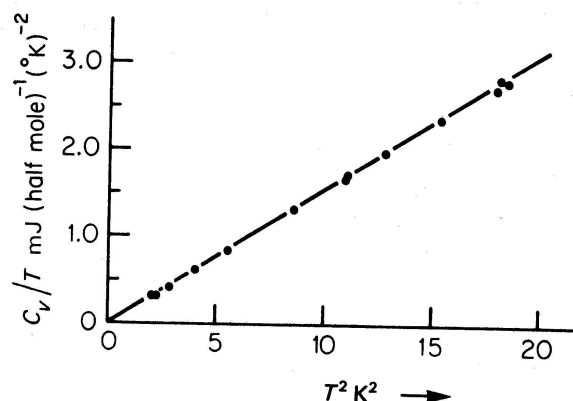
Jak je tomu ve skutečnosti ukazuje tabulka 7.1. Vidíme, že pro většinu látek je teoreticky určená tepelná kapacita v relativně dobré shodě s tepelnou kapacitou změřenou za pokojové teploty. Zásadní problém je však u diamantu a zároveň, měříme-li tepelné kapacity pevných látek za nízkých teplot, dostáváme zcela jiné výsledky. Experimenty ukazují, že molární tepelná kapacita pevných látek se pro nízké teploty chová jako

$$c_{Vm} = \alpha T^3 + \gamma T \quad , \quad (7.4)$$

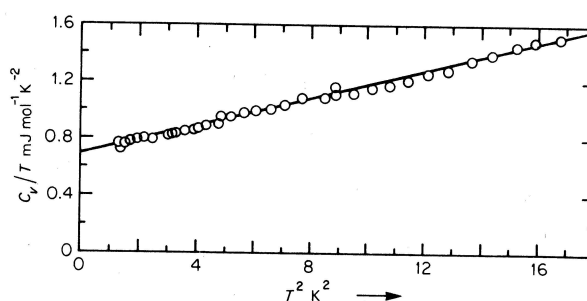
kde  $\alpha$  a  $\gamma$  jsou konstanty a přičemž pro izolanty  $\gamma = 0$ , kdežto pro vodiče  $\gamma > 0$ . Experimentálně změřené teplotní závislosti tepelné kapacity pro typický izolant (KCl) a vodič (Cu) při nízkých teplotách jsou znázorněny na obrázcích 7.2 a 7.3. Navíc podle III. termodynamického zákona, tepelná kapacita jakékoli látky  $c_{Vm} \rightarrow 0$  pro  $T \rightarrow 0$ . Na druhou stranu pro vysoké teploty jsou tepelné kapacity všech pevných látek téměř stejné a jejich hodnota přibližně odpovídá Dulong–Petitovu zákonu. Dulong–Petitův zákon lze tedy brát jako *vysokoteplotní limitu* tepelných kapacit pevných látek. Chování tepelných kapacit při nízkých teplotách nás však nutí vytvořit zcela novou teorii. Prvním a relativně velmi úspěšným pokusem byla tzv. *Einsteinova teorie* z roku 1907.



Obrázek 7.1: 2-D představa ideálního krystalu jako systému identických tuhých koulí spojených identickými pružinami.



Obrázek 7.2: Změřená teplotní závislost tepelné kapacity půl molu KCl. (Zdroj: [10] dle<sup>1</sup>.)



Obrázek 7.3: Změřená teplotní závislost molární tepelné kapacity mědi. (Zdroj: [10] dle<sup>2</sup>.)

## 7.2 Einsteinova teorie

V tomto velmi jednoduchém modelu je celý harmonický ideální krystal sestávající z  $N$  atomů vázaných v krystalové mřížce aproximován systémem  $3N$  ( $f = 3$  je počet stupňů volnosti každého oscilátoru) *nezávislých oscilátorů*, které všechny kmitají se *stejnou*, tzv. *Einsteinovou frekvencí*  $\omega_E$ , kolem svých rovnovážných poloh v krystalové mřížce nezávisle na sobě, viz obr. 7.4. Pohybové rovnice všech  $3N$  oscilátorů jsou tedy stejné

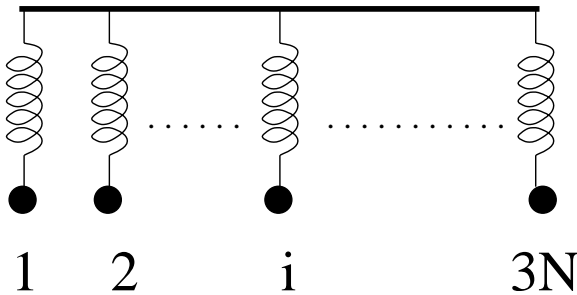
$$\ddot{q}_i + \omega_E^2 q_i = 0 \quad . \quad (7.5)$$

Zásadním přínosem Einsteinova přístupu proti klasickému Dulong–Petitovu je, že vibrace jednotlivých oscilátorů jsou uvažovány kvantově. Pro energetické hladiny každého ze  $3N$  nezávislých oscilátorů tedy platí

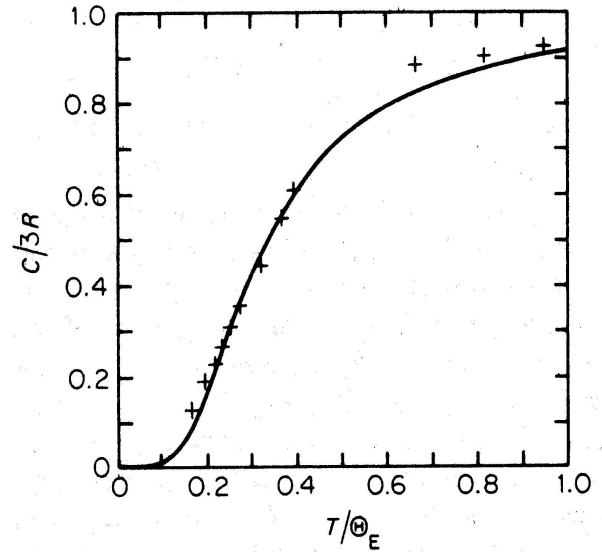
$$\varepsilon_r = \hbar\omega_E \left( n_r + \frac{1}{2} \right) \quad , \quad n_r = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (7.6)$$

<sup>1</sup>Keesom, P.H. & Perlman, N., Phys. Rev., 91, 1354, 1953

<sup>2</sup>Corak, W.S., Garfunkel, M.P., Satterthwaite, C.B., Wexler, A., Phys. Rev., 98, 1699, 1955



Obrázek 7.4: Einsteinovo přiblížení ideálního harmonického krystalu jako systému identických, navzájem nezávislých  $3N$  harmonických oscilátorů.



Obrázek 7.5: Srovnání Einsteinovy teoretické závislosti  $C_{Vm}/3R$  pro diamant ( $\Theta_E = 1325$  K) a experimentálních hodnot (symboly +). Dle Einsteinovy práce z roku 1907. (Zdroj [10].)

Naším úkolem je určit střední hodnotu energie takovéto soustavy a z ní pak její tepelnou kapacitu. Postupujme tak, že vezmeme jeden stupeň volnosti jednoho oscilátoru a předpokládejme, že tento oscilátor si může vyměňovat energii se zbytkem krystalu, který budeme považovat za tepelnou lázeň. Pro popis takového systému je tedy evidentně vhodné kanonické rozdělení. Pro určení střední hodnoty energie harmonického oscilátoru spočteme nejprve jeho kanonickou partiční funkci (viz (6.61) a (6.63)) a z ní potom podle známého vztahu (5.19) střední hodnotu energie. Vzhledem k tomu, že tento výpočet jsme již jednou provedli v článku 6.3.4, nebudeme odvození opakovat a připomeneme jen jeho výsledky. Pro logaritmus partiční funkce harmonického oscilátoru jsme obdrželi vztah

$$\ln Z = -\frac{1}{2}\beta\hbar\omega - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \quad (7.7)$$

a střední hodnota energie tedy je

$$\bar{\epsilon} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\left(-\frac{1}{2}\hbar\omega_E - \frac{\hbar\omega_E e^{-\beta\hbar\omega_E}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_E}}\right) = \hbar\omega_E \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_E} - 1}\right) \quad (7.8)$$

Pro molární tepelnou kapacitu ideálního krystalu platí

$$\begin{aligned} c_{Vm} &= 3N_A \left(\frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T}\right)_V = 3N_A \left(\frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial \beta}\right)_V \frac{\partial \beta}{\partial T} = 3N_A \frac{\hbar^2 \omega_E^2 e^{\beta\hbar\omega_E}}{(e^{\beta\hbar\omega_E} - 1)^2} \frac{1}{kT^2} = \\ &= 3R \frac{(\beta\hbar\omega_E)^2 e^{\beta\hbar\omega_E}}{(e^{\beta\hbar\omega_E} - 1)^2}, \end{aligned} \quad (7.9)$$

kde  $3N_A$  je počet nezávislých oscilátorů na mol látky a derivaci podle  $T$  jsme rozepsali pomocí vztahu pro derivaci složené funkce  $\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}(\beta(T))$ . Ve vztahu pro tepelnou kapacitu odvozenou Einsteinem se

Tabulka 7.2: Srovnání materiálových konstant:  $E$  Youngova modulu pružnosti,  $\rho$  hustoty,  $M_m$  molární hmotnosti a  $\omega_E$  Einsteinovy frekvence,  $\Theta_E$  ( $z E$ ) teoretické Einsteinovy teploty určené z modulu pružnosti, tedy v podstatě s využitím vztahu (7.12) a  $\Theta_E$  ( $z c_V$ ) Einsteinovy teploty určené z experimentálních hodnot tepelných kapacit pro několik pevných látek.

Prvek	$E/10^{10}$ [N m <sup>-2</sup> ]	$\rho$ [kg m <sup>-3</sup> ]	$M_m/10^{-3}$ [kg mol <sup>-1</sup> ]	$\omega_E/10^{12}$ [s <sup>-1</sup> ]	$\Theta_E$ ( $z E$ ) [K]	$\Theta_E$ ( $z c_V$ ) [K]
Diamant	83	3 520	12	172	1316	1220
Hliník	6.9	2 700	27	39,6	303	240
Olovo	1.8	11 360	207,2	8,1	62	67

několikrát vyskytuje faktor  $\beta\hbar\omega_E$ . Proto se zavádí následující značení

$$\frac{\Theta_E}{T} \equiv \beta\hbar\omega_E = \frac{\hbar\omega_E}{kT}, \quad \text{tedy} \quad \Theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k}, \quad (7.10)$$

kde  $\Theta_E$  je tzv. *Einsteinova teplota*. Pro tepelnou kapacitu ideálního harmonického krystalu v Einsteinově aproximaci v této notaci dostáváme

$$c_{Vm} = 3R \frac{\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1\right)^2}, \quad (7.11)$$

přičemž jediným parametrem modelu je Einsteinova teplota  $\Theta_E$ . Ta je specifická pro každou pevnou látku a její hodnota leží pro většinu pevných látek v rozmezí teplot 200 až 300 K. Einsteinovu teplotu lze určit teoreticky například z modulu pružnosti látky, bodu tání látky, nebo v případě iontových krystalů z absorpčních vlastností infračerveného záření. Jako příklad vztahu pro Einsteinovu frekvenci uvedeme přibližný vztah

$$\omega_E \simeq N_A^{1/3} \frac{E^{1/2}}{\rho^{1/6} M_m^{1/3}}, \quad (7.12)$$

kde  $N_A$  je Avogadrova konstanta,  $E$  je *Youngův modul pružnosti* a  $\rho$  je hustota látky.

### 7.2.1 Vysokoteplotní a nízkoteplotní limit

Pro určení chování Einsteinovy tepelné kapacity za vysokých a nízkých teplot nejprve přepíšeme vztah (7.11) pomocí substituce

$$x \equiv \frac{\Theta_E}{T}, \quad (7.13)$$

tedy

$$c_{Vm} = 3R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}. \quad (7.14)$$

### 1. Vysokoteplotní limit

Ve vysokoteplotním režimu  $x \rightarrow 0$  a odpovídající tepelnou kapacitu lze vyjádřit jako limitu

$$c_{Vm} = 3R \lim_{x \rightarrow 0} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad , \quad (7.15)$$

přičemž exponenciální funkci lze pro  $x \rightarrow 0$  aproximovat Taylorovým rozvojem:

$$e^x = 1 + x + \dots$$

Po dosažení rozvoje pouze do členů prvního řádu okamžitě dostaneme

$$c_{Vm} = 3R \quad , \quad (7.16)$$

tedy Dulong–Petitův zákon<sup>1</sup>.

### 2. Nízkoteplotní limit

V nízkoteplotním limitu je  $x > 1$  a tedy  $e^x \gg 1$ , takže vztah (7.14) okamžitě přejde v

$$c_{Vm} = 3R \frac{x^2 e^x}{e^{2x}} = 3R x^2 e^{-x} = 3R \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\Theta_E}{T}} \quad . \quad (7.17)$$

Vidíme tedy, že pro velmi nízké teploty se Einsteinova tepelná kapacita blíží nule, což je v souladu se III. termodynamickým zákonem.

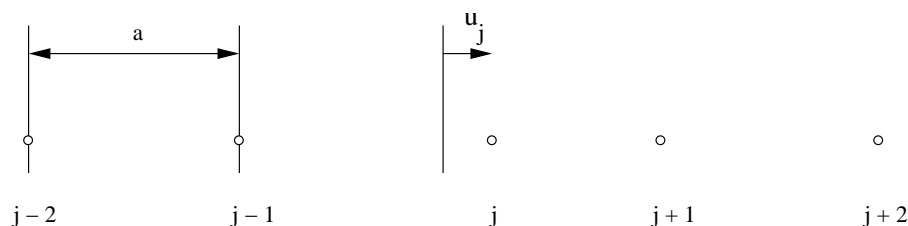
## 7.2.2 Srovnání s experimentálními hodnotami

Z výše uvedeného je zřejmé, že Einsteinův model pro tepelné kapacity pevných látek dává vzhledem k hrubosti jeho předpokladů překvapivě dobrou shodu s měřenými hodnotami (viz obr. 7.5). Vysokoteplotní limit tepelné kapacity ideální harmonické krystalové mřížky je v zásadě v souladu s experimentálními hodnotami. Také pro teploty  $T \rightarrow 0$ ,  $c_{Vm} \rightarrow 0$ , což je v souladu se III. termodynamickým zákonem. Na druhou stranu však  $c_{Vm}$  klesá k nule exponenciálně a to neodpovídá experimentálně určené závislosti (7.4), kde tepelná kapacita klesá k nule jako  $c_{Vm} \propto T^3$ .

## 7.3 Debyeova teorie

K odstranění nesrovnalosti mezi Einsteinem odvozenou teplotní závislostí tepelných kapacit pevných látek za nízkých teplot a experimentálně určenou je nutné opustit představu, že jednotlivé atomy v krystalové mřížce pevné látky kmitají se stejnou frekvencí jako nezávislé oscilátory. V tomto smyslu zpřesněnou teorii vypracoval v roce 1912 holandský fyzik Peter Debye.





Obrázek 7.6: Výchylka  $u_j$   $j$ -tého atomu v monoatomárním lineárním řetězci z rovnovážné polohy. Konstanta řetězce,  $a$  má ve 3-D význam mřížkové konstanty.

### 7.3.1 Vibrace krystalové mřížky v normálních souřadnicích

Vezměme opět ideální harmonický krystal obsahující  $N$  atomů, stejné hmotnosti  $m$ , které se chovají jako tuhé koule mezi nimiž působí přitažlivé a odpuzivé síly. Polohové vektory jednotlivých atomů v rovnovážných polohách označme jako

$$\mathbf{r}_j^{(0)} = [x_{3j-2}^{(0)}, x_{3j-1}^{(0)}, x_{3j}^{(0)}] \quad , \quad j = 1, 2, \dots, N \quad . \quad (7.18)$$

Celý systém má  $3N$  vibračních stupňů volnosti a výchylka v  $i$ -tém stupni volnosti je definována jako

$$u_i \equiv x_i - x_i^{(0)} \quad , \quad i = 1, 2, \dots, 3N \quad , \quad (7.19)$$

viz obrázek 7.6. Kinetickou energii kmitů mřížky dostaneme snadno

$$E_k = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^{3N} \dot{u}_i^2 \quad . \quad (7.20)$$

S potenciální energií takovéto soustavy to tak jednoduché není. Je zřejmé, že potenciální energie soustavy atomů v krystalové mřížce je funkcí okamžitých poloh jednotlivých atomů mřížky, tedy

$$V = V(x_1, x_2, x_3, \dots, x_{3N}) \quad , \quad (7.21)$$

přičemž pro malé výchylky atomů z rovnovážných poloh lze tuto funkci rozložit v Taylorovu řadu

$$V = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial V}{\partial x_i} \right]_0 u_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{3N} \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right]_0 u_i u_j + \dots \quad , \quad (7.22)$$

přičemž indexem 0 zdůrazňujeme, že se veličiny počítají v rovnovážných polohách atomů. Jaký je význam prvních tří členů Taylorova rozvoje potenciální energie ideálního krystalu, na něž se v dalším omezíme? Hodnota  $V_0$  zřejmě udává minimální potenciální energii krystalu, jsou-li všechny atomy v rovnovážných polohách. Druhý člen obsahující derivaci prvního řádu je nutně roven nule, protože derivace jsou počítány v rovnovážných polohách atomů a ta nabývá minima, jsou-li všechny atomy

<sup>1</sup>Ke stejnému výsledku bychom došli kdybychom počítali limitu (7.15) dvojitou aplikací L'Hospitalova pravidla.

mřížky v rovnovážných polohách, tedy  $(\partial V/\partial x_i)_0 = 0$ . Jedinou korekcí potenciální energie krystalu vyplývající z kmitavého pohybu jednotlivých atomů je tedy člen obsahující druhou derivaci. Označme odpovídající konstanty jako

$$C_{i,j} \equiv \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0, \quad (7.23)$$

kde  $x_i, x_j$  jsou polohy  $i$ -tého a  $j$ -tého atomu mřížky a koeficienty  $C_{i,j}$  vyjadřují silovou vazbu mezi  $i$ -tým a  $j$ -tým atomem mřížky. Hamiltonián ideálního krystalu tak je

$$\mathcal{H} = E_k + V = V_0 + \frac{1}{2}m \sum_{i=1}^{3N} \dot{u}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} C_{i,j} u_i u_j. \quad (7.24)$$

Co lze usoudit z jeho tvaru? V první řadě vidíme, že zatímco kinetická energie je dána prostým součtem kvadrátů rychlostí jednotlivých atomů, výraz pro potenciální energii ideálního krystalu je podstatně složitější, neboť obsahuje smíšené členy  $u_i u_j$ . Tato skutečnost je důsledkem toho, že jednotlivé atomy mřížky spolu vzájemně interagují. Na druhou stranu je však zvolená aproximace potenciální energie kvadratická ve výchylce a z mechaniky je známa transformace, která nás zbaví smíšených součinů a zároveň zachová příznivý tvar vztahu pro kinetickou energii. Tato transformace má tvar

$$u_i = \sum_{r=1}^{3N} B_{i,r} q_r, \quad (7.25)$$

kde  $B_{i,r}$  jsou vhodně zvolené koeficienty a transformuje hamiltonián (7.24) do výrazně jednoduššího tvaru

$$\mathcal{H} = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N} (\dot{q}_r^2 + \omega_r^2 q_r^2), \quad (7.26)$$

kde  $\omega_r^2$  jsou kladné konstanty, tzv. *frekvence normálních módů* a nové proměnné  $q_r$  se nazývají *normální souřadnice systému*. V normálních souřadnicích je tedy hamiltonián ideálního harmonického krystalu roven součtu  $3N$  hamiltoniánů nezávislých 1-D harmonických oscilátorů, přičemž  $r$ -tému stupni volnosti přísluší souřadnice  $q_r$  a kruhová frekvence  $\omega_r$ . Uvedená transformace tak převedla komplikovaný problém  $N$  interagujících, kmitajících atomů na ekvivalentní, ale jednoduchý problém kmitání  $3N$  nezávislých 1-D oscilátorů s hamiltoniány

$$\mathcal{H}_r = \frac{1}{2} (\dot{q}_r^2 + \omega_r^2 q_r^2). \quad (7.27)$$

Jediný rozdíl proti Einsteinovu přístupu je tedy v tom, že jednotlivé nezávislé oscilátory kmitají s různými kruhovými frekvencemi  $\omega_r$ .

Kvantovou mechanikou povolené energetické hladiny jednotlivých oscilátorů jsou dány známým vztahem

$$\varepsilon_r = \hbar \omega_r \left( n_r + \frac{1}{2} \right), \quad n_r = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (7.28)$$

a kvantový stav celého systému je tedy dán množinou  $3N$  kvantových čísel, jimiž je jednoznačně určen stav jednotlivých oscilátorů  $\{n_1, n_2, n_3, \dots, n_{3N}\}$ . Pro celkovou energii krystalu dostaneme

$$E_{n_1, n_2, n_3, \dots, n_{3N}} = V_0 + \sum_{r=1}^{3N} \hbar\omega_r \left(n_r + \frac{1}{2}\right) , \quad (7.29)$$

což lze přepsat jako

$$E_{n_1, n_2, n_3, \dots, n_{3N}} = -N\eta + \sum_{r=1}^{3N} n_r \hbar\omega_r , \quad (7.30)$$

kde

$$-N\eta = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{3N} \hbar\omega_r \quad (7.31)$$

je konstanta, která nezávisí na kvantových číslech  $n_r$  a reprezentuje minimální možnou energii krystalu.  $\eta$  tedy vyjadřuje vazebnou energii na jeden atom pro teplotu rovnu absolutní nule.

### 7.3.2 Vnitřní energie ideálního krystalu

Spočtěme nyní vnitřní energii krystalu, tedy střední hodnotu energie. K tomu je nutné určit partiční funkci systému

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1, n_2, n_3, \dots, n_{3N}} e^{-\beta[-N\eta + n_1\hbar\omega_1 + n_2\hbar\omega_2 + \dots + n_{3N}\hbar\omega_{3N}]} = \\ &= e^{\beta N\eta} \left( \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta n_1\hbar\omega_1} \right) \left( \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta n_2\hbar\omega_2} \right) \dots \left( \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-\beta n_{3N}\hbar\omega_{3N}} \right) . \end{aligned} \quad (7.32)$$

Tento vztah lze s použitím vztahu pro součet nekonečné geometrické řady (6.62) vyjádřit obdobně jako jsme to udělali v rovnici (6.61)

$$Z = e^{\beta N\eta} \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_1}} \right) \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_2}} \right) \dots \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_{3N}}} \right) , \quad (7.33)$$

neboli

$$\ln Z = \beta N\eta - \sum_{r=1}^{3N} \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_r}) . \quad (7.34)$$

K výpočtu partiční funkce je třeba znát  $3N$  frekvencí normálních módů  $\omega_r$ . Vzhledem k tomu, že 'vzdálenosti' jednotlivých frekvencí jsou extrémně malé, lze jejich rozložení aproximovat spojitou funkcí  $\sigma(\omega) d\omega$ , která vyjadřuje počet normálních módů, jejichž frekvence leží v intervalu  $\omega, \omega + d\omega$ . Protože funkce  $\sigma(\omega)$  aproximuje rozložení diskrétní veličiny spojitou funkcí, lze ve vztahu (7.34) nahradit sumaci integrálem

$$\ln Z = \beta N\eta - \int_0^{\infty} \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \sigma(\omega) d\omega . \quad (7.35)$$

Pro střední hodnotu energie lze proto psát

$$\overline{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N\eta + \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \sigma(\omega) d\omega \quad (7.36)$$

a tepelná kapacita ideálního harmonického krystalu je dána integrálem

$$c_V = \left( \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} \right)_V = -k\beta^2 \left( \frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} \right)_V = k \int_0^{\infty} \frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \sigma(\omega) d\omega \quad (7.37)$$

Vidíme tedy, že cesta k odvození tepelných kapacit pevných látek v Debyeově aproximaci vede přes dvě úskalí. Nejprve je nutné převést hamiltonián problému do tzv. normálních souřadnic, v nichž se problém interagující soustavy oscilátorů zjednoduší na systém nezávislých oscilátorů, kmitajících s obecně různými frekvencemi. Druhým problémem, který vyřešíme v dalším článku je nalezení spektra normálních frekvenčních módů krystalu, tedy určení rozdělovací funkce  $\sigma(\omega)$ .

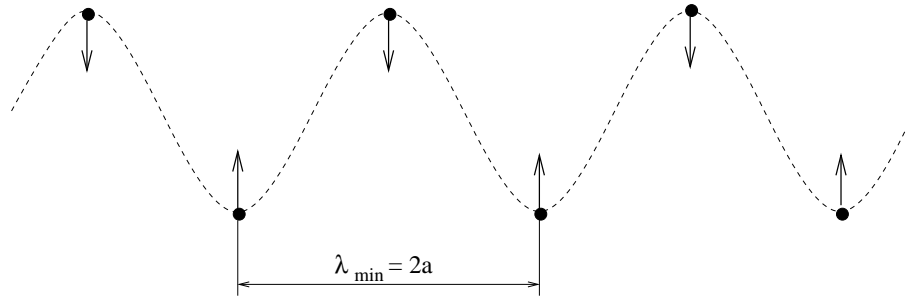
### 7.3.3 Debyeova aproximace a počet vlnových módů v kontinuu

Pro určení funkce  $\sigma(\omega)$  předpokládal Debye, že ideální krystal není složen z jednotlivých atomů, které kmitají okolo rovnovážných poloh v mřížkových bodech, ale že představuje *izotropní kontinuum* v němž se šíří zvukové vlny. Je jasné, že za nízkých teplot kde Einsteinův model selhává, se v prostředí pevné látky excitují zejména nízkenergetické vlny s velkou vlnovou délkou  $\lambda$ , pro něž skutečnost, že jsme zanedbali diskrétní strukturu krystalu nevádí vzhledem k tomu, že  $\lambda \gg a$ , kde  $a$  je *mřížková konstanta*. Na druhou stranu, za vyšších teplot, se mohou v krystalu excitovat i energetičtější módy vln s velmi krátkou vlnovou délkou, pro jejichž šíření může představovat diskrétní struktura prostředí zásadní problém. Nakonec pro vlny s vlnovou délkou  $\lambda < 2a$  bude principiálně nemožné se prostředím šířit vůbec (viz obrázek 7.7). Tyto představy jsou podstatou Debyovy aproximace, na jejímž základě nyní odvodíme tvar hledané funkce  $\sigma(\omega)$ .

#### Počet vlnových módů v kontinuu

V prvním kroku musíme určit počet vlnových módů zvukových vln s frekvencemi z intervalu  $\omega, \omega + d\omega$ , které mohou existovat uvnitř izotropního kontinua, pro jednoduchost tvaru makroskopického kvádrů s hranami délek  $L_x, L_y, L_z$ . Pro zvukové vlny platí *disperzní vztah*

$$\omega = k c_s \quad , \quad (7.38)$$



Obrázek 7.7: Oscilace lineárního řetězce atomů, které mají pro daný řetězec minimální vlnovou délku a tedy maximální frekvenci. Sousední atomy oscilují v tomto případě v protifázi.

kde  $k$  je nyní *vlnové číslo*,  $k = 2\pi/\lambda$  a  $c_s$  je *rychlost zvuku* v kontinuu. Pro jednoduchost budeme předpokládat periodické okrajové podmínky na stěnách kvádrů, tedy

$$\begin{aligned} k_x(x + L_x) &= k_x x + 2\pi n_x \quad , \\ k_y(y + L_y) &= k_y y + 2\pi n_y \quad , \\ k_z(z + L_z) &= k_z z + 2\pi n_z \quad , \end{aligned} \quad (7.39)$$

kde  $n_x, n_y, n_z$  jsou celá čísla. Z těchto podmínek vyplývá, že vlnový vektor  $\mathbf{k}$  je kvantovaný a nabývá pouze hodnot

$$\begin{aligned} k_x &= \frac{2\pi}{L_x} n_x \quad , \\ k_y &= \frac{2\pi}{L_y} n_y \quad , \\ k_z &= \frac{2\pi}{L_z} n_z \quad . \end{aligned} \quad (7.40)$$

Pro pevně dané hodnoty  $k_y, k_z$  je počet dovolených hodnot  $k_x$ , které leží v intervalu  $k_x, k_x + dk_x$  roven

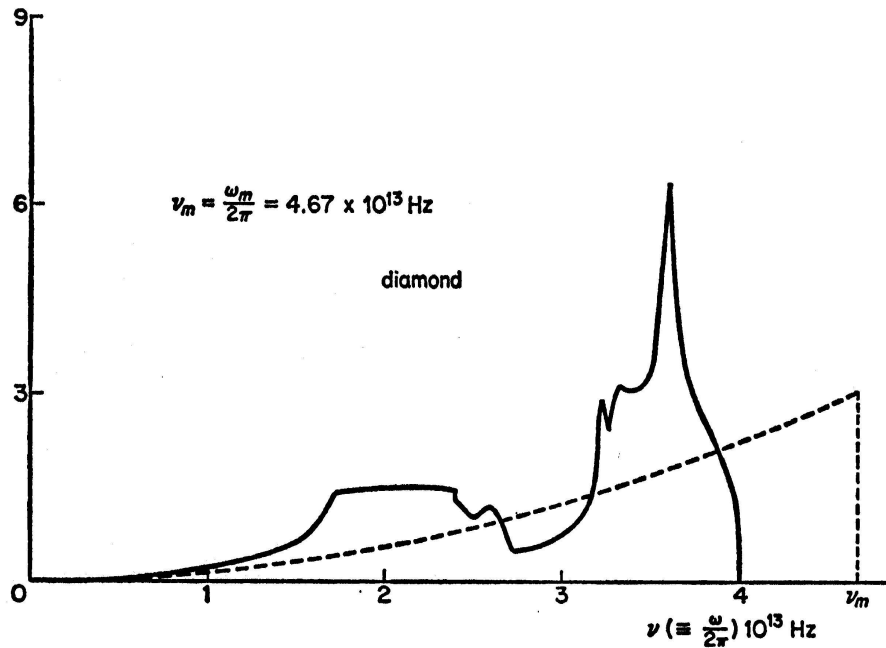
$$\Delta n_x = \frac{L_x}{2\pi} dk_x \quad , \quad (7.41)$$

a tedy celkový počet vlnových vektorů ležících v elementárním objemovém elementu  $k$ -prostoru  $\mathbf{k}, \mathbf{k} + d^3\mathbf{k}$  je

$$\varrho d\mathbf{k} = \left( \frac{L_x}{2\pi} dk_x \right) \left( \frac{L_y}{2\pi} dk_y \right) \left( \frac{L_z}{2\pi} dk_z \right) = \frac{V}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z \quad . \quad (7.42)$$

Jaký je celkový počet vlnových vektorů *velikosti*  $k, k + dk$  v  $k$ -prostoru? Konce vlnových vektorů splňujících tuto podmínku evidentně leží v kulové slupce v  $k$ -prostoru s poloměrem  $k$  a tloušťkou  $dk$ . Její objem je

$$\varrho_k dk = \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} V = V \frac{k^2}{2\pi^2} dk \quad . \quad (7.43)$$



Obrázek 7.8: Srovnání Debyeova teoretického (čárkovaná čára) a experimentálně zjištěného (plná čára) vibračního spektra pro diamant. (Zdroj [12].)

Dosažením disperzního vztahu (7.38) dostaneme hledaný počet vlnových módů s kruhovými frekvencemi  $\omega, \omega + d\omega$ , které se mohou šířit v *kontinuu* objemu  $V$

$$\sigma_c(\omega) d\omega = 3 \frac{k^2 V}{2\pi^2} dk = 3 \frac{V}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2 d\omega \quad . \quad (7.44)$$

Faktor 3 vyjadřuje skutečnost, že v pevné látce existují *tři polarizace* zvukových vln. Dvě polarizace vln *torzních* a jedna vlny *podélné*, tedy analogie zvukové vlny v plynech. Vlny torzní se v plynech samozřejmě šířit nemohou.

### Debyeova frekvence

V Debyeově přiblížení budeme aproximovat skutečné frekvenční spektrum krystalu  $\sigma(\omega)$  modifikovanou funkcí, kterou jsme odvodili pro spojité prostředí  $\sigma_c(\omega)$ . Jak jsme již uvedli, nízkofrekvenční dlouhovlnné módy se budou téměř stejně dobře šířit jak v kontinuu, tak i v diskretním ideálním krystalu. Na druhou stranu vlnové módy s vlnovou délkou menší než  $\simeq 2a$ , kde  $a$  je mřížková konstanta, se nebudou diskretním krystalem šířit vůbec. Navíc celkový počet vibračních módů v krystalu, který obsahuje  $N$  atomů je  $3N$ . Zavedeme tzv. *Debyeovu frekvenci*  $\omega_D$ , přičemž frekvenční spektrum krystalu budeme aproximovat funkcí

$$\begin{aligned} \sigma_D(\omega) &= \sigma_c(\omega) \quad , \quad \omega \leq \omega_D \quad , \\ \sigma_D(\omega) &= 0 \quad \quad \quad , \quad \omega > \omega_D \quad , \end{aligned} \quad (7.45)$$

kde  $\omega_D$  je vybrána tak, že celkový počet vlnových módů v krystalu je roven  $3N$ , tedy

$$\int_0^{\infty} \sigma_D(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} \sigma_c(\omega) d\omega = 3N \quad , \quad (7.46)$$

což po dosazení vztahu (7.44) dává

$$3 \frac{V}{2\pi^2 c_s^3} \int_0^{\infty} \sigma_D(\omega) \omega^2 d\omega = \frac{V}{2\pi^2 c_s^3} \omega_D^3 = 3N \quad . \quad (7.47)$$

Jednoduchou úpravou dostaneme

$$\omega_D = c_s \left( 6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \quad . \quad (7.48)$$

Debyeova frekvence závisí pouze na poměru  $N/V$ , tedy na částicové hustotě atomů v krystalu. Spočteme-li vlnovou délku, nejkratšího vlnového módu odpovídajícího Debyeově frekvenci, dostaneme

$$\lambda_D = c_s \frac{2\pi}{\omega_D} = 2 \left( \frac{\pi N}{6V} \right)^{\frac{1}{3}} \doteq 1,61 \left( \frac{N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \simeq 1,61a \quad , \quad (7.49)$$

kde  $a$  je mřížková konstanta krystalu. Srovnání experimentálně zjištěné funkce  $\sigma(\omega)$  s teoretickou  $\sigma_D(\omega)$ , danou vztahem (7.44) a omezenou Debyeovou frekvencí, pro diamant je na obrázku 7.8.

### 7.3.4 Tepelná kapacita ideálního krystalu

Odvození výsledného vztahu pro tepelnou kapacitu ideálního krystalu nyní spočívá v dosazení vztahu (7.44) za  $\sigma(\omega)$  do integrálu (7.37) a v provedení integrace od nuly do  $\omega_D$ , takže

$$c_V = k \int_0^{\omega_D} \frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \frac{3V}{2\pi^2 c_s^3} \omega^2 d\omega = \frac{3Vk}{2\pi^2 (c_s \beta \hbar)^3} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad , \quad (7.50)$$

kde jsme použili substituci  $x \equiv \beta\hbar\omega$ . Tento vztah lze dále upravit vyjádřením objemu z Debyeovy frekvence z rovnice (7.49)

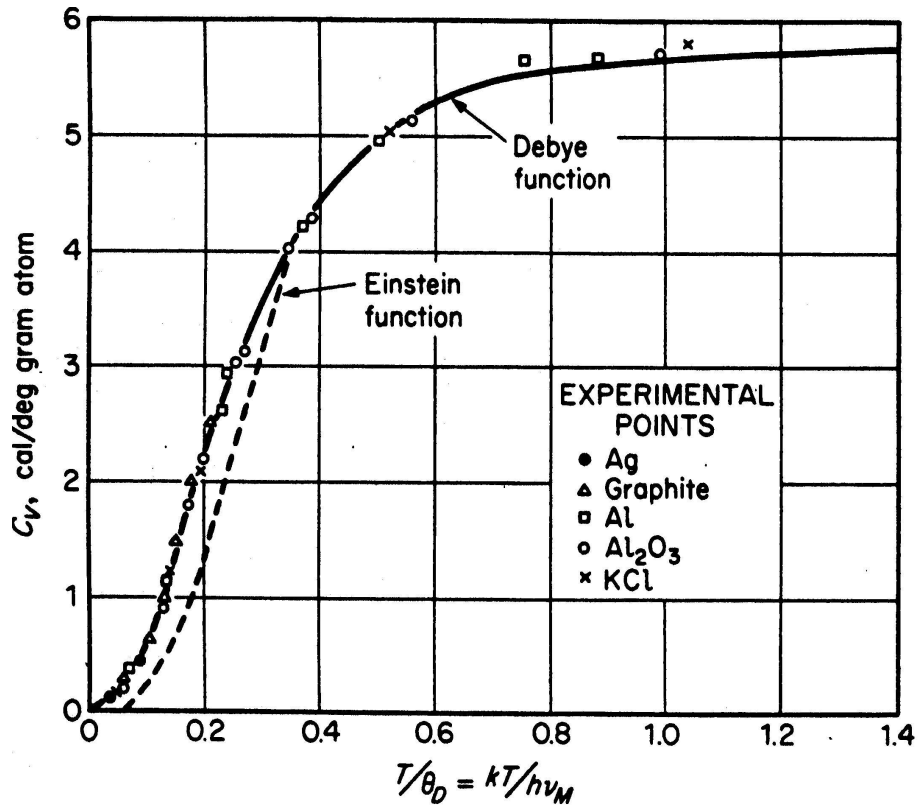
$$V = 6\pi^2 N \left( \frac{c_s}{\omega_D} \right)^3 \quad , \quad (7.51)$$

takže dostáváme

$$c_V = 3R f_D(\beta\hbar\omega_D) = 3R f_D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \quad , \quad (7.52)$$

kde  $f_D$  je Debyeova funkce

$$f_D = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (7.53)$$



Obrázek 7.9: Tepelné kapacity různých pevných látek a jejich srovnání s teoretickými hodnotami danými Einsteinovým a Debyeovým modelem. (Zdroj [2].)

a  $\Theta_D$  Debyeova teplota

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k} \quad (7.54)$$

Horní mez  $y$  integrálu v rovnici (7.53) je teplotně závislá funkce  $y = \beta\hbar\omega_D$ . Při výpočtu teplotní závislosti tepelné kapacity ideálního krystalu v Debyeově aproximaci tedy musíme pro každou teplotu numericky určit hodnotu Debyeovy funkce.

### 7.3.5 Vysokoteplotní a nízkoteplotní limit

#### 1. Vysokoteplotní limit

Pro  $T \gg \Theta_D$  můžeme exponenciálu ve jmenovateli Debyeovy funkce aproximovat pomocí Taylorova rozvoje jako  $e^x \simeq 1 + x$  a v čitateli jedničkou, takže

$$f_D = \frac{3}{y^3} \int_0^y x^2 dx = 1 \quad , \quad (7.55)$$

tedy

$$c_{Vm} = 3R \quad . \quad (7.56)$$



Tabulka 7.3: Debyeovy teploty  $\Theta_D$  pro různé pevné látky určené z modulu pružnosti a z měření tepelné kapacity za nízkých teplot.

Pevná látka	$\Theta_D$ (K) (z měření tepelné kapacity)	$\Theta_D$ (K) (z modulu pružnosti)
NaCl	308	320
KCl	230	246
Stříbro	225	216
Zinek	308	305

Vysokoteplotní limit Debyeovy teorie tepelných kapacit pevných látek je tedy ve shodě s předpovědí danou klasickou fyzikou, aplikací ekvipartičního teorému.

## 2. Nízkoteplotní limit

Pro  $T \ll \Theta_D$  jde  $y$  k nekonečnu. Horní mez integrálu v Debyově funkci lze tedy položit rovnou nekonečnu, přičemž je známo, že

$$\int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15} . \quad (7.57)$$

Dosazením tohoto výsledku do vztahu pro tepelnou kapacitu (7.52) dostáváme

$$c_{Vm} \simeq \frac{12\pi^4}{5} R \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 . \quad (7.58)$$

Tento vztah je v souladu s tvrzením III. termodynamického zákona, že pro  $T \rightarrow 0$ ,  $c_V \rightarrow 0$ . Dále je ve shodě s experimentálně zjištěným chováním tepelných kapacit pevných látek pro  $T \rightarrow 0$ , kdy tepelná kapacita klesá k nule jako *třetí mocnina teploty*.

## 7.3.6 Srovnání s experimentálními hodnotami

Na obrázku 7.9 vidíme srovnání teoretické závislosti tepelné kapacity několika pevných látek na teplotě dané Debyeovou a Einsteinovou teorií a experimentálně zjištěných hodnot při různých teplotách. Z grafu je patrné, že Debyeova teorie, na rozdíl od Einsteinovy, která selhává zejména za velmi nízkých teplot, aproximuje poměrně velmi dobře experimentálně zjištěné závislosti v celém intervalu teplot. Vytvořená teorie tepelných kapacit pevných látek samozřejmě není úplná. V případě kovů je nutno k spočtené tepelné kapacitě vyplývající z energie kmitavých pohybů atomů v krystalové mřížce ještě doplnit příspěvek k tepelné kapacitě od volných elektronů, který určíme v kapitole věnované aplikacím Fermi–Diracova rozdělení. Dále jsme zanedbali vnitřní stupně volnosti částic tvořících krystal, což pro

krystaly, kde v mřížkových bodech jsou místo atomů molekuly se svými vlastními vnitřními stupni volnosti, samozřejmě vede k odchýlkám od Debyeovy teorie a je nutné tuto skutečnost zohlednit.

Debyeovy teploty pevných látek  $\Theta_D$  lze určit buď experimentálně za velmi nízkých teplot použitím vztahu (7.58), který se fituje na naměřené závislosti, nebo z teoretického vztahu pro Debyovu frekvenci (7.49). Porovnání Debyových teplot pro několik pevných látek získaných těmito metodami je v tabulce 7.3. Vidíme, že hodnoty získané oběma způsoby jsou v poměrně dobré shodě.

# Kapitola 8

## Ideální klasický plyn

V této kapitole se budeme zabývat tzv. *ideálním klasickým plynem*. Ideální klasický plyn je modelový plyn, jehož popis je na rozdíl od popisu reálných plynů vyskytujících se v přírodě značně jednodušší a za určitých podmínek jej lze s rozumnou přesností použít k popisu plynů reálných. Prvním úkolem této kapitoly bude definovat vlastnosti ideálního klasického plynu. Začneme tím, že upřesníme, jaké vlastnosti musí mít reálné plyny, abychom je mohli považovat za *ideální*. Dále vysvětlíme význam přívlastku *klasický* a z translační partiční funkce ideálního plynu odvodíme kritérium pro to, aby ideální plyn mohl být popisován v klasickém přiblížení. Výsledkem těchto úvah bude, že všechny atomární a molekulární plyny za běžných teplot a tlaků můžeme popisovat v tomto přiblížení pomocí tzv. *Maxwell–Boltzmannovy statistiky*. Dále naznačíme odvození partičních funkcí *dvouatomových* klasických ideálních plynů, tedy partiční funkce translační, rotační, vibrační a elektronového obalu. Z těchto funkcí potom odhadneme teoretickou teplotní závislost tepelných kapacit těchto plynů a srovnáme ji s odhadem tepelných kapacit určených pomocí ekvipartičního teorému. V závěru kapitoly odvodíme *Maxwellovo rozdělení molekul ideálního klasického plynu podle rychlostí*. Zdůrazněme ještě, že výsledky obdržené v této kapitole lze aplikovat pouze na takové reálné plyny, které lze popsat v ideálním klasickém přiblížení. Popis ideálních plynů, které nejsou klasické ponecháme do 10. kapitoly, ve které pro ně odvodíme kvantové statistiky *Fermi–Diracovu* a *Bose–Einsteinovu*.

## 8.1 Specifikace ideálního klasického plynu

### 8.1.1 Ideální aproximace

Ideální plyn je přiblížením, které lze s rozumnou přesností použít k popisu reálných plynů tvořených molekulami, atomy, elektrony, fotony a dalšími částicemi, pokud se částice tvořící plyn mohou *téměř volně* pohybovat v prostoru. To je splněno tehdy, je-li energie převážně většiny probíhajících vzájemných interakcí mezi částicemi plynu zanedbatelně malá vůči střední kinetické energii částic plynu

a pouze při nesmírně krátce trvajících srážkách částic interaguje velmi malá část z celkového počtu částic plynu silně. Reálný plyn lze tedy popisovat v ideálním přiblížení jestliže je celková střední kinetická energie částic plynu  $\overline{E}_k$  daleko větší než celková střední potenciální energie  $\overline{E}_p$  vyplývající ze vzájemného silového působení částic plynu, tedy

$$\overline{E}_k \gg \overline{E}_p \quad . \quad (8.1)$$

Podmínku použitelnosti této aproximace pro reálné plyny lze také formulovat tak, že střední vzdálenost mezi částicemi plynu  $\bar{l}$  musí být mnohem větší než rozměry částic plynu  $R_0$ , tedy

$$\bar{l} \gg R_0 \quad . \quad (8.2)$$

Pro atomové a molekulární plyny za *normálních podmínek*<sup>1</sup> je střední vzdálenost částic  $\bar{l} \simeq 30 \text{ \AA}$  a průměr molekul  $R_0 \simeq 3 \text{ \AA}$ . Vzhledem k tomu, že na těchto vzdálenostech působí mezi molekulami pouze velmi slabé krátkodosahové *van der Waalsovy síly* klesající se sedmou mocninou vzdálenosti, je možné atomové a molekulární plyny blízko normálních podmínek považovat za ideální.

Skutečnost, že převážná většina molekul plynu spolu v tomto přiblížení téměř neinteraguje, vede k tomu, že celkovou energii plynu lze s rozumnou přesností zapsat jednoduše jako součet kinetických energií jednotlivých molekul. Jsou-li  $\epsilon_r$  energie jednotlivých energetických stavů dostupných jednotlivým částicím plynu<sup>2</sup> a  $n_r$  počet částic v těchto energetických stavech, tzv. *obsazovací čísla jednotlivých stavů*, lze pro celkovou energii plynu  $E_R$ , kde index  $R$  označuje stav plynu jako celku, tedy tzv.  $N$  *částicový stav* daný jednotlivými obsazovacími čísly  $n_r$ , psát

$$E_R = E(n_1, n_2, \dots, n_r, \dots) = \sum_r n_r \epsilon_r \quad , \quad (8.3)$$

přičemž sčítání provádíme přes všechny diskrétní energetické stavy dostupné jednotlivým částicím. Pro obsazovací čísla  $n_r$  jednotlivých energetických stavů musí přirozeně platit

$$N = \sum_r n_r \quad , \quad (8.4)$$

tedy posčítáme-li počty částic ve všech stavech dostaneme celkový počet částic systému  $N$ .

### 8.1.2 Klasická aproximace

Podívejme se nyní detailněji na výpočet partiční funkce ideálního plynu, tedy plynu s vlastnostmi diskutovanými v předešlém článku. V článku 6.2.1 jsme odvodili tzv. *jednočásticovou partiční funkci*, tedy partiční funkci pro ideální plyn obsahující jednu částici

$$z_1 = \sum_r e^{-\beta \epsilon_r} = V \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} \quad , \quad (8.5)$$

<sup>1</sup>Normálními podmínkami rozumíme normální teplotu  $T = 0 \text{ C}$  a tlak  $p = 101,325 \text{ kPa}$ .

<sup>2</sup>Jinak řečeno, možné kinetické energie jednotlivých částic plynu, které jak víme z článku 2.2.4, jsou kvantované.

kde  $r$  indexuje jednotlivé energetické stavy, v nichž se může částice vyskytovat, tedy *jednočasticové stavy*. Dále jsme uvedli, že v *klasickém přiblížení* platí pro partiční funkci  $N$  částicového ideálního plynu vztah

$$Z_N = \frac{z_1^N}{N!} \quad , \quad (8.6)$$

kde faktoriál počtu částic plynu vystupuje ve jmenovateli díky tomu, že částice plynu jsou *nerozlišitelné* (viz čl. 6.2.3).

Napišme nyní pozorně vztah pro partiční funkci  $N$  částicového ideálního plynu. Z definice plyne, že

$$Z_N = \sum_R e^{-\beta E_R} \quad , \quad (8.7)$$

kde  $R$  označuje jednotlivé  $N$  částicové energetické stavy, tedy stavy v nichž se může plyn vyskytovat jako celek. Tento vztah lze pomocí vztahů (8.3) a (8.4) snadno přepsat jako

$$Z_N = \sum_{\substack{n_1, n_2, \dots \\ \sum_r n_r = N}} e^{-\beta \sum_r n_r \epsilon_r} \quad . \quad (8.8)$$

Abychom si udělali představu o jednotlivých členech tomto v součtu, rozepíšeme předchozí vztah, pro ideální plyn složený pouze ze *dvou částic*. Dostáváme

$$Z_2 = \sum_R e^{-\beta E_R} = \left[ \sum_r e^{-\beta n_r \epsilon_r} \right] \left[ \sum_s e^{-\beta n_s \epsilon_s} \right] \quad , \quad (8.9)$$

kde

$$E_R = n_r \epsilon_r + n_s \epsilon_s \quad . \quad (8.10)$$

Rovnice (8.9) lze upravit následovně

$$Z_2 = \left[ \sum_r e^{-\beta n_r \epsilon_r} \right] \left[ \sum_s e^{-\beta n_s \epsilon_s} \right] = \sum_r e^{-2\beta \epsilon_r} + \frac{1}{2!} \sum_{r, s, r \neq s} e^{-\beta(\epsilon_r + \epsilon_s)} \quad . \quad (8.11)$$

První člen  $\sum_r e^{-2\beta \epsilon_r}$  započítává situace, kdy jsou obě částice v témže stavu, tedy  $r = s$  a  $n_r = 2$ . Druhý člen započítává případy, kdy je každá částice v jiném stavu, tedy  $r \neq s$  a  $n_r = n_s = 1$ . Člen  $1/2!$  ve jmenovateli u druhého členu zohledňuje skutečnost, že prohodíme-li částice mezi stavy  $r$  a  $s$ , stav plynu se nezmění. Jedná se tedy o zohlednění skutečnosti, že částice plynu jsou nerozlišitelné. Podobně bychom mohli napsat partiční funkci  $N$  částicového ideálního plynu

$$\begin{aligned} Z_N = & \underbrace{\sum_r e^{-N\beta \epsilon_r} + \sum_r e^{-(N-1)\beta \epsilon_r} \frac{1}{1!} \sum_s e^{-\beta \epsilon_s} + \sum_r e^{-(N-2)\beta \epsilon_r} \frac{1}{2!} \sum_s e^{-\beta \epsilon_s} \sum_t e^{-\beta \epsilon_t} + \dots}_{\text{členy zohledňující situaci, kdy je v jednom stavu 2 a více částic}} \\ & + \frac{1}{N!} \underbrace{\left[ \sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \right] \cdot \left[ \sum_s e^{-\beta \epsilon_s} \right] \cdot \left[ \sum_t e^{-\beta \epsilon_t} \right] \dots}_{N \text{ identických členů zohledňujících případy, kdy je v každém stavu jediná částice}} \quad . \quad (8.12) \end{aligned}$$

Ze vztahů (8.11) a (8.12) jasně vyplývá, že partiční funkce ideálního  $N$  částicového plynu

$$Z_N \neq \frac{z_1^N}{N!} \quad , \quad (8.13)$$

protože *nezahrnuje členy, které vyjadřují případy, kdy v jednom stavu jsou dvě a více částic.*

Nyní lze přikročit k vysvětlení významu přívlastku klasický. Pokud lze v rovnici (8.12) zanedbat členy započítávající situace, kdy je v jednom stavu více než jedna částice, mluvíme o tzv. *klasickém přiblížení* a pro  $N$  částicový ideální plyn v této aproximaci lze pro partiční funkci psát

$$Z_N = \frac{z_1^N}{N!} \quad , \quad (8.14)$$

kde faktor  $\frac{1}{N!}$  vyplývá z faktu, že částice jsou nerozlišitelné. Zbývá specifikovat kritérium pro klasický plyn. Má-li být plyn popsán v klasické aproximaci, musí být *pravděpodobnost, že jednočásticové stavy jsou obsazené více než jednou částicí, zanedbatelně malá*. Jinými slovy, většina z množiny dostupných jednočásticových stavů je prázdná, pouze jejich malá část je obsazena jednou částicí a zcela zanedbatelný počet stavů je obsazen více než jednou částicí. Tato situace nastává jestliže počet stavů v daném energetickém pásu je mnohem větší než počet částic plynu, které mají energie z tohoto pásu.

Formulujme nyní tuto podmínku matematicky. Pravděpodobnost, že nějakou částici plynu nalezneme v energetickém stavu  $r$ , tedy ve stavu s kinetickou energií jejího translačního pohybu  $\epsilon_r$ , je dána kanonickým rozdělením<sup>3</sup>

$$P_r = \frac{1}{z_1} e^{-\beta\epsilon_r} \quad . \quad (8.15)$$

Z pravděpodobnosti  $P_r$  výskytu částice v energetickém stavu  $r$  lze okamžitě určit střední počet částic v daném stavu

$$\bar{n}_r = NP_r \quad , \quad (8.16)$$

kde  $N$  je celkový počet částic plynu. Podmínku pro klasičnost plynu lze tedy formulovat tak, že *střední počty částic v jednotlivých stavech jsou mnohem menší než jedna, tedy*

$$\bar{n}_r \ll 1 \quad , \quad \text{pro všechna } r \quad . \quad (8.17)$$

Tím jsme obdrželi velmi důležitou *postačující podmínku*, kterou musí splňovat plyn, aby mohl být považovaný za klasický.

### 8.1.3 Kvantové a klasické plyny

Problematiku diskutovanou v předešlém článku lze nahlédnout z jiného úhlu. Víme, že reálné plyny se skládají z částic, které mají kvantovou povahu. Každé pohybující se částici plynu odpovídá podle

---

<sup>3</sup>Částice představuje zkoumaný systém, ostatní částice plynu představují tepelnou lázeň.

kvantové mechaniky *de Broglieho vlna*. Pokud se *de Broglieho* vlnové balíky jednotlivých částic překrývají, dochází k tzv. *výměnné interakci*, plyn vykazuje kvantové chování, nelze ho popsat pomocí klasické statistiky a je nutné, podle druhu částic plynu, použít jednu z kvantových statistik, které odvodíme v 10. kapitole. Odvodíme nyní kvantitativní kritérium vycházející ze vztahu (8.17), které nám umožní rozhodnout, zda nějaký konkrétní reálný plyn lze popsat klasicky nebo je nutno jej popisovat kvantově. Dosazením vztahů (8.16), (8.15) a vztahu pro jednočásticovou partiční funkci danou rovnicí (6.19) do podmínky (8.17) dostaneme

$$\bar{n}_r = \frac{N}{z_1} e^{-\beta\epsilon_r} \implies \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{N}{V} \ll 1, \quad \text{pro všechna } r, \quad (8.18)$$

kde jsme za Boltzmannův faktor  $e^{-\beta\epsilon_r} \leq 1$  dosadili jeho maximální možnou hodnotu, jedna. Z tohoto vztahu je zřejmé, že v limitě pro  $h \rightarrow 0$  je tato podmínka splněna vždy, což je také důvodem pro to, že se plyny splňující tuto podmínku nazývají *klasické*.

Této podmínce lze dát jasný fyzikální smysl, odhadneme-li *de Broglieho střední vlnovou délku*  $\bar{\Lambda}_{dB}$  příslušející tepelným pohybům částic plynu. Je-li střední translační kinetická energie jednotlivých částic plynu

$$\overline{\epsilon^{(tr)}} = \frac{3}{2} kT, \quad (8.19)$$

dostáváme pro střední hybnost částic

$$\overline{p^{(tr)}} = m\bar{v} = \sqrt{2m\overline{\epsilon^{(tr)}}} = \sqrt{3mkT}. \quad (8.20)$$

De Broglieho střední vlnovou délku částic plynu lze tedy odhadnout vztahem<sup>4</sup>

$$\bar{\Lambda}_{dB} \simeq \frac{h}{\overline{p^{(tr)}}} = \frac{h}{\sqrt{3mkT}}. \quad (8.21)$$

Podmínku (8.18) lze upravit s využitím přesného vztahu (8.22)

$$\bar{\Lambda}_{dB} = \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{1}{2}} \ll \sqrt[3]{\frac{V}{N}} \simeq \bar{l} \implies \bar{\Lambda}_{dB} \ll \bar{l}, \quad (8.23)$$

kde  $\bar{l}$  je střední vzdálenost částic plynu.

Dostali jsme fyzikálně jasnou podmínku pro to, kdy lze pro ideální plyn použít klasickou Maxwell-Boltzmannovu statistiku a kdy je nutné použít odpovídající statistiku kvantovou. Je-li střední vzdálenost mezi částicemi plynu mnohem větší než je střední *de Broglieho* vlnová délka odpovídající tepelnému

<sup>4</sup>Přesněji se tepelná *de Broglieho* vlnová délka definuje vztahem

$$\bar{\Lambda}_{dB} \equiv \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (8.22)$$

a je přibližně rovna střední hodnotě *de Broglieho* vlnových délek částic s hmotností  $m$  s rovnovážným rychlostním rozdělením odpovídajícím teplotě plynu  $T$ .

pohybu částic, lze použít klasickou statistiku. V tomto případě mezi částicemi nedochází k výměnným interakcím, plyn se chová jako klasický a je tzv. *nedegenerovaný*. Zvyšujeme-li hustotu plynu, nebo snižujeme-li jeho teplotu, střední vzdálenost mezi částicemi klesá, případně roste tepelná de Broglieho vlnová délka částic, vlnové balíky jednotlivých částic se začínají překrývat, plyn vykazuje kvantové chování a stává se *degenerovaným*. Podmínku (8.23) lze tedy brát za kritérium nedegenerovanosti plynu. Shrňme, že k degeneraci ideálního plynu přispívají tyto jeho vlastnosti nebo jejich kombinace:

1. vysoká hustota částic,
2. nízká teplota plynu,
3. malá hmotnost částic tvořících plyn.

Nyní aplikujeme výše odvozené kritérium klasičnosti ideálních plynů na vodíkový a elektronový plyn za pokojové teploty a na kapalné hélium.

### Vodíkový plyn

Vezměme plyn tvořený vodíkovými atomy při teplotě  $T = 300$  K a tlaku  $p = 100$  kPa. Částicová hustota plynu vyplývá ze stavové rovnice ideálního plynu

$$\frac{N}{V} = \frac{p}{kT} \simeq 2 \times 10^{25} \text{ m}^{-3} \quad ,$$

a tedy střední vzdálenost částic je

$$\bar{r}_0 \simeq 3,7 \times 10^{-9} \text{ m} \quad .$$

Dosadíme-li nyní do vztahu pro tepelnou de Broglieho vlnovou délku dostaneme

$$\Lambda_{dB} \simeq 10^{-10} \text{ m} \quad .$$

Vidíme tedy, že platí  $\bar{r}_0 \gg \Lambda_{dB}$  a plyn vodíkových atomů za normálních podmínek lze popisovat klasickým M–B rozdělením. Vzhledem k tomu, že atomární vodíkový plyn je plynem, který má ze všech ostatních atomárních a molekulárních plynů nejnižší možnou hmotnost částic a vzhledem k tomu, že de Broglieho vlnová délka roste s klesající hmotností částic, podmínka (8.23) je tím lépe splněna pro všechny ostatní atomární a molekulární plyny.

### Elektronový plyn

Vezměme nyní elektronový plyn v kovu při teplotě  $T = 300$  K. Vlastnosti elektronového plynu v kovech budeme detailně diskutovat později. Typická hustota elektronového plynu v kovech je shora omezena řádem  $10^{29} \text{ m}^{-3}$ , takže střední vzdálenost částic je

$$\bar{r}_0 \simeq 2 \times 10^{-10} \text{ m} \quad .$$



Teplotná de Broglieho vlnová délka pro elektronový plyn s těmito vlastnostmi je přibližně

$$\Lambda \simeq 4 \times 10^{-9} \text{ m} \quad ,$$

takže tento plyn rozhodně nelze považovat za klasický a k jeho popisu je nutné použít kvantové Fermi–Diracovo rozdělení pro fermionový ideální plyn. Snadno lze ukázat, že elektronový plyn v kovech zůstává degenerovaným až do značně vysokých teplot.

### Kapalné hélium

Kapalné hélium má částicovou hustotu  $\simeq 10^{29} \text{ m}^{-3}$ , takže střední vzdálenost heliových atomů je

$$\bar{r}_0 \simeq 4 \times 10^{-8} \text{ m} \quad .$$

Teplotě  $T \simeq 10 \text{ K}$  odpovídá de Broglieho vlnová délka

$$\Lambda_{dB} \simeq 4 \times 10^{-8} \text{ m} \quad .$$

Vidíme, že kapalné hélium bude nepochybně degenerované a v jeho chování lze proto očekávat kvantové efekty.

## 8.2 Partiční funkce víceatomových molekul

Nyní zaměříme pozornost na odvození partičních funkcí ideálních klasických plynů tvořených *víceatomovými molekulami*. Hamiltonián pro jednu molekulu uvažovaného plynu lze zapsat ve formě součtu hamiltoniánů

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(t)} + \mathcal{H}^{(r)} + \mathcal{H}^{(v)} + \mathcal{H}^{(e)} \quad , \quad (8.24)$$

takže energetické hladiny molekuly jsou

$$\epsilon_s = \epsilon_{s_t}^{(t)} + \epsilon_{s_r}^{(r)} + \epsilon_{s_v}^{(v)} + \epsilon_{s_e}^{(e)} \quad , \quad (8.25)$$

kde význam jednotlivých členů ve výše uvedených vztazích je následovný:

1.  $\mathcal{H}^{(t)}$  je hamiltonián odpovídající translačnímu pohybu těžiště molekuly a  $\epsilon_{s_t}^{(t)}$  je energetický stav  $s_t$  odpovídající translaci těžiště molekuly.
2.  $\mathcal{H}^{(r)}$  je hamiltonián odpovídající rotaci molekuly okolo jejího těžiště a  $\epsilon_{s_r}^{(r)}$  je odpovídající energetický stav  $s_r$  příslušný rotaci molekuly.
3.  $\mathcal{H}^{(v)}$  je hamiltonián odpovídající vibračnímu pohybu jader atomů z nichž je molekula složena, přičemž chemická vazba udržující molekulu pohromadě zde hraje roli pružiny.  $\epsilon_{s_v}^{(v)}$  je energie odpovídající vibračnímu energetickému stavu molekuly  $s_v$ .

4.  $\mathcal{H}^{(e)}$  je hamiltonián odpovídající energii elektronového obalu atomů tvořících molekulu.  $\epsilon_{s_e}^{(e)}$  je energie elektronových obalů atomů tvořících molekulu odpovídající energetickému stavu obalu  $s_e$ .

Vzhledem k aditivnosti hamiltoniánu víceatomových molekul dostáváme pro partiční funkci jedné molekuly vztah

$$\begin{aligned} z_1 &= \sum_{s_t, s_r, \dots} e^{-\beta(\epsilon_{s_t}^{(t)} + \epsilon_{s_r}^{(r)} + \epsilon_{s_v}^{(v)} + \epsilon_{s_e}^{(e)})} = \left( \sum_{s_t} e^{-\beta\epsilon_{s_t}^{(t)}} \right) \left( \sum_{s_r} e^{-\beta\epsilon_{s_r}^{(r)}} \right) \left( \sum_{s_v} e^{-\beta\epsilon_{s_v}^{(v)}} \right) \left( \sum_{s_e} e^{-\beta\epsilon_{s_e}^{(e)}} \right) = \\ &= z^{(t)} z^{(r)} z^{(v)} z^{(e)} \quad , \end{aligned} \quad (8.26)$$

takže výsledná partiční funkce je součinem partičních funkcí odpovídajících jednotlivým stupňům volnosti molekuly. Dále budeme proto postupovat tak, že spočteme postupně partiční funkce odpovídající jednotlivým stupňům volnosti molekuly. Pro jednoduchost se omezíme na *dvouatomové molekuly*.

## 8.2.1 Partiční funkce translační

Translační jednočásticová partiční funkce ideálního klasického plynu je dána vztahem

$$z^{(t)} = \sum_{s_t} e^{-\beta\epsilon_{s_t}^{(t)}} \quad , \quad (8.27)$$

přičemž těžiště molekuly se chová jako částice s hmotností  $m_1 + m_2$ , kde  $m_1$  a  $m_2$  jsou hmotnosti atomů tvořících molekulu. Ve výše uvedeném vztahu sčítáme přes všechny energetické stavy příslušné translaci molekuly. Vzhledem k tomu, že energetické hladiny odpovídající translaci jsou velmi blízko sebe, lze místo striktně kvantového přístupu skutečného sčítání přes jednotlivé energetické stavy, použít mnohem jednodušší klasickou aproximaci a součet nahradit integrací, a v podstatě tak nahradit velmi husté diskrétní energetické spektrum systému spojitým rozdělením energie. Dostaneme

$$z^{(t)} = \int_0^{\infty} \omega(\epsilon) e^{-\beta\epsilon} d\epsilon = \frac{CV}{2} \int_0^{\infty} \sqrt{\epsilon} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon = \quad (8.28)$$

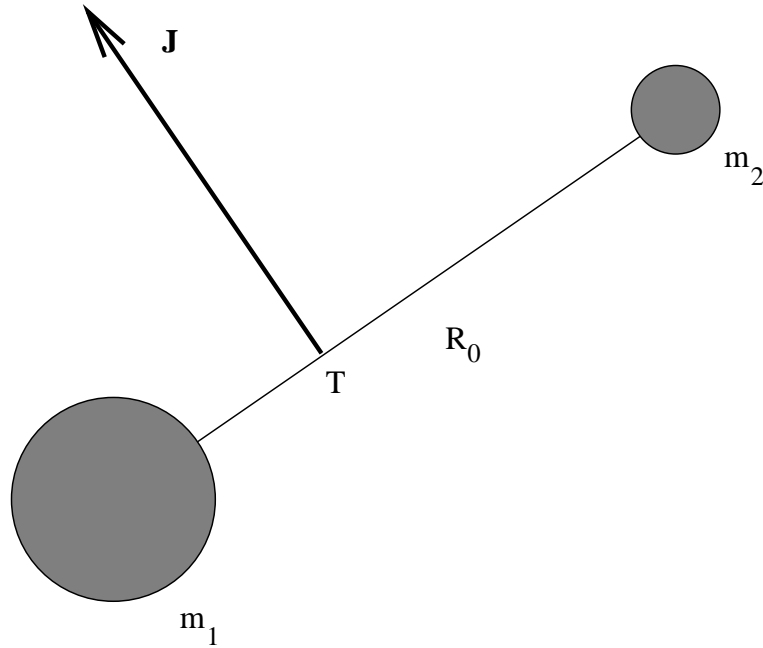
$$= \frac{CV}{2} \beta^{-\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx = \frac{CV}{2} \beta^{-\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad , \quad (8.29)$$

kde  $\omega(\epsilon)$  je hustota energetických stavů částice uzavřené v krabici objemu  $V$  daná vztahem (3.16). Při výpočtu jsme použili substituci  $x = \beta\epsilon$  a vztah

$$\int_0^{\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad . \quad (8.30)$$

Vypsáním konstant dostáváme konečný vztah pro jednočásticovou translační partiční funkci ideálního klasického plynu

$$z^{(t)} = \frac{[2\pi(m_1 + m_2)kT]^{\frac{3}{2}}}{h^3} V \quad . \quad (8.31)$$



Obrázek 8.1: Rotace pevné dvouatomové molekuly.

### 8.2.2 Partiční funkce rotační

Pro výpočet rotační partiční funkce dvouatomové molekuly budeme předpokládat, že molekula rotuje jako tuhá činka okolo svého těžiště  $T$ , na jejíchž koncích jsou atomy s hmotnostmi  $m_1$  a  $m_2$  ve vzdálenosti  $R_0$  (viz obr. 8.1). Moment setrvačnosti molekuly vzhledem k těžišti je

$$I = \frac{1}{2} \mu R_0^2, \quad (8.32)$$

kde

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (8.33)$$

je z mechaniky známá *redukovaná hmotnost*. Z kvantové mechaniky víme, že moment hybnosti takového rotátoru je kvantován a pro jeho kvadrát platí vztah

$$\mathbf{L}^2 = \hbar^2 J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (8.34)$$

kde  $J$  je kvantové číslo nabývající hodnot celých kladných čísel včetně nuly. Od momentu hybnosti rotátoru lze snadno přejít k jeho energii

$$\epsilon_{s_r}^{(r)} = \frac{\mathbf{L}^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (8.35)$$

Vektor  $\mathbf{L}$  může mít v prostoru různé orientace dané hodnotami kvantového čísla  $m_J$ , které určuje hodnoty jeho průmětu do význačného směru.  $m_J$  může nabývat hodnot všech celých čísel mezi  $-J$  a  $J$

$$m_J = -J, -J+1, \dots, 0, \dots, J-1, J, \quad (8.36)$$

celkem  $2J + 1$  hodnot. Každá energetická hladina charakterizovaná kvantovým číslem  $J$ , je tedy  $2J + 1$  krát degenerovaná. Pro rotační partiční funkci dostáváme

$$z^{(r)} = \sum_J \Omega(J) e^{-\beta \epsilon_J^{(r)}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-\frac{\beta \hbar^2}{2I} J(J+1)} \quad , \quad (8.37)$$

přičemž označení energetického stavu  $s_r$  jsme nahradili kvantovým číslem  $J$  a  $\Omega(J) = 2J + 1$  je počet energetických stavů příslušných energii dané kvantovým číslem  $J$ , nebo-li stupeň degenerace příslušné hladiny. Analyzujme nyní poslední vztah detailněji.

1. *Pro nízké teploty a malé momenty setrvačnosti molekul*

Pro pravděpodobnost obsazení energetických hladin  $P_J$  lze napsat úměru

$$P_J \propto (2J + 1) e^{-\frac{\beta \hbar^2}{2I} J(J+1)} \quad . \quad (8.38)$$

Pro velká  $\beta$  a malá  $I$  je pravděpodobnost obsazení vyšších rotačních energetických hladin velmi malá protože

$$\frac{\beta \hbar^2}{2I} = \frac{\hbar^2}{2IkT} \gg 1 \quad , \quad (8.39)$$

takže prakticky všechny molekuly plynu se nalézají v nízkých rotačních energetických stavech. Pro výpočet partiční funkce je tak rozhodujících jen několik prvních členů v součtu (8.37) a ostatní můžeme zanedbat. Budeme tedy aproximovat rotační partiční funkci prvními dvěma členy v součtu (8.37),

$$z^{(r)} \simeq 1 + 3 e^{-2\frac{\beta \hbar^2}{I}} \quad . \quad (8.40)$$

2. *Pro vysoké teploty a velké momenty setrvačnosti molekul*

V tomto režimu je

$$\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2IkT} \ll 1 \quad , \quad (8.41)$$

takže vzdálenost energetických hladin je mnohem menší než  $kT$ . Za těchto okolností lze partiční funkci určit kvaziklasicky tak, že přejdeme od součtu (8.37) k integrálu. Substitucí  $u = J(J+1)$  dostaneme vztah

$$z^{(r)} \simeq \int_0^{\infty} u e^{-\frac{\beta \hbar^2}{2I} u} = \frac{2I}{\beta \hbar^2} = \frac{2IkT}{\hbar^2} \quad . \quad (8.42)$$

Výsledný vztah je třeba ještě modifikovat jsou-li atomy v molekule stejného druhu, například  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , ..., a tedy nerozlišitelné. Potom stav, který vznikne otočením molekuly kolem osy rotace o  $180^\circ$  je identický se stavem původním, kdežto při odvození vztahu (8.42) jsme je považovali za různé. Způsob korekce je stejný jako v případě Gibbsova paradoxu. V takových případech vydělíme získanou partiční funkci faktorem  $1/2! = 1/2$ . Pro rotační partiční funkci dvouatomové molekuly v tomto režimu tím dostáváme výsledný vztah

$$z^{(r)} \approx \frac{2IkT}{\hbar^2 \sigma_0} \quad , \quad (8.43)$$

kde

$$\sigma_0 = \begin{cases} 1 & \text{pro molekuly tvořené atomy různých druhů (např. CO, HCl, ...),} \\ 2 & \text{pro molekuly tvořené stejnými atomy.} \end{cases} \quad (8.44)$$

Vzhledem k tomu, že typická vzdálenost rotačních energetických hladin je u molekul dvouatomových plynů  $\sim 10^{-4}$  eV, týká se tento režim většiny takových plynů za nepříliš nízkých teplot. Výjimkou je, díky svému malému momentu setrvačnosti, molekula vodíku  $H_2$  za teplot nižších než jsou pokojové.

Spočtěme ještě střední hodnotu rotační energie molekul dvouatomových plynů v tomto režimu

$$\overline{\epsilon^{(r)}} = -\frac{\partial \ln z^{(r)}}{\partial \beta} = kT \quad . \quad (8.45)$$

Tento výsledek není překvapením vzhledem k tomu, že dvouatomová molekula má v hamiltoniánu pro rotaci dvakrát zastoupenou zobecněnou hybnost (konkrétně dvě složky momentu hybnosti např.  $L_x$  a  $L_y$ )

$$\mathcal{H}^{(r)} = \frac{L_x^2}{2I_x} + \frac{L_y^2}{2I_y} \quad (8.46)$$

a příslušnou partiční funkci jsme počítali v klasickém přiblížení, takže výsledek musí být v souladu s ekvipartičním teorémem.

### 8.2.3 Partiční funkce vibrační

Jádra atomů tvořících molekulu, mohou díky pružnosti chemické vazby, vibrovat okolo svých rovnovážných poloh. V případě tzv. *malých kmitů* lze vibrace považovat za harmonické a pro jejich popis použít výsledků odvozených v kvantové teorii pro lineární harmonický oscilátor. Energie jednotlivých vibračních energetických hladin, které jak víme nejsou degenerovány, jsou dány vztahem

$$\epsilon_n^{(v)} = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + n\right) \quad , \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.47)$$

Z mechaniky je známo, že problém kmitání dvou částic spojených pružinou lze převést na kmitání jedné částice s hmotností rovnou redukované hmotnosti obou částic  $\mu$  danou vztahem (8.33). Pro frekvenci kmitů molekuly pak platí opět z mechaniky známý vztah

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}} \quad , \quad (8.48)$$

kde  $\kappa$  vyjadřuje tuhost chemické vazby mezi atomy v molekule. Pro partiční funkci kvantového harmonického oscilátoru jsme již dříve odvodili vztah (6.63) a jeho využitím dostáváme vibrační partiční funkci pro dvouatomové molekuly

$$z^v = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad . \quad (8.49)$$

Tabulka 8.1: Fyzikální vlastnosti některých dvouatomových molekul plynů. (Zdroj [9].)

Molekula	Meziatomová vzdálenost $R_0$ [Å]	Moment setrvačnosti $I/10^{-47}$ [kg m <sup>2</sup> ]	Tuhost vazby $\kappa/10^{-8}$ [N m]	Disociační energie [eV]
H <sub>2</sub>	0,74	0,46	5,1	4,48
N <sub>2</sub>	1,10	13,84	22,2	7,38
O <sub>2</sub>	1,21	19,13	11,3	5,08
Cl <sub>2</sub>	1,99	113,5	3,21	2,47
HCl	1,27	2,67	8,65	4,40
CO	1,13	14,37	18,6	9,61
NO	1,15	16,43	15,4	5,29

### 8.2.4 Partiční funkce elektronového obalu

Excitační energie ze základního do prvního excitovaného stavu  $\Delta\varepsilon$  je téměř u všech molekul rovna několika elektronvoltům. Vzhledem k tomu, že 1 eV odpovídá teplotě  $\simeq 10^4$  K, je za běžných teplot velmi nepravděpodobné obsazení vyšších než základních energetických hladin. Při výpočtu partiční funkce elektronového obalu lze tedy brát pouze první člen součtu, který se týká základní hladiny a další členy lze díky tomu, že  $\Delta\varepsilon/kT \gg 1$  zanedbat. Pro partiční funkci elektronového obalu lze tak psát

$$Z^{(e)} = \Omega_0 e^{-\beta\varepsilon_0} \quad , \quad (8.50)$$

kde  $\varepsilon_0$  je energie základní hladiny a  $\Omega_0$  stupeň degenerace základní hladiny elektronového obalu atomu, pokud tato hladina je vůbec degenerovaná.

## 8.3 Tepelné kapacity ideálních klasických plynů

Testem správnosti každé teorie je, zda dokáže správně interpretovat výsledky pozorování. V předchozím článku jsme odvodili partiční funkce klasických ideálních plynů a zbývá tedy otestovat správnost našich výsledků. Víme, že ze znalosti partiční funkce systému lze snadno určit střední hodnotu jeho energie a z té potom tepelnou kapacitu systému při konstantním objemu, tedy snadno měřitelnou veličinu. Spočtíme tedy tepelné kapacity klasických ideálních plynů s molekulami s různými konfiguracemi a počty atomů. Tyto výsledky potom srovnáme s měřenými hodnotami. Teoretické tepelné kapacity ideálních klasických plynů určíme nejprve klasicky pomocí ekvipartičního teorému a potom kvantově ze znalosti partičních funkcí jednotlivých vnitřních stupňů volnosti molekuly.

### 8.3.1 Klasicky z ekvipartičního teorému

Ekvipartiční teorém, který jsme odvodili pro klasické systémy říká, že na každý kvadratický člen, ať z obecněnou hybnost  $p_i$  nebo z obecněnou souřadnici  $q_i$  připadá střední hodnota energie  $kT/2$ . Nyní aplikujeme ekvipartiční teorém na různé klasické ideální plyny, přičemž jejich molekuly se budou skládat z  $r$  atomů. Nejprve určíme počty stupňů volnosti translačních  $s_t$ , rotačních  $s_r$  a vibračních  $s_v$  jednotlivých typů molekul:

#### 1. Jednoatomové molekuly

$$s_t = 3 \quad , \quad s_r = 0 \quad , \quad s_v = 0$$

#### 2. Víceatomové molekuly – lineární

$$s_t = 3 \quad , \quad s_r = 2 \quad , \quad s_v = 3r - 5$$

#### 3. Víceatomové molekuly – nelineární

$$s_t = 3 \quad , \quad s_r = 3 \quad , \quad s_v = 3r - 6$$

Počet translačních stupňů volnosti pro molekuly jednotlivých typů je triviální, do rotačních stupňů volnosti lineárních molekul nezapočítáváme stupeň volnosti okolo osy procházející všemi atomy molekuly<sup>5</sup>. Jednotlivé vibrační módy složitějších molekul ilustruje obrázek pro 3 atomovou lineární a nelineární molekulu (viz obr. 8.2). Připomeňme rovněž, že jeden vibrační stupeň volnosti představuje dva kvadratické členy v hamiltoniánu, protože celková energie harmonického oscilátoru je

$$\epsilon_v = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kq^2 \quad . \quad (8.51)$$

Celkový počet stupňů volnosti  $r$  atomové molekuly pak je

$$l = s_t + s_r + 2s_v \quad , \quad (8.52)$$

střední energie připadající na jednu molekulu

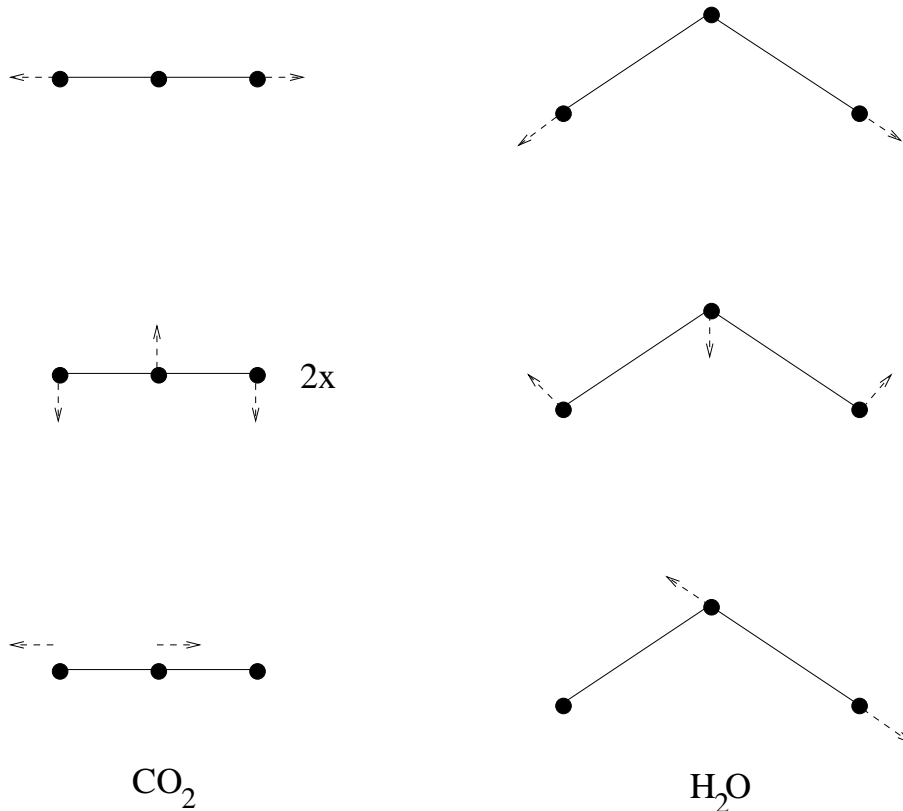
$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2}lkT \quad (8.53)$$

a molární tepelná kapacita plynu při konstantním objemu

$$c_{Vm} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{2}lR \quad . \quad (8.54)$$

Vidíme, že teoretické klasické tepelné kapacity jsou teplotně nezávislé v celém teplotním oboru a jejich velikost se pro 3 a víceatomové molekuly zvyšuje s rostoucím počtem počtem vibračních stupňů volnosti složitých molekul.

<sup>5</sup>Vysvětlení proč tomu tak je, ponecháme do článku věnovanému tepelným kapacitám ideálních klasických plynů určených kvantově.



Obrázek 8.2: Vibrační módy tříatomových lineárních např.  $\text{CO}_2$  a nelineárních např.  $\text{H}_2\text{O}$  molekul plynů. Druhý uvedený mód u lineární molekuly se díky dvěma možným polarizacím oscilací započítává dvakrát.

### Srovnání s experimentem

Takto předpovězené chování tepelných kapacit klasických ideálních plynů je pro většinu plynů v rozporu s experimentálními hodnotami, pouze pro jednoatomové plyny panuje velmi dobrá shoda prakticky v celém teplotním oboru a výjimkou velmi nízkých teplot. Tepelné kapacity dvou a víceatomových molekul za běžných teplot a vyšších jsou v souladu s teoretickými hodnotami klasických tepelných kapacit jen pokud do tepelné kapacity nezapočteme vibrační stupně volnosti molekul a u lineárních molekul rotační stupeň volnosti kolem podélné osy molekuly. Od poloviny 19. století, kdy byla tato skutečnost zjištěna se ty stupně volnosti molekul, které nepřispívají k tepelné kapacitě plynů nazývají *zamrzlé*. Vysvětlení existence zamrzlých stupňů volnosti představovalo pro klasickou fyziku neřešitelný problém, který byl vyřešen až na začátku 20. století fyzikou kvantovou. Navíc pro nízké teploty se hodnoty experimentálně získaných tepelných kapacit výrazně liší od teoretických a teoreticky předpovězené konstantní tepelné kapacity plynů pro  $T \rightarrow 0$  jsou v rozporu se III. termodynamickým zákonem, který požaduje aby  $c_{Vm} \rightarrow 0$  pro  $T \rightarrow 0$ .



Tabulka 8.2: Teploty  $\Theta_r$  a  $\Theta_v$  pro několik dvouatomových plynů. (Zdroj [7].)

Molekula	$\Theta_r$ [K]	$\Theta_v$ [K]
H <sub>2</sub>	85,4	6100
N <sub>2</sub>	2,9	3340
O <sub>2</sub>	2,1	2230
HCl	15,2	4140

### 8.3.2 Kvantově z partičních funkcí

S využitím výsledků z předešlých článků, kde jsme zabývali výpočty partičních funkcí dvouatomových molekul, lze snadno vysvětlit zmíněný nesoulad teoretických tepelných kapacit plynů s pozorovanými. Lze rovněž snadno objasnit příčinu zamrznutí vibračních stupňů volnosti a rotačního stupně volnosti u lineárních molekul, který odpovídá rotaci kolem podélné osy molekuly, tedy osy procházející atomy tvořícími molekulu.

#### Translační tepelná kapacita

Chování translační části tepelné kapacity plynů velmi dobře odpovídá předpovědi získané aplikací ekvipartičního teorému, tedy že je teplotně nezávislá až do velmi nízkých teplot a její hodnota je

$$c_{Vm}^{(t)} = \frac{3}{2}kN_A = \frac{3}{2}R \quad , \quad (8.55)$$

pro všechny druhy molekul. Tato skutečnost je snadno vysvětlitelná díky tomu, že vzdálenosti translačních energetických hladin  $\Delta\epsilon^{(t)}$  jsou extrémně malé a proto v celém intervalu teplot (s výjimkou extrémně nízkých) je velmi dobře splněna podmínka platnosti ekvipartičního teorému  $\Delta\epsilon^{(t)} \ll kT$ .

#### Rotační tepelná kapacita

Příspěvek rotace molekul k tepelné kapacitě dvouatomových plynů určíme z rotační partiční funkce. Tu jsme odvodili pro dva režimy:

##### 1. Oblast nízkých teplot

Vzhledem k tomu, že střední hodnota energie rotačního pohybu molekuly je dána známým vztahem

$$\overline{\epsilon^{(r)}} = -\frac{\partial \ln z^{(r)}}{\partial \beta} \quad (8.56)$$

a rotační partiční funkci v této teplotní oblasti jsme aproximovali vztahem (8.40), lze pro logaritmus  $z^{(r)}$  psát

$$\ln z^{(r)} \simeq \ln[1 + 3 e^{-2\frac{\beta\hbar^2}{I}}] \simeq 3 e^{-2\frac{\beta\hbar^2}{I}} \quad , \quad (8.57)$$

kde jsme využili skutečnosti, že druhý člen v součtu za logaritmem je v této oblasti teplot malý a vztahu pro počítání s malými čísly<sup>6</sup>  $\ln [1 + \epsilon] \simeq \epsilon$ . Pro střední hodnotu energie rotačního pohybu molekuly dostaneme ze vztahu (8.56)

$$\overline{\epsilon^{(r)}} = 6 \frac{\hbar^2}{I} e^{-\frac{2\beta\hbar^2}{I}} = 6k\Theta_r e^{-\frac{2\Theta_r}{T}} \quad , \quad (8.58)$$

kde konstanta  $\Theta_r$  má význam teploty a je daná vlastnostmi molekuly, konkrétně jejím momentem setrvačnosti  $I$ , který lze experimentálně získat z infračervené spektroskopie.  $\Theta_r$  je definována vztahem

$$\Theta_r \equiv \frac{\hbar^2}{Ik} \quad (8.59)$$

a její hodnoty pro některé dvouatomové molekuly jsou uvedeny v tabulce 8.2. Pro příspěvek rotace molekul k tepelné kapacitě dvouatomových plynů lze pro teploty  $T \ll \Theta_r$ , kdy jsou splněny předpoklady použité pro výpočet použité partiční funkce, psát

$$c_{V_m}^{(r)} = N_A \left( \frac{\partial \overline{\epsilon^{(r)}}}{\partial T} \right)_V = 12R \left( \frac{\Theta_r}{T} \right)^2 e^{-2\frac{\Theta_r}{T}} \quad , \quad \text{pro} \quad T \ll \Theta_r \quad . \quad (8.60)$$

Vidíme, že odhad rotačního příspěvku k tepelné kapacitě v oblasti velmi nízkých teplot je v souladu s požadavkem III. termodynamického zákona, aby pro  $T \rightarrow 0$  platilo  $c_{V_m}^{(r)} \rightarrow 0$ .

## 2. Oblast vysokých teplot

Pro oblast vysokých teplot jsme rotační partiční funkci aproximovali vztahem

$$z^{(r)} \approx \frac{2I}{\hbar^2 \beta \sigma_0} \quad , \quad (8.61)$$

jejíž logaritmus lze napsat jako

$$\ln z^{(r)} = -\ln \beta + \ln \frac{2I}{\hbar^2 \sigma_0} \quad , \quad (8.62)$$

a tedy

$$\overline{\epsilon^{(r)}} = \frac{1}{\beta} = kT \quad . \quad (8.63)$$

Pro hledanou tepelnou kapacitu tedy dostáváme stejný vztah jako jsme obdrželi aplikací ekvipartičního teorému

$$c_{V_m}^{(r)} = N_A k = R \quad \text{pro} \quad T \gg \Theta_r \quad , \quad (8.64)$$

což ovšem není překvapením, vzhledem k tomu, že partiční funkci jsme v tomto případě počítali kvaziklasicky.

<sup>6</sup>První člen Taylorova rozvoje.

Přechodovou oblastí teplot, mezi oběma extrémy se zde nebudeme zabývat. Poznamenejme jen, že v této oblasti lze užít k výpočtu partiční funkce (8.37) Eulerova sumačního vzorce. Více lze nalézt v [7].

Zbývá ještě odpovědět na otázku, proč se v rotačním příspěvku k tepelné kapacitě lineárních molekul neprojevuje rotace kolem osy procházející podélnou osou molekuly. Vzdálenosti rotačních energetických hladin jsou nepřímo úměrné momentu setrvačnosti molekuly kolem příslušné osy rotace. Vzdálenost nulté a první rotační energetické hladiny s  $J = 0$  a  $J' = 1$ , pro rotace okolo os kolmých na podélnou osu molekuly, kdy typické momenty setrvačnosti dvouatomových molekul jsou  $\sim 10^{-46}$  kg m<sup>2</sup>, je

$$\Delta\epsilon^{(r)} = \frac{\hbar^2}{I} \simeq 10^{-22} \text{ J} \simeq 10^{-3} \text{ eV} \quad . \quad (8.65)$$

Teplotu plynu pro to, aby se realizoval zmíněný kvantový přechod s nezanedbatelnou pravděpodobností lze odhadnout ze vztahu

$$kT \simeq \Delta\epsilon^{(r)} \quad . \quad (8.66)$$

Tomuto přechodu odpovídá teplota  $T \simeq 10$  K, což koresponduje s hodnotami  $\Theta_r$  uvedenými v tabulce (8.2). Rotuje-li molekula kolem své podélné osy, je její moment setrvačnosti alespoň o 3 řády menší než v případě její rotace kolem os na uvažovanou osu kolmé, takže také vzdálenost rotačních energetických hladin a excitační teplota daného přechodu je o tři řády větší, tedy  $T \simeq 10^4$  K. Stupeň volnosti molekuly odpovídající rotaci molekuly kolem podélné osy se tedy excituje až při velmi vysokých teplotách a za běžných teplot je zamrzlý.

### Vibrační tepelná kapacita

Vibrační část vnitřní energie dvouatomových molekul spočteme pomocí známého vztahu pro střední energii z vibrační partiční funkce 8.49. Dostaneme

$$\bar{\epsilon}^v = \hbar\omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} + 1} \right) \quad . \quad (8.67)$$

Pro vibrační část tepelné kapacity dostáváme

$$c_{V_m}^v = N_A \frac{\partial \bar{\epsilon}^v}{\partial T} = N_A \hbar\omega \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} + 1} \right) = N_A k \frac{\hbar^2 \omega^2}{k^2 T^2} \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1)^2} = R \left( \frac{\Theta_v}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_v}{T}}}{(e^{\frac{\Theta_v}{T}} - 1)^2} \quad , \quad (8.68)$$

kde parametr  $\Theta_v$  má rozměr teploty a je definován vztahem

$$\Theta_v \equiv \frac{\hbar\omega}{k} \quad . \quad (8.69)$$

Zkoumejme nyní chování vibrační části tepelné kapacity plynů v oblasti nízkých a vysokých teplot:

1. Pro nízké teploty

V této oblasti platí

$$\frac{\Theta_v}{T} \gg 1 \quad , \quad (8.70)$$

takže ve jmenovateli vztahu (8.68) můžeme zanedbat jedničku proti  $e^{\frac{\Theta_v}{T}}$ . Dostáváme

$$c_{V_m}^v = R \left( \frac{\Theta_v}{T} \right)^2 e^{-\frac{\Theta_v}{T}} \quad . \quad (8.71)$$

Pro velmi nízké teploty dostáváme shodu se III. termodynamickým zákonem, což je důsledkem skutečnosti, že jsme vibrační partiční funkci počítali správně kvantově.

2. Pro vysoké teploty

Zde platí

$$\frac{\Theta_v}{T} \ll 1 \quad (8.72)$$

a jde nám tedy o určení limity vztahu (8.68) pro  $x \rightarrow 0$ , kde jsme provedli substituci  $x = \Theta_v/T$ . Tuto limitu lze snadno určit dvojitou aplikací L'Hospitalova pravidla

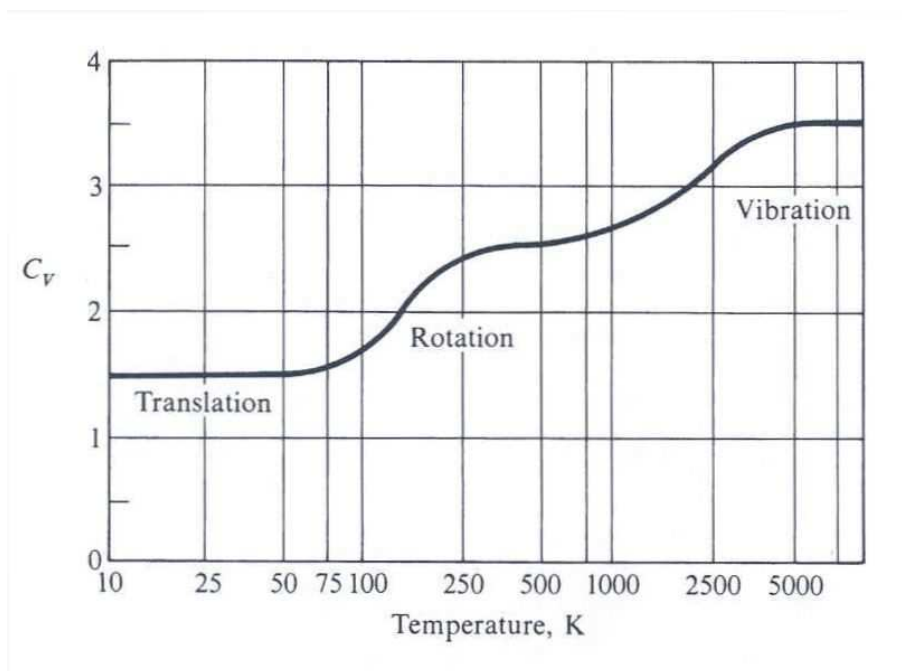
$$c_{V_m}^v = R \lim_{x \rightarrow 0} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = R \quad . \quad (8.73)$$

Příspěvek vibrace dvouatomových molekul k tepelné kapacitě plynu je za vysokých teplot ve shodě s ekvipartičním teorémem roven  $R$ .

Otázkou zůstává, proč jsou za běžných teplot příspěvky vibrace molekul k tepelné kapacitě nulové. Vysvětlení je jednoduché. Vibrační energetické spektrum molekul je ekvidistantní a vzdálenosti jednotlivých hladin jsou dány součinem  $\hbar\omega$ . Vibrační frekvence molekul jsou měřitelné metodami infračervené spektroskopie a jejich typické hodnoty jsou  $\omega \simeq 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Tomu odpovídá vzdálenost vibračních energetických hladin  $\hbar\omega \simeq 10^{-20} \text{ J} \simeq 0,1 \text{ eV}$ . Aby s nezanedbatelnou pravděpodobností došlo k přechodu systému z nulté na první vibrační hladinu musí platit  $kT \simeq \hbar\omega$  čemuž odpovídá teplota řádu  $10^3 \text{ K}$ . Vidíme tedy, že za běžných teplot zůstávají vibrace molekul na nulové energetické hladině a i když zvyšujeme teplotu plynu, vibrace žádnou energii neabsorbují a vibrační příspěvek k tepelné kapacitě plynu je nulový. Až při teplotách řádu  $10^3 \text{ K}$  se vibrace jednotlivých molekul začínají dostávat na 1. energetickou hladinu, což je spojeno s absorpcí energie a tepelná kapacita systému začíná stoupat. Záhadu zamrzlých vibračních stupňů volnosti z klasické fyziky lze pomocí kvantové fyziky velmi snadno a přirozeně vysvětlit.

### Srovnání s experimentem

S využitím kvantové mechaniky se nám podařilo vysvětlit všechny experimentální skutečnosti týkající se tepelné závislosti tepelných kapacit dvouatomových ideálních klasických plynů. Tato závislost



Obrázek 8.3: Experimentální teplotní průběh tepelné kapacity  $c_{V_m}$  pro vodíkový plyn  $H_2$  v jednotkách  $R$ . (Zdroj [2].)

je znázorněna na obrázku 8.3. Jasně zde vidíme tři oblasti. V nízkoteplotní oblasti, kdy jsou zcela excitovány translační stupně volnosti zůstává tepelná kapacita konstantní až do teplot řádově  $10^2$  K, podle druhu molekuly. Tepelná kapacita je zde ve shodě s ekvipartičním teorémem, pokud uvažujeme pouze translační stupně volnosti molekul. Nad uvedenou teplotou začíná  $c_{V_m}$  opět růst, což je způsobeno postupnou excitací rotačních stupňů volnosti molekul. Následuje další, víceméně konstantní oblast  $c_{V_m}$ , kdy  $kT \gg \Delta\epsilon^r$ . Zde je opět  $c_{V_m}$  v souladu s ekvipartičním teorémem při započtení translačních a relevantních rotačních stupňů volnosti. Do této oblasti teplot spadá pokojová teplota. Tato oblast končí u teplot řádově  $10^3$  K, kdy se začínají excitovat vibrační stupně volnosti molekul, což doprovází další růst tepelné kapacity, který opět končí při teplotách  $kT \gg \Delta\epsilon^v$ , kdy jsou všechny molekuly v excitovaných vibračních stavech. V tomto stavu je  $c_{V_m}$  dáno ekvipartičním teorémem, přičemž do stupňů volnosti zahrneme i vibrační stupně volnosti molekuly.

## 8.4 Maxwelllovo–Boltzmannovo rozdělení

Vezměme *jednu molekulu* plynu teploty  $T$ , který je dostatečně zředěný, takže lze zanedbat mezimolekulární síly a plyn tedy můžeme považovat za ideální. Pro energii dané molekuly platí

$$\epsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \epsilon^{(int)} \quad , \quad (8.74)$$

kde  $\mathbf{p}$  je hybnost molekuly,  $m$  její hmotnost a  $\epsilon^{(int)}$  energie daná jejími vnitřními stupni volnosti, například rotační energií, vibrační energií a energií elektronového obalu. Zatímco klasický popis translačních stupňů volnosti je vynikajícím přiblížením, vnitřní stupně volnosti molekuly je nutno popsat kvantově.

Naším úkolem je najít pravděpodobnost toho, že zkoumanou molekulu nalezneme v daném vnitřním stavu a zároveň v dané oblasti fázového prostoru vymezené předpisem

$$\mathbf{r}, \mathbf{r} + d^3\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{p} + d^3\mathbf{p} \quad .$$

Na tuto úlohu lze použít kanonické rozdělení, přičemž systém  $A$  je zkoumaná molekula plynu a tepelná lázeň  $A'$  je tvořena ostatními molekulami plynu s nimiž si zkoumaná molekula vyměňuje energii (viz článek 5.1). Hledaná pravděpodobnost je úměrná objemu výše vymezené oblasti ve fázovém prostoru, tedy počtu  $\mu$ -stavů obsažených v daném objemu velikosti  $d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p}$  a je váhovaná Boltzmannovým faktorem. Dostáváme tak pravděpodobnost toho, že v daném elementu fázového prostoru nalezneme molekulu, jejíž vnitřní kvantový stav je  $s$

$$P_s(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} \propto e^{-\beta[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \epsilon_s^{(int)}]} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} = e^{-\beta\frac{\mathbf{p}^2}{2m}} e^{-\beta\epsilon_s^{(int)}} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} \quad . \quad (8.75)$$

Jaká je nyní pravděpodobnost  $P(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  toho, že v dané oblasti fázového prostoru najdeme molekulu v libovolném vnitřním stavu? Tu samozřejmě získáme posčítáním pravděpodobností  $P_s(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  přes všechny vnitřní kvantové stavy molekuly. Vzhledem k tomu, že výrazy  $\exp[-\beta\epsilon^{(int)}]$  nezávisí na  $\mathbf{r}, \mathbf{p}$ , je jejich součet přes všechny vnitřní stavy molekuly  $\sum_s \exp[-\beta\epsilon^{(int)}]$  číslo a lze ho tedy zahrnout do normovací konstanty, která zajistí, že integrujeme-li pravděpodobnost přes celý fázový prostor je roven tento integrál roven jedné. Pravděpodobnost  $P(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  je tedy úměrná

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} \propto e^{-\beta\frac{\mathbf{p}^2}{2m}} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} \quad . \quad (8.76)$$

Z tohoto výrazu nyní odvodíme tři rozdělovací funkce: *rozdělení vektoru rychlosti*, *rozdělení složky rychlosti* a *rozdělení rychlosti molekuly*.

### 8.4.1 Rozdělení vektoru rychlosti

Nyní chceme určit *střední počet molekul*  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v}$  s polohami v objemu vymezeném  $\mathbf{r}, \mathbf{r} + d^3\mathbf{r}$  a rychlostmi v oblasti vymezené  $\mathbf{v}, \mathbf{v} + d^3\mathbf{v}$ . Protože  $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ , pro tento počet platí

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} = C e^{-\beta\frac{m\mathbf{v}^2}{2}} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} \quad , \quad (8.77)$$

kde  $C$  je normovací konstanta, určená z podmínky

$$\int_{(\mathbf{r})} \int_{(\mathbf{v})} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{v} = N \quad , \quad (8.78)$$

tedy sečteme-li molekuly v celém fázovém prostoru, dostaneme celkový počet molekul plynu  $N$ . Integrujeme-li nyní rovnici (8.78) přes prostorové souřadnice, tedy přes všechny možné polohy molekuly v konfiguračním prostoru, dostaneme objem nádoby  $V$ . Kvadrát vektoru rychlosti lze napsat jako  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  a proto Boltzmannův faktor ve vztahu (8.77) lze napsat jako součin Boltzmannových faktorů, přičemž každý integrujeme přes jinou složku rychlosti. Máme

$$\begin{aligned} CV \left[ \int_{(\mathbf{v})} f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \right] &= CV \left( \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x \right) \left( \int_{-\infty}^{\infty} f(v_y) dv_y \right) \left( \int_{-\infty}^{\infty} f(v_z) dv_z \right) = \\ &= CV \left[ \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x \right]^3 = CV \left[ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta m v_x^2}{2}} dv_x \right]^3 = N \quad , \end{aligned} \quad (8.79)$$

kde integrál

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\beta m v_x^2}{2}} dv_x = \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}} \quad , \quad (8.80)$$

lze snadno určit pomocí substituce

$$x = \sqrt{\frac{\beta m}{2}} v_x$$

stejně jako v případě vztahu (6.15). Obdobně dostáváme

$$CV \left( \frac{2\pi}{\beta m} \right)^{\frac{3}{2}} = N \quad , \quad (8.81)$$

a tedy

$$C = \frac{N}{V} \left( \frac{\beta m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \quad . \quad (8.82)$$

Pro hledanou rozdělovací funkci tedy platí

$$f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} = n \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d^3\mathbf{v} \quad , \quad (8.83)$$

kde  $n = N/V$  je částicová hustota molekul plynu. V argumentu rozdělovací funkce  $f(\mathbf{v})$  jsme vynechali proměnnou  $\mathbf{r}$ , protože rozdělovací funkce nezávisí na poloze, takže rozložení rychlostí molekul plynu v konfiguračním prostoru je homogenní. Rozdělovací funkce  $f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v}$  udává střední počet molekul v jednotkovém objemu, které mají rychlosti v intervalu  $\mathbf{v}$  až  $\mathbf{v} + d^3\mathbf{v}$ . Všimněme si dále, že v argumentu funkce  $f(\mathbf{v})$  na pravé straně rovnice (8.83) nevystupuje  $\mathbf{v}$ , ale pouze velikost rychlosti molekuly  $v$ , takže

$$f(\mathbf{v}) = f(v) \quad . \quad (8.84)$$

Toto vyjadřuje skutečnost, že pravděpodobnost toho, že náhodně vybraná molekula plynu bude mít rychlost  $\mathbf{v}$ , závisí *pouze na velikosti rychlosti molekuly* a nikoli na jejím směru. Nalezená rozdělovací funkce je tedy v rychlostním prostoru *izotropní*.

### 8.4.2 Rozdělení složky rychlosti

Nyní odvodíme rozdělení jedné složky rychlosti, například  $v_z$ , tedy střední počet molekul v jednotce objemu se  $z$ -ovou složkou rychlosti v intervalu  $v_z, v_z + dv_z$ , bez ohledu na velikost ostatních složek rychlostí. Toto rozdělení lze snadno dostat ze vztahu (8.83) integrujeme-li tuto rozdělovací funkci přes  $v_x$  a  $v_y$ , tedy ty složky rychlostí na nichž nám nezáleží a mohou proto nabývat libovolných hodnot. Dostáváme

$$\begin{aligned}
 g(v_z) dv_z &= \int_{(v_x)} \int_{(v_y)} f(\mathbf{v}_z) d^3\mathbf{v} = \\
 &= n \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{(v_x)} \int_{(v_y)} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_x dv_y dv_z = \\
 &= n \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} \left[ \int_{(v_x)} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \right]^2 dv_z = \\
 &= n \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} \left( \sqrt{\frac{2\pi k T}{m}} \right)^2 dv_z ,
 \end{aligned}$$

takže výsledný vztah je

$$g(v_z) dv_z = n \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z \quad (8.85)$$

a ten je opět normalizován, tedy

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_z) dv_z = n \quad . \quad (8.86)$$

Rozdělovací funkce (8.85) má tvar *Gaussovy křivky* a pro molekuly kyslíku a dvě teploty plynu  $T = 300$  a  $600$  K je zobrazena v grafu na obrázku 8.4.

Všimněme si ještě, že rozdělovací funkci (8.83) lze přepsat jako

$$\frac{1}{n} f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} = \left[ \frac{g(v_x) dv_x}{n} \right] \left[ \frac{g(v_y) dv_y}{n} \right] \left[ \frac{g(v_z) dv_z}{n} \right] , \quad (8.87)$$

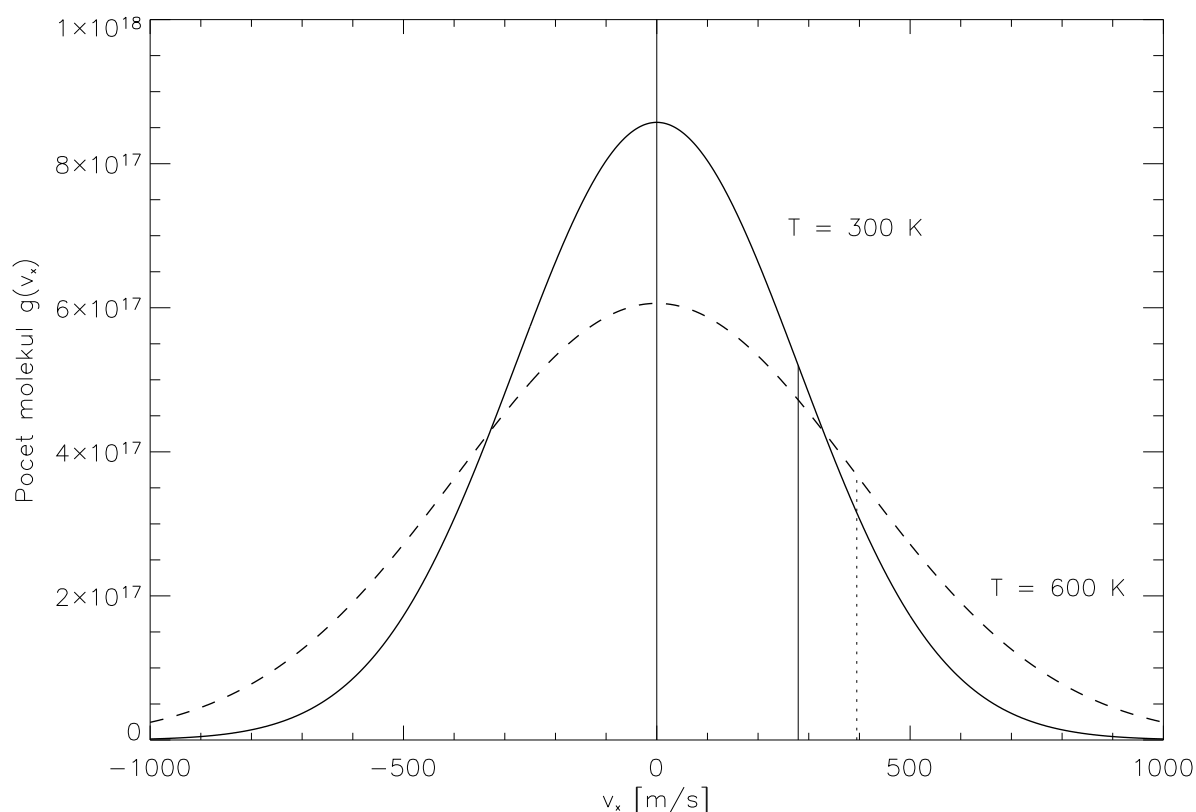
a proto pravděpodobnost, že vektor rychlosti molekuly leží v intervalu  $\mathbf{v}$  až  $\mathbf{v} + d^3\mathbf{v}$  je rovna součinu pravděpodobností, že jednotlivé složky rychlosti leží v odpovídajících mezích. Vidíme tedy, že *jednotlivé složky rychlostí molekul se chovají jako statisticky nezávislé veličiny*.

#### Střední hodnoty

Rozdělení složky rychlosti je tedy dáno Gaussovým rozdělením, které je centrované ve  $v_x = v_y = v_z = 0$ , takže střední hodnota rychlosti

$$\bar{v}_x = \bar{v}_y = \bar{v}_z = 0 \quad (8.88)$$





Obrázek 8.4: Rozdělení složky rychlosti pro kyslík a teploty  $T_1 = 300 \text{ K}$  a  $T_2 = 600 \text{ K}$ . V grafu jsou pro obě křivky vyznačeny střední kvadratické rychlosti.

a střední kvadratická odchylka rychlosti je

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} v_z^2 f(v_z) \, dv_z = \frac{kT}{m} \quad , \quad (8.89)$$

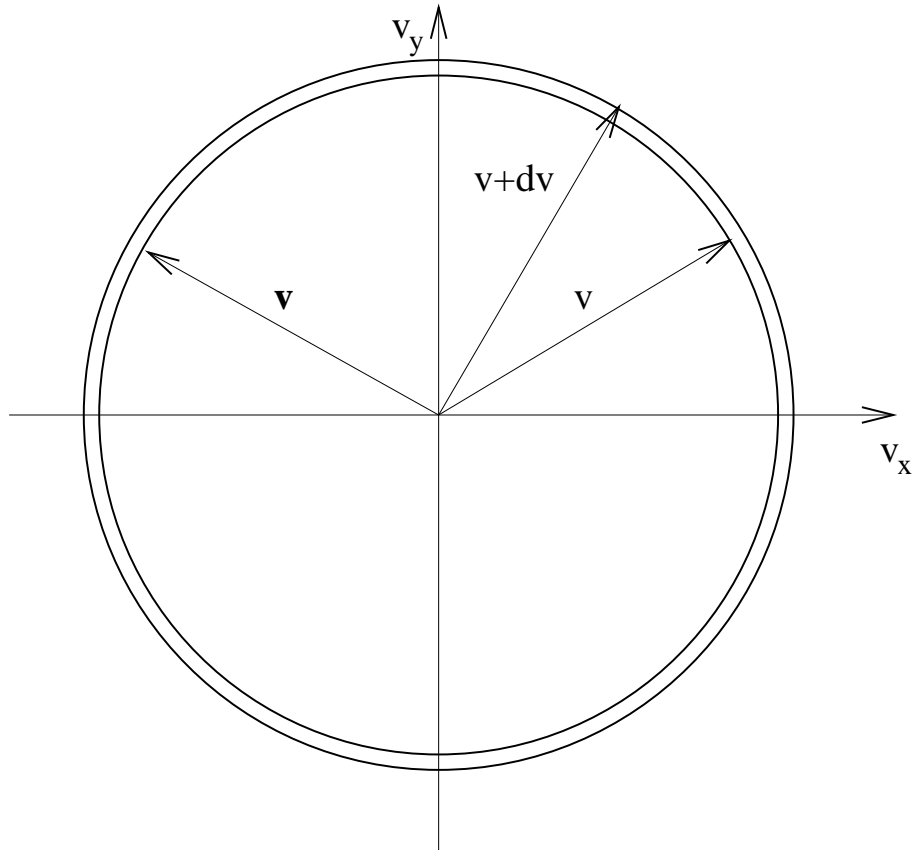
kde jsme využili vzorce pro výpočet určitého integrálu typu

$$I_2 = \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} \, dx = \frac{1}{4} \alpha^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\pi} \quad (8.90)$$

a skutečnosti, že integrovaná funkce je sudá. Z rovnice (8.89) lze snadno dostat vztah pro střední kinetickou energii molekuly ve směru osy, například  $z$

$$\frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{kT}{2} \quad , \quad (8.91)$$

tedy vztah, který bychom očekávali aplikací ekvipartičního teorému.



Obrázek 8.5: 2–D reprezentace kulové slupky v níž leží konce všech vektorů rychlostí molekul s velikostí z intervalu  $v$  a  $v + dv$ .

### 8.4.3 Rozdělení rychlostí molekul

Další veličinou, která nás bude zajímat je střední počet molekul v jednotce objemu  $F(v) dv$  s velikostmi rychlostí  $v = |\mathbf{v}|$  v intervalu  $v$  a  $v + dv$ . Tento počet samozřejmě dostaneme počítáním molekul s danou rychlostí v jednotkovém objemu, bez ohledu na směry vektorů jejich rychlostí. Tedy z rovnice (8.83)

$$F(v) dv = \int f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \quad , \quad (8.92)$$

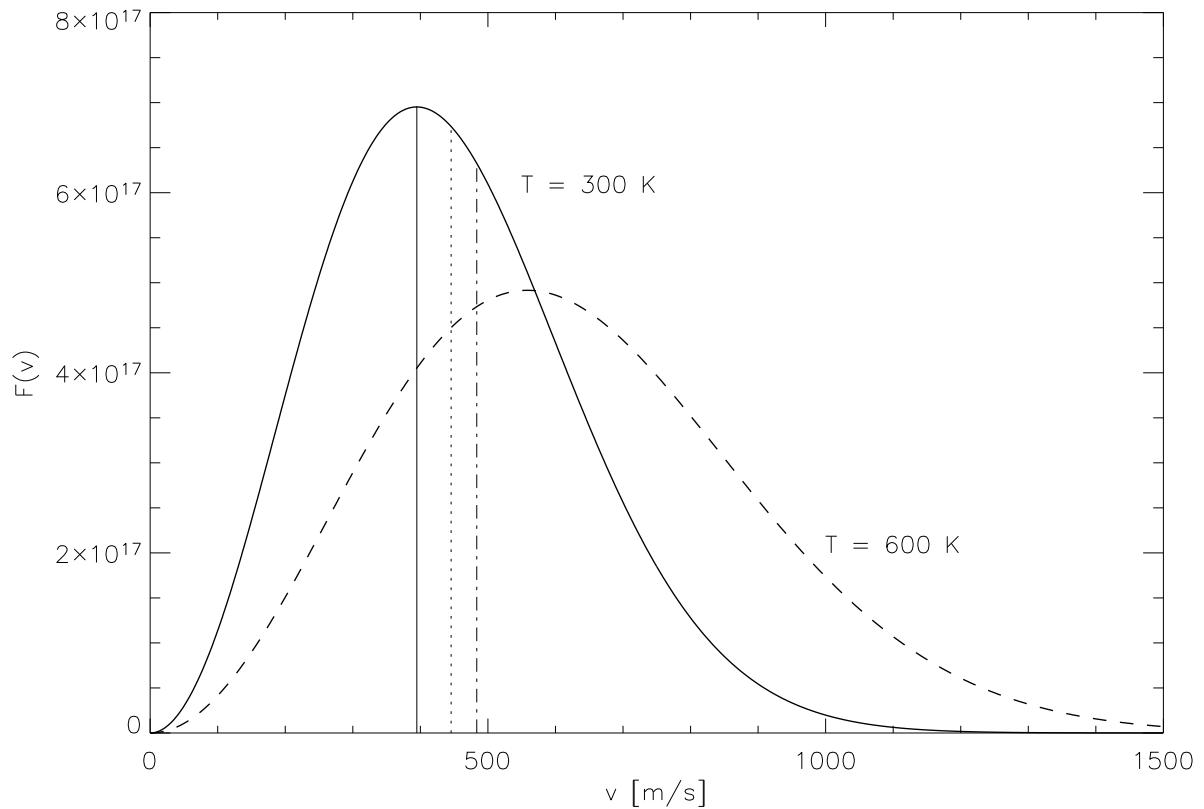
kde integrujeme přes všechny rychlosti, které splňují podmínku

$$v < |\mathbf{v}| < v + dv \quad , \quad (8.93)$$

takže přes všechny rychlosti molekul, jejichž vektory končí v kulové slupce s vnitřním poloměrem  $v$  a vnějším poloměrem  $v + dv$ , viz obrázek 8.5. Objem této slupky je  $4\pi v^2 dv$  a proto

$$F(v) dv = 4\pi n \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad . \quad (8.94)$$

Odvozená rozdělovací funkce se nazývá *Maxwellovo rozložení rychlostí molekul plynu* (viz obrázek 8.6) a bylo poprvé odvozeno skotským fyzikem James Clark Maxwellem v polovině devatenáctého



Obrázek 8.6: Maxwelllovo rozdělení rychlostí molekul pro kyslík, pro teploty  $T = 300\text{ K}$  (plná čára) a  $T_2 = 600\text{ K}$  (čárkovaná čára). V grafu je vyznačena nejpravděpodobnější rychlost (plná čára), střední rychlost (tečkovaná čára) a střední kvadratická rychlost (čerchovaná čára) pro Maxwellovu křivku odpovídající  $T = 300\text{ K}$ .

století. Tato rozdělovací funkce je samozřejmě opět normalizována na částicovou hustotu plynu, tedy

$$\int_0^{\infty} F(v) \, dv = n \quad . \quad (8.95)$$

Se znalostí rozdělovací funkce je nyní velmi snadné spočítat střední hodnoty rychlostí molekul, případně jejich nejpravděpodobnější rychlost.

### Střední rychlost

Střední rychlost molekul plynu dostaneme snadno z rozdělovací funkce (8.94)

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} v F(v) \, dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \, dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad , \quad (8.96)$$

takže

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad . \quad (8.97)$$

Při integraci jsme použili vzorec pro výpočet určitého integrálu typu

$$I_3 = \int_0^{\infty} x^3 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \alpha^{-2} \quad . \quad (8.98)$$

### **Střední kvadratická rychlost**

Podobně střední kvadratickou rychlost lze získat a následujícího vztahu. Platí

$$\overline{v^2} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} v^2 F(v) dv = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv = \frac{3k T}{m} \quad , \quad (8.99)$$

tedy

$$v_k = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k T}{m}} \quad , \quad (8.100)$$

kde  $v_k$  je střední kvadratická rychlost. Při integraci jsme použili vzorec pro výpočet určitého integrálu typu

$$I_4 = \int_0^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3}{8} \alpha^{-\frac{5}{2}} \sqrt{\pi} \quad . \quad (8.101)$$

### **Nejpravděpodobnější rychlost**

Nejpravděpodobnější rychlost molekuly odpovídá maximu Maxwellovy funkce. Spočteme ji tedy jako extrém Maxwellovy funkce

$$\frac{dF(v)}{dv} = 0 \quad ,$$

tedy

$$\frac{dF(v)}{dv} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{d}{dv} \left[ v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right] = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} \left[ 2v - v^2 \frac{mv}{kT} \right] e^{-\frac{mv^2}{2kT}} = 0 \quad .$$

Po vydělení celé rovnice v maximu nenulovým faktorem

$$4\pi \left( \frac{m}{2\pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} v e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad ,$$

dostaneme rovnici

$$\left( 2 - v \frac{mv}{kT} \right) = 0 \quad ,$$

jejímž řešením obdržíme nejpravděpodobnější rychlost

$$v_p = \sqrt{\frac{2k T}{m}} \quad . \quad (8.102)$$

# Kapitola 9

## Grandkanonický soubor

Dosud jsme popisovali systémy pomocí mikrokanonického a kanonického statistického rozdělení. Společnou podmínkou pro aplikaci těchto rozdělení bylo, že počet částic všech systémů, které tvoří oba zmíněné statistické soubory je konstantní. Splnit tuto podmínku je však pro systémy v nichž probíhají chemické nebo jaderné reakce, ionizace a rekombinace částic a další procesy při nichž se mění počty částic jednotlivých složek systému nemožné. Navíc, pro odvození kvantových statistik s použitím například kanonického rozdělení by bylo nutné splnit podmínku

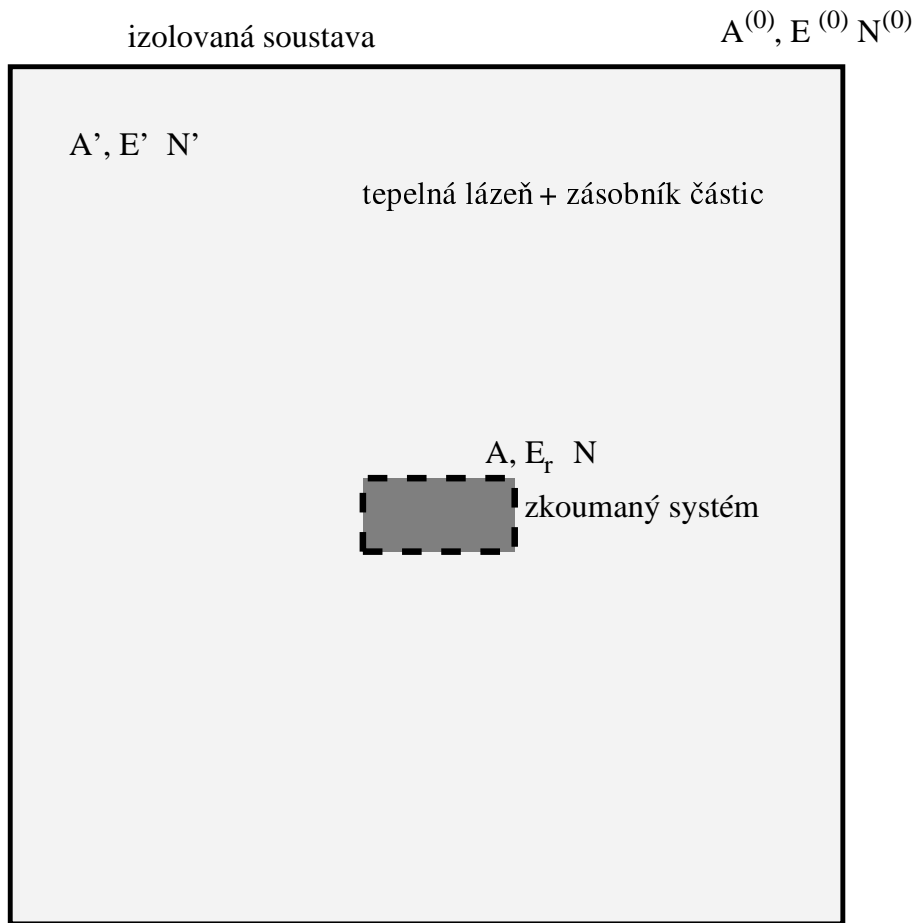
$$\sum_r n_r = N \quad , \quad (9.1)$$

tedy, že sečteme-li počty částic  $n_r$  nalézající se ve všech kvantových stavech  $r$ , dostaneme celkový počet částic systému  $N$ . Tato podmínka podstatně komplikuje například odvození kanonických partičních funkcí a rozdělovacích funkcí pro systémy bosonů nebo fermionů. Nejjednodušším řešením zmíněných problémů je vypuštění požadavku na konstantní počet částic systému a vytvoření tzv. *grandkanonického statistického souboru*. Systémy tvořící tento statistický soubor si mohou s tepelnou lázní vyměňovat kromě energie i částice, přičemž chemický potenciál částic zkoumaného systému a tepelné lázně, tedy zároveň i zásobníku částic, je konstantní. Makrostav systémů tvořících grandkanonický soubor lze tedy specifikovat následovně

$$[T, V, \mu] \quad ,$$

kde  $T = konst$  je teplota tepelné lázně,  $V = konst$  je objem systému a  $\mu = konst$  je chemický potenciál částic systému i tepelné lázně (viz obrázek 9.1). Zatímco v kanonickém souboru fluktovala pouze energie systémů v grandkanonickém souboru fluktuuje jak energie tak i počet částic jednotlivých systémů.

V této kapitole nejprve odvodíme grandkanonickou rozdělovací funkci a potom pomocí grandkanonické partiční funkce nalezneme souvislost s termodynamickými veličinami. Výsledky z této kapitoly použijeme v další kapitole k odvození kvantových statistik.



Obrázek 9.1: Malý zkoumaný systém  $A$  a velká tepelná lázeň  $A'$ , která zároveň funguje jako zásobník částic pro systém  $A$ . Celá soustava  $A^{(0)}$  je izolovaná a nemůže si tedy s okolím vyměňovat ani energii ani částice.

## 9.1 Grandkanonické rozdělení

Dříve než odvodíme grandkanonickou rozdělovací funkci, zkonstruujeme grandkanonický statistický soubor. Kanonický soubor jsme vytvořili jako soubor nesmírného počtu systémů, které jsou všechny ve styku s tepelnou lázní teploty  $T$ , mají stejný objem  $V$  a stejný počet částic  $N$ , přičemž každý systém statistického souboru je v určitém  $\mu$ -stavu. Grandkanonický soubor nyní zkonstruujeme tak, že vezmeme množinu kanonických souborů pro *všechny možné* počty částic zkoumaného systému, tedy  $N = 0, 1, 2, 3, \dots$ . V tomto smyslu je tedy grandkanonický soubor, jakýmsi 'nadsouborem' nad souborem kanonickým.

Pro účely odvození grandkanonické rozdělovací funkce zavedeme podobné značení jako v případě odvození kanonické rozdělovací funkce. Zkoumaný systém označíme  $A$  a v daném  $\mu$ -stavu bude mít energii  $E_r$  a počet částic  $N$ . energii tepelné lázně  $A'$  označíme  $E'$  a počet částic tepelné lázně  $N'$ . Celá

soustava  $A^{(0)}$  je izolovaná a tedy jak její celková energie  $E^{(0)}$ , tak i počet částic  $N^{(0)}$  jsou konstantní. Stejně jako v případě kanonického rozdělení předpokládáme, že zkoumaný systém má vůči tepelné lázni zanedbatelnou velikost, energii a počet částic, tedy

$$\begin{aligned} A &\ll A' \quad , \\ E &\ll E' \quad , \\ N &\ll N' \quad . \end{aligned} \tag{9.2}$$

Pro vztahy mezi jednotlivými částmi soustavy, jejich energiemi a počty částic v případě slabé interakce mezi zkoumaným systémem a tepelnou lázní platí

$$\begin{aligned} A^{(0)} &= A + A' \quad , \\ E^{(0)} &= E_r + E' \quad , \\ N^{(0)} &= N + N' \quad . \end{aligned} \tag{9.3}$$

Naším cílem nyní bude najít pravděpodobnost  $P_r(E_r, N)$ , že *namátkou* vybraný systém z grandkanonického souboru bude v  $r$ -tém  $\mu$ -stavu, a tedy bude mít energii  $E_r$  a počet částic  $N$ .

### 9.1.1 Odvození grandkanonické rozdělovací funkce

Při odvození grandkanonické rozdělovací funkce budeme postupovat obdobně jako při odvození kanonické rozdělovací funkce, tedy opět v několika krocích:

1. Vezměme *jeden konkrétní*  $\mu$ -stav  $r$  systému  $A$ , jemuž přísluší energie  $E_r$ , počet částic  $N$  a spočtěme pravděpodobnost  $P_r(E_r, N)$ , že se systém  $A$  nachází v tomto jednom  $\mu$ -stavu. Kolika způsoby lze v *izolované soustavě*  $A^{(0)}$  realizovat  $r$ -tý  $\mu$ -stav systému  $A$ , když  $\Omega_r(E_r, N) = 1$ ? Hledaný počet dostupných  $\mu$ -stavů soustavy  $A^{(0)}$  je v tomto případě roven součinu dostupných  $\mu$ -stavů tepelné lázně a zkoumaného systému, tedy  $\Omega_r(E_r, N) \cdot \Omega'(E', N') = 1 \cdot \Omega'(E', N')$  s energií a počtem částic daných rovnicemi (9.3)

$$\begin{aligned} E' &= E^{(0)} - E_r \quad , \\ N' &= N^{(0)} - N \quad . \end{aligned} \tag{9.4}$$

Vzhledem k tomu, že soustava  $A^{(0)}$  je izolovaná, platí zde hypotéza apriorních pravděpodobností, a tedy podle rovnice (4.2) je hledaná pravděpodobnost

$$P_r = C' \Omega'(E^{(0)} - E_r, N^{(0)} - N) \quad , \tag{9.5}$$

kde  $C'$  je normovací konstanta. Přepišme nyní tento vztah pomocí Boltzmannovy rovnice pro entropii tepelné lázně

$$S' = k \ln \Omega' \quad , \quad \text{tedy} \quad \Omega' = e^{\frac{S'}{k}} \quad , \tag{9.6}$$

kde

$$S' = S'(E^{(0)} - E_r, V^{(0)} - V, N^{(0)} - N) \quad . \quad (9.7)$$

2. Nyní využijeme skutečností, že  $A \ll A'$ ,  $E_r \ll E^{(0)}$ ,  $N \ll N^{(0)}$  a rozvineme vztah v exponentu rovnice (9.6) v Taylorovu řadu

$$\frac{1}{k} S'(E^{(0)} - E_r, V^{(0)} - V, N^{(0)} - N) = \frac{1}{k} \left( S' - \frac{\partial S'}{\partial V^{(0)}} V - \frac{\partial S'}{\partial E^{(0)}} E_r - \frac{\partial S'}{\partial N^{(0)}} N \dots \right) \quad , \quad (9.8)$$

kde vzhledem k (9.3) zanedbáme další členy rozvoje. Porovnáním jednotlivých derivací s I. termodynamickým zákonem pro otevřené systémy

$$T dS = dE + p dV - \mu dN \quad , \quad (9.9)$$

okamžitě dostáváme

$$\frac{1}{k} \frac{\partial S'}{\partial E^{(0)}} = \frac{1}{kT} \equiv \beta \quad (9.10)$$

a

$$\frac{1}{k} \frac{\partial S'}{\partial N^{(0)}} = -\frac{\mu}{kT} \equiv -\beta\mu \quad , \quad (9.11)$$

kde  $\mu$  je chemický potenciál definovaný vztahem (9.9). První dva členy rozvoje jsou vzhledem k podmínce  $V = konst$  konstantní a přispívají k normovací konstantě. Dostáváme tedy

$$P_r = C e^{-\beta E_r} e^{\beta\mu N} = C e^{\beta(\mu N - E_r)} \quad , \quad (9.12)$$

kde konstantu  $C$ , lze určit z normovací podmínky

$$\frac{1}{C} = \sum_N \sum_r e^{\beta(\mu N - E_r)} = \sum_{N,r} e^{\beta(\mu N - E_r)} \quad , \quad (9.13)$$

kde opět sčítáme přes všechny možné  $\mu$ -stavy systému  $A$ , tedy přes všechny energie  $E_r$  a počty částic  $N$ . Funkci

$$\mathcal{Z} \equiv \frac{1}{C} = \sum_N \sum_r e^{\beta(\mu N - E_r)} = \sum_{N,r} e^{\beta(\mu N - E_r)} \quad (9.14)$$

nazýváme *grandkanonickou partiční funkcí*. Výslednou pravděpodobnost toho, že systém  $A$  nalezneme v jednom  $\mu$ -stavu  $r$  charakterizovaném energií  $E_r$  a počtem částic  $N$  lze tedy zapsat jako

$$P_r = \frac{e^{\beta(\mu N - E_r)}}{\mathcal{Z}} \quad . \quad (9.15)$$

Toto je hledaná *grandkanonická rozdělovací funkce*. Pokud bychom chtěli pravděpodobnost toho, že z grandkanonického souboru vybereme systém v libovolném  $\mu$ -stavu s energií  $E_r$  a počtem částic  $N_r$ , museli bychom výše uvedenou pravděpodobnost vynásobit stupněm degenerace dané energetické hladiny, při daném počtu částic systému.

V dalším textu uvidíme, že stejně klíčovou roli jakou hraje partiční funkce v kanonickém souboru při určování termodynamických charakteristik systému, hraje i grandkanonická partiční funkce v souboru grandkanonickém.



## 9.2 Grandkanonická partiční funkce a termodynamické veličiny

Při odvození vztahu mezi grandkanonickou partiční funkcí a termodynamickými veličinami popisujícími makroskopické vlastnosti systému vyjdeme z obecné Gibbsovy rovnice pro entropii,

$$S = -k \sum_r P_r \ln P_r \quad , \quad (9.16)$$

kde  $P_r$  je pravděpodobnost výskytu  $r$ -tého  $\mu$ -stavu ve statistickém souboru daná rozdělovací funkcí a sčítáme přes všechny dostupné  $\mu$ -stavy. Tuto rovnici jsme v tomto textu neodvozovali, platí však dosti obecně pro různá statistická rozdělení. Konkrétně pro grandkanonický soubor nabývá tvaru

$$S = -k \sum_N \sum_r P_{rN} \ln P_{rN} \quad , \quad (9.17)$$

kde  $P_{rN}$  je grandkanonická rozdělovací funkce. Dosazením grandkanonické rozdělovací funkce z rovnice (9.15) dostáváme

$$S = -k \sum_N \sum_r P_{rN} [\beta \mu N - \beta E_{rN} - \ln \mathcal{Z}] = \frac{\bar{E}}{T} - \frac{\mu \bar{N}}{T} + k \ln \mathcal{Z} \quad , \quad (9.18)$$

kde k úpravě vztahu pro entropii jsme použili vztahů pro střední energii a střední počet částic zkoumaného systému

$$\bar{E} = U = \sum_N \sum_r E_{rN} P_{rN} = \sum_{rN} E_{rN} P_{rN} \quad (9.19)$$

a

$$\bar{N} = \sum_N \sum_r N P_{rN} = \sum_{rN} N P_{rN} \quad . \quad (9.20)$$

Porovnáme-li vztah (9.18) se vztahem pro grandkanonický potenciál  $\tilde{\Omega} = \tilde{\Omega}(T, V, \mu)$  známý z termodynamiky

$$\tilde{\Omega} \equiv \bar{E} - TS - \mu N \quad \implies S = \frac{\bar{E}}{T} - \frac{\mu N}{T} - \frac{\tilde{\Omega}}{T} \quad , \quad (9.21)$$

jehož diferenciál je

$$d\tilde{\Omega} = -S dT - p dV - N d\mu \quad . \quad (9.22)$$

Porovnáním rovnic (9.18) a (9.21) dostaneme důležitý vztah mezi grandkanonickou partiční funkcí  $\mathcal{Z} = \mathcal{Z}(T, V, \mu)$  a grandkanonickým termodynamickým potenciálem  $\tilde{\Omega}$

$$\tilde{\Omega} = -kT \ln \mathcal{Z} \quad . \quad (9.23)$$

Tento vztah je podobně klíčovým pro výpočet termodynamických vlastností systému v grandkanonickém souboru jako byl vztah mezi kanonickou partiční funkcí a volnou energií v kanonickém souboru. Pomocí grandkanonického termodynamického potenciálu lze již pomocí známých termodynamických vztahů určit entropii

$$S = - \left( \frac{\partial \tilde{\Omega}}{\partial T} \right)_{V, \mu} \quad , \quad (9.24)$$

tlak

$$p = - \left( \frac{\partial \tilde{\Omega}}{\partial V} \right)_{T, \mu} \quad (9.25)$$

a počet částic zkoumaného systému

$$N = - \left( \frac{\partial \tilde{\Omega}}{\partial \mu} \right)_{T, V} \quad , \quad (9.26)$$

tedy makroskopické charakteristiky systému.

# Kapitola 10

## Kvantové statistiky

V této kapitole odvodíme rozdělovací funkce pro ideální plyny bosonů a fermionů, tedy pro systémy částic se zanedbatelnou vzájemnou interakcí s tím, že nyní vezmeme striktně v úvahu jejich kvantovou podstatu. Tento přístup umožní správně popsat chování ideálních plynů pro  $T \rightarrow 0$  K a vyhnout se problému s nerozlišitelností částic, který byl diskutován v 6. kapitole jako Gibbsův paradox. Odvozené kvantové statistiky, tedy *Fermi–Diracovu* a *Bose–Einsteinovu*, budeme potom v dalších kapitolách aplikovat například na popis rozložení energie v záření absolutně černého tělesa, pomohou nám pochopit jevy jako je supratekutost a supravodivost, chování elektronového plynu v kovech nebo odvodit podmínky pro stabilitu degenerovaných hvězd. K odvození kvantových statistik využijeme grandkanonickou rozdělovací funkci, kterou jsme odvodili v minulé kapitole.

### 10.1 Rozdělení částic z hlediska vlastností $\Psi$

Vezmeme plyn sestávající z  $N$  identických částic bez vnitřní struktury – tedy vzájemně *nerozlišitelných*, který je uzavřen v objemu  $V$ . Stav takového systému částic lze popsat  $3N$  prostorovými souřadnicemi všech částic plynu  $q_i$  a  $N$  soustavami kvantových čísel  $s_i$ , z nichž například soustava  $s_i$  určuje složky hybnosti a orientaci spinu  $i$ -té částice. Z kvantové mechaniky je známo, že nejúplnější informaci o systému poskytuje tzv. *vlnová funkce systému*

$$\Psi = \Psi_{(s_1, s_2, \dots, s_N)}(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) \quad . \quad (10.1)$$

Vzhledem k tomu, že částice plynu jsou vzájemně nerozlišitelné, vezmeme-li libovolné dvě částice a vyměníme jejich polohy musí být výsledný stav systému částic identický s původním. Toho lze dosáhnout dvěma způsoby, které určují symetrii vlnové funkce při výměně jakýchkoli dvou částic systému. Symetrie vlnové funkce systému částic je dána hodnotou spinu částic tvořících systém. Z hlediska symetrie vlnové funkce se v přírodě vyskytují dva druhy částic:

1. *Bosony*

Bosony jsou částice s *celočíslným* celkovým spinem, tedy spinový moment hybnosti je  $0, \hbar, 2\hbar, 3\hbar, \dots$ . Příkladem takových částic jsou fotony, mezony nebo jádra  ${}^4_2\text{He}$ . Z kvantové mechaniky vyplývá, že tyto částice mají *symetrickou* vlnovou funkci, která nemění znaménko při výměně libovolných dvou částic systému. Tuto skutečnost lze výstižně zapsat takto

$$\Psi_{(s_1, s_2, \dots, s_N)}(\dots, q_i, \dots, q_j, \dots) = \Psi_{(s_1, s_2, \dots, s_N)}(\dots, q_j, \dots, q_i, \dots) \quad . \quad (10.2)$$

Důsledkem je, že v nějakém kvantovém stavu  $s$  může být současně libovolný počet částic. Systémy bosonů jsou popsány tzv. *Bose–Einsteinovou (B–E) rozdělovací funkcí*.

2. *Fermiony*

Fermiony jsou částice s *poločíslným* celkovým spinem, tedy spinový moment hybnosti je  $\frac{1}{2}\hbar, \frac{3}{2}\hbar, \frac{5}{2}\hbar, \dots$ . Příkladem takových částic mohou být elektrony, protony, neutrony nebo jádra  ${}^3_2\text{He}$ . Z kvantové mechaniky vyplývá, že tyto částice mají *antisymetrickou* vlnovou funkci, která mění znaménko při výměně libovolných dvou částic systému

$$\Psi_{(s_1, s_2, \dots, s_N)}(\dots, q_i, \dots, q_j, \dots) = -\Psi_{(s_1, s_2, \dots, s_N)}(\dots, q_j, \dots, q_i, \dots) \quad . \quad (10.3)$$

Vzhledem k nerozlišitelnosti částic je jasné, že výsledný stav systému po výměně částic musí být stejný jako před výměnou. Toto je však splněno vzhledem k tomu, že stav systému, tedy například pravděpodobnosti výskytu částic v daných polohách nebo střední hodnoty veličin popisující systém a podobně jsou dány výrazy typu

$$\Psi\Psi^* dq^f = |\Psi|^2 dq^f \quad (10.4)$$

nebo

$$\bar{F} = \int \Psi F \Psi^* dq^f \quad , \quad (10.5)$$

viz článek 2.2.1, kde se vyskytuje modul kvadrát vlnové funkce.

Antisymetrie vlnové funkce fermionů má však jeden nesmírně důležitý důsledek. Předpokládejme, že máme dva fermiony  $i$  a  $j$  ve *stejném* kvantovém stavu  $s$ . Nyní vyměňme polohy obou těchto částic. Vzhledem k tomu, že částice jsou nerozlišitelné musí platit

$$\Psi(\dots, q_i, \dots, q_j, \dots) = \Psi(\dots, q_j, \dots, q_i, \dots) \quad , \quad (10.6)$$

ale vzhledem k tomu, že se jedná o fermiony, musí zároveň platit rovnice (10.3). Obě tyto podmínky současně lze splnit jen v jediném případě, je-li

$$\Psi = 0 \quad . \quad (10.7)$$

Vidíme, že žádný kvantový stav nemůže být obsazen více než jedním fermionem. V případě fermionů, na rozdíl od bosonů, je tedy každý kvantový stav obsazen buď jednou nebo žádnou částicí. Tento princip platný pro fermiony byl zformulován v roce 1924 Wolfgangem Paulim a je znám jako *Pauliho vylučovací princip*. Systémy fermionů jsou popsány tzv. *Fermi–Diracovou, (F–D) rozdělovací funkcí*.

Symetrie vlnových funkcí bosonů a fermionů je klíčová pro odvození rozdělovacích funkcí pro oba druhy částic. Zatímco bosonů lze v konkrétním kvantovém stavu nalézt libovolný počet pro fermiony platí, že v daném stavu je buď jedna nebo žádná částice.

## 10.2 Formulace problému

Mějme ideální plyn  $N$  identických částic uzavřený v objemu  $V$ , který je v termodynamické rovnováze s tepelnou lázní teploty  $T$ . Zavedme následující označení:

1. Označme kvantové stavy dostupné jednotlivým částicím plynu jako  $r$  nebo  $s$ .
2. Označme energii částic a počet částic ve stavu  $r$  jako  $\epsilon_r$  a  $n_r$ . Z předchozího článku je zřejmé, že pro všechna  $r$  musí platit

$$\begin{aligned} n_r &= 0, 1, 2, 3, \dots, N && \text{pro B-E statistiku} \quad , \\ n_r &= 0, 1 && \text{pro F-D statistiku} \quad . \end{aligned} \quad (10.8)$$

Zároveň musí pro celkový počet částic v systému  $N$  platit vztah

$$N = \sum_r n_r \quad . \quad (10.9)$$

3. Všechny dostupné kvantové stavy celému plynu označíme jako  $R$ .

Pokud jsou interakce mezi částicemi zanedbatelně malé, tedy plyn je blízký ideálnímu, celková energie plynu  $E_R$  je

$$E_R = n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + n_3\epsilon_3 + \dots = \sum_r n_r\epsilon_r \quad , \quad (10.10)$$

kde sčítáme přes všechny dostupné stavy částice. Vzhledem k tomu, že celkový počet částic v systému je  $N$  musí být zároveň splněna podmínka (10.9).

Nyní nám půjde o odvození kvantových rozdělovacích funkcí (kvantových statistik) pro fermiony a bosony, tedy o výpočet středních hodnot počtů částic  $\bar{n}_s$  v jednotlivých kvantových stavech  $s$ . Tato úloha je snadno řešitelná, pokud známe partiční funkce bosonového a fermionového ideálního plynu, tedy

$$\begin{aligned} Z &= \sum_R e^{-\beta E_R} = \sum_R e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + n_3\epsilon_3 + \dots)} = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + n_3\epsilon_3 + \dots)} = \\ &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \dots e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + n_3\epsilon_3 + \dots)} \quad , \end{aligned} \quad (10.11)$$

kde součet se bere přes všechny možné stavy  $R$  celého plynu, tedy přes všechny možné počty částic  $n_1, n_2, \dots$  v jednotlivých kvantových stavech  $r$ , avšak se současným splněním podmínek (10.8) a

(10.9). Protože výraz  $e^{-\beta(n_1\epsilon_1+n_2\epsilon_2+n_3\epsilon_3+\dots)}/Z$  udává pravděpodobnost, že  $n_1$  částic najdeme ve stavu 1,  $n_2$  částic ve stavu 2 a podobně, dostáváme pro střední počet částic ve stavu  $s$  a tedy pro kvantové statistiky vztah

$$\bar{n}_s = \frac{\sum_R n_s e^{-\beta(n_1\epsilon_1+n_2\epsilon_2+n_3\epsilon_3+\dots)}}{\sum_R e^{-\beta(n_1\epsilon_1+n_2\epsilon_2+n_3\epsilon_3+\dots)}} = \frac{\sum_{n_1, n_2, \dots} n_s e^{-\beta(n_1\epsilon_1+n_2\epsilon_2+n_3\epsilon_3+\dots)}}{\sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1\epsilon_1+n_2\epsilon_2+n_3\epsilon_3+\dots)}} \quad (10.12)$$

nebo-li,

$$\bar{n}_s = \frac{1}{Z} \sum_R \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_s} e^{-\beta(n_1\epsilon_1+n_2\epsilon_2+n_3\epsilon_3+\dots)} \right) = -\frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_s} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \epsilon_s} \quad (10.13)$$

Odvození kvantových statistik jsme tedy redukovali na odvození partičních funkcí bosonového a fermionového plynu. Bohužel se ukazuje, že výpočet partičních funkcí kvantových ideálních plynů je vzhledem k podmínce (10.9) matematicky velmi komplikovaný. Proto pro odvození Fermi–Diracovy a Bose–Einsteinovy statistiky použijeme namísto kanonického grandkanonické rozdělení, jehož aplikace celý problém výrazně usnadní. Kanonickou partiční funkci pro ilustraci spočteme pouze pro fotonový plyn jehož chemický potenciál je nulový a pro nějž není specifikován celkový počet částic. V důsledku toho není nutné splnit podmínku (10.9), což vede k podstatnému zjednodušení odvození. Z kanonické partiční funkce fotonového plynu potom odvodíme tzv. *Planckovu statistiku*, která je speciálním případem B–E statistiky pro bosony s chemickým potenciálem  $\mu = 0$ .

### 10.2.1 Planckova statistika

Již jsme uvedli, fotonový plyn je plynem neinteragujících bosonů s nulovým chemickým potenciálem a s *nespecifikovaným* celkovým počtem částic, takže pro něj neplatí podmínka (10.9). Vzhledem k tomu, že jde o bosonový plyn, v každém stavu  $r$  může být libovolný počet fotonů, tedy

$$n_r = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (10.14)$$

Pro kanonickou partiční funkci fotonového plynu  $Z_\gamma$  tedy dostaneme (viz rovnice (10.11))

$$\begin{aligned} Z_\gamma &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \sum_{n_3=0}^{\infty} \dots e^{-\beta(n_1\epsilon_1+n_2\epsilon_2+n_3\epsilon_3+\dots)} = \\ &= \left( \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta n_1 \epsilon_1} \right) \left( \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta n_2 \epsilon_2} \right) \left( \sum_{n_3=0}^{\infty} e^{-\beta n_3 \epsilon_3} \right) \dots = \prod_{r=1}^{\infty} \left( \sum_{n_r=0}^{\infty} e^{-\beta n_r \epsilon_r} \right) \quad (10.15) \end{aligned}$$

Podívejme se nyní detailněji na vztah v závorce za multiplikačním znaménkem

$$\sum_{n_r=0}^{\infty} e^{-\beta n_r \epsilon_r} = 1 + e^{-\beta \epsilon_r} + e^{-2\beta \epsilon_r} + e^{-3\beta \epsilon_r} + \dots \quad (10.16)$$

Evidentně se jedná o součet nekonečné geometrické řady s  $a_1 = 1$  a  $q = e^{-\beta\epsilon_r} \in (0, 1)$ , který tedy *vždy konverguje*. S použitím známého vzorce

$$\mathcal{S}_\infty = \frac{a_1}{1 - q} \quad (10.17)$$

tedy dostaneme

$$\sum_{n_r=0}^{\infty} e^{-\beta n_r \epsilon_r} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_r}} \quad , \quad (10.18)$$

přičemž partiční funkce fotonového plynu je

$$Z_\gamma = \prod_{r=1}^{\infty} \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_r}} \right) \quad (10.19)$$

a její logaritmus

$$\ln Z_\gamma = \sum_{r=1}^{\infty} \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_r}} \right) \quad . \quad (10.20)$$

Fotonovou, nebo-li Planckovu statistiku nyní obdržíme dosazením do vztahu (10.13)

$$\bar{n}_r = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_\gamma}{\partial \epsilon_r} = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_r} - 1} \quad . \quad (10.21)$$

Tento výsledek použijeme později k odvození rozložení energie ve spektru tzv. absolutně černého tělesa.

## 10.3 Kvantové statistiky

Nyní odvodíme Fermi–Diracovu a Bose–Einsteinovu statistiku pomocí grandkanonického statistického souboru. Připomeňme, že systémy tvořící grandkanonický statistický soubor si mohou s tepelnou lázní vyměňovat jak energii, tak i částice, takže celková energie i počet částic v systémech tvořících statistický soubor jsou proměnné. Tato skutečnost nám umožní opustit podmínku (10.9) a podstatně tak zjednoduší odvození zmíněných kvantových statistik.

Stav plynu je jednoznačně dán počtem částic  $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$  v jednotlivých kvantových stavech s energiemi  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i, \dots$ . V tomto stavu  $r$  má systém  $N$  částic a celkovou energii  $E_{r,N}$

$$N = \sum_i n_i \quad , \quad E_{r,N} = \sum_i n_i \epsilon_i \quad . \quad (10.22)$$

Grandkanonická partiční funkce (9.14) tedy je

$$\mathcal{Z} = \sum_N \sum_r e^{\beta(\mu N - E_{r,N})} = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{\beta[\mu(n_1 + n_2 + \dots) - (n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)]} \quad , \quad (10.23)$$

příčemž v případě fermionů sčítáme od 0 do 1 a v případě bosonů od 0 do nekonečna (viz rovnice (10.8)). Pravděpodobnost, že nalezneme  $n_1$  částic v kvantovém stavu 1,  $n_2$  částic v kvantovém stavu 2 a podobně je tedy dána grandkanonickou rozdělovací funkcí

$$P_{r,N} = P(n_1, n_2, \dots) = \frac{e^{\beta[\mu(n_1+n_2+\dots)-(n_1\epsilon_1+n_2\epsilon_2+\dots)]}}{\mathcal{Z}} \quad (10.24)$$

Čitatel tohoto zlomku lze upravit součin faktorů vztahujících se vždy k jednomu kvantovému stavu

$$e^{\beta[\mu(n_1+n_2+\dots)-(n_1\epsilon_1+n_2\epsilon_2+\dots)]} = e^{[\beta(\mu-\epsilon_1)n_1+\beta(\mu-\epsilon_2)n_2+\dots]} = e^{\beta(\mu-\epsilon_1)n_1} \cdot e^{\beta(\mu-\epsilon_2)n_2} \dots \quad (10.25)$$

a stejným způsobem lze upravit také grandkanonická partiční funkce ve jmenovateli

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{\beta[\mu(n_1+n_2+\dots)-(n_1\epsilon_1+n_2\epsilon_2+\dots)]} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots (e^{\beta(\mu-\epsilon_1)n_1} \cdot e^{\beta(\mu-\epsilon_2)n_2} \dots) = \\ &= \sum_{n_1} e^{\beta(\mu-\epsilon_1)n_1} \cdot \sum_{n_2} e^{\beta(\mu-\epsilon_2)n_2} \dots \quad (10.26) \end{aligned}$$

Grandkanonickou partiční funkci lze tedy zapsat jako

$$\mathcal{Z} = \prod_{i=1}^{\infty} \mathcal{Z}_i \quad , \quad (10.27)$$

kde

$$\mathcal{Z}_i = \sum_{n_i} e^{\beta(\mu-\epsilon_i)n_i} \quad (10.28)$$

Dosadíme-li vztahy (10.27), (10.28) a (10.25) zpět do rovnice (10.24) dostaneme

$$P(n_1, n_2, \dots) = \prod_{i=1}^{\infty} P_i(n_i) \quad , \quad (10.29)$$

kde

$$P_i(n_i) = \frac{e^{\beta(\mu-\epsilon_i)n_i}}{\mathcal{Z}_i} \quad (10.30)$$

je pravděpodobnost, že v kvantovém stavu  $i$  nalezneme  $n_i$  částic. Vidíme, že pravděpodobnost výskytu  $P_i(n_i)$  závisí pouze na samotném stavu  $i$  a nikoli na obsazení stavů ostatních  $j \neq i$ . Fyzikálně je to důsledkem skutečnosti, že částice uvažovaného kvantového plynu spolu *neinteragují* a tedy celková energie plynu lze napsat ve tvaru součtu energií částic v jednotlivých kvantových stavech (viz druhý vztah (10.22)).

Pro střední počet částic ve stavu  $r$  a tedy pro hledané kvantové statistiky tedy dostaneme

$$\bar{n}_r = \sum_{n_r} n_r P(n_r) = \frac{\sum_{n_r} n_r e^{\beta(\mu-\epsilon_r)n_r}}{\mathcal{Z}_r} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_r}{\partial \mu} \quad , \quad (10.31)$$

kde v případě fermionů sčítáme od 0 do 1, v případě bosonů od 0 do nekonečna. Odvodíme nyní pomocí výše odvozených vztahů F–D a B–E statistiku.



### 10.3.1 Fermi–Diracova statistika

Pro jednočásticovou grandkanonickou partiční funkci fermionového plynu platí

$$\mathcal{Z}_i = \sum_{n_i=0}^1 e^{\beta(\mu-\epsilon_i)n_i} = 1 + e^{\beta(\mu-\epsilon_i)} \quad , \quad (10.32)$$

takže pravděpodobnost  $P(n_r)$ , že ve stavu  $r$  nalezneme  $n_r$  částic je

$$P_r(n_r) = \frac{e^{\beta(\mu-\epsilon_i)n_i}}{\mathcal{Z}_i} = \frac{e^{\beta(\mu-\epsilon_i)n_i}}{1 + e^{\beta(\mu-\epsilon_i)}} \quad . \quad (10.33)$$

Pro střední počet částic ve stavu  $r$  tedy dostáváme

$$\bar{n}_r = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_r}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r-\mu)} + 1} \quad , \quad (10.34)$$

což je hledaná Fermi–Diracova statistika, která byla v roce 1926 odvozena italským a anglickým fyzikem Enrickem Fermi a Paulem Diracem. Vzhledem k tomu, že  $e^{\beta(\epsilon_r-\mu)} > 0$ , střední počet částic v  $r$ -tém stavu je  $\bar{n}_r \in (0, 1)$ , což je v souladu s omezením daným Pauliho principem. Je-li  $\epsilon_r \rightarrow \infty$ ,  $\bar{n}_s \rightarrow 0$ . Chemický potenciál fermionového plynu je dán podmínkou

$$\bar{N} = \sum_{r=1}^{\infty} \bar{n}_r = \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r-\mu)} + 1} \quad . \quad (10.35)$$

### 10.3.2 Bose–Einsteinova statistika

Nejprve určíme jednočásticovou grandkanonickou partiční funkci bosonového plynu. Platí

$$\mathcal{Z}_i = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{\beta(\mu-\epsilon_i)n_i} \quad , \quad (10.36)$$

což je pro  $e^{\beta(\mu-\epsilon_i)} < 1$ , tedy pro  $\mu < \epsilon_i$  součet konvergentní geometrické řady s  $a_1 = 1$  a  $q = e^{\beta(\mu-\epsilon_i)}$ . Použitím vztahu pro součet nekonečné geometrické řady (10.17) dostaneme

$$\mathcal{Z}_i = \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu-\epsilon_i)}} \quad . \quad (10.37)$$

Pro střední počet částic ve stavu  $r$  tedy dostáváme

$$\bar{n}_r = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_r}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r-\mu)} - 1} \quad , \quad (10.38)$$

což je hledaná Bose–Einsteinova statistika, kterou odvodil v roce 1924 indický fyzik Satyendra Nath Bose. Povšimněme si jedné důležité vlastnosti chemického potenciálu bosonového plynu, která vyplývá

z jak podmínky konvergence geometrické řady (10.36), tak i ze skutečnosti, že  $\bar{n}_r \geq 0$ . Aby obě tyto skutečnosti byly v platnosti, chemický potenciál bosonů musí být menší nebo roven nule, tedy

$$\mu \leq 0 \quad (10.39)$$

pro libovolný bosonový plyn. Vzhledem k tomu, že  $e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} > 1$ , může se ve shodě s kritériem daným vztahem (10.8) být počet bosonů ve stavu  $r$  libovolný od 0, 1, 2, ...,  $N$ , přičemž chemický potenciál je dán podmínkou

$$\bar{N} = \sum_{r=1}^{\infty} \bar{n}_r = \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1} \quad (10.40)$$

### 10.3.3 Klasická limita kvantových statistik

V článku 8.1 jsme ukázali, že podmínkou pro to, abychom mohli ideální plyn považovat za klasický je, že střední počet částic  $\bar{n}_r$  v každém kvantovém stavu je mnohem menší než jedna, tedy

$$\bar{n}_r \ll 1 \quad , \quad \text{pro všechna } r \quad (10.41)$$

Dosadíme-li za  $\bar{n}_r$  F–D (znaménko +) a B–E (znaménko -) statistiku dostáváme

$$\frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} \pm 1} \ll 1 \quad (10.42)$$

Vzhledem k tomu, že pro splnění uvedené podmínky je nutné aby

$$e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} \pm 1 \gg 1 \quad , \quad (10.43)$$

lze ve jmenovateli zanedbat jedničku a podmínku zjednodušit

$$e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} = e^{\beta\epsilon_r} e^{-\beta\mu} \gg 1 \quad (10.44)$$

Kvantové statistiky se tak zredukuje do tvaru

$$\bar{n}_r = e^{-\beta\epsilon_r} e^{\beta\mu} \quad (10.45)$$

Posčítáme-li střední počty částic v jednotlivých kvantových stavech, dostaneme střední počet částic  $\bar{N}$  systému

$$\bar{N} = \sum_r \bar{n}_r = e^{\beta\mu} \sum_r e^{-\beta\epsilon_r} = Z_1(T, V) e^{\beta\mu} \quad , \quad (10.46)$$

kde  $Z_1(T, V)$  je *jednočásticová partiční funkce klasického ideálního plynu*. Vyjádříme-li z této rovnice člen  $e^{\beta\mu}$  a dosadíme do rovnice (10.45) dostaneme pro kvantové statistiky v klasické limitě

$$\bar{n}_r = \frac{\bar{N} e^{-\beta\epsilon_r}}{Z_1} \quad , \quad (10.47)$$

což je klasická Maxwell–Boltzmannova statistika. Klasickou limitou kvantových statistik tedy je Maxwell–Boltzmannova statistika.

# Kapitola 11

## Aplikace Bose–Einsteinova rozdělení

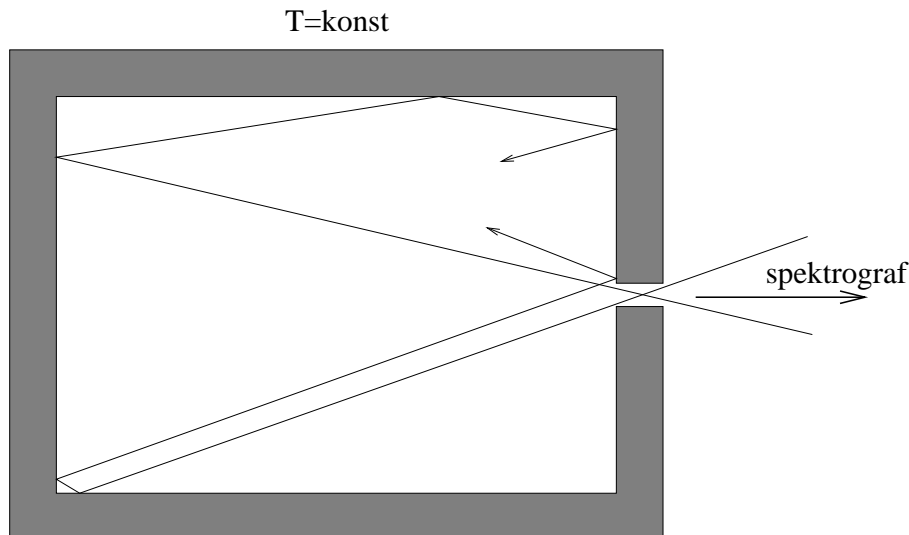
V této kapitole nejprve ukážeme použití Bose–Einsteinova rozdělení na fotonový plyn a odvodíme funkci popisující rozložení energie elektromagnetického záření ve spektru takzvaného *absolutně černého tělesa* – AČT. Abychom fyzikálně demonstrovali podstatu historického dosahu, který mělo řešení tohoto problému, odvodíme nejprve na základě zákonů klasické fyziky nesprávný tvar hledané rozdělovací funkce *Rayleigh–Jeansův zákon* a potom kvantově, s využitím Bose–Einsteinovy statistiky odvodíme funkci správnou, tzv. *Planckův zákon*. Z něho pak získáme zákony, které byly pro záření absolutně černého tělesa historicky známé z termodynamiky již před jeho odvozením: *Wienův zákon*, *Wienův posunovací zákon* a *Stefanův–Boltzmannův zákon*. Dalším příkladem aplikace B–E rozdělení, kterým se budeme zabývat je studium vzniku tzv. *Bose–Einsteinova kondenzátu*. Jedná se o ideální bosonový plyn za velmi nízkých teplot, kdy vykazuje některé velmi zajímavé fyzikální vlastnosti. Ty souvisejí s tím, že pod určitou teplotou obsadí většina částic bosonového plynu energetickou hladinu s nulovou energií, což umožňuje v makroskopickém měřítku sledovat kvantové procesy. Vytvořený model vzniku B–E kondenzátu potom aplikujeme na vznik a vysvětlení *supratekutosti*, která se pozoruje u kapalného  $^4\text{He}$  s teplotou menší než 2,17 K. Vlastnosti Bose–Einsteinova kondenzátu jsou v současné době intenzivně experimentálně studovány.

### 11.1 Záření absolutně černého tělesa

Jak jsme již uvedli, řešení problému nalezení rozdělovací funkce pro vyzářenou energii ve spektru AČT mělo na počátku 20. století zásadní význam pro historii moderní fyziky. Užitím metod termodynamiky ukázal Kirchhoff v roce 1859, že spektrum *vlastního*<sup>1</sup> záření, které vyzařují zahřáté pevné látky, nezávisí na druhu látky, úpravě či barvě jejího povrchu, ale pouze na teplotě látky a vlnové délce. Lze tedy

---

<sup>1</sup>Termínem *vlastní záření tělesa* rozumíme, že těleso neodráží žádné záření přicházející z venčí, ale dokonale je pohltí. Je jasné, že kdyby těleso záření z venku odrazilo musela by zřejmě hledaná funkce  $u_\lambda$  záviset jak na spektru z vnějšího dopadajícího záření tak na spektrální reflexivitě povrchu tělesa. Toto je důvod proč zavádíme dále definovaný pojem AČT.



Obrázek 11.1: Praktická realizace AČT sloužící k experimentálnímu měření spektra záření AČT.

očekávat, že hledaná rozdělovací funkce bude mít tvar

$$u_\lambda = konst f(\lambda, T) \quad , \quad (11.1)$$

kde  $u(\lambda)$  je hustota energie elektromagnetického záření vyzářená na vlnové délce  $\lambda$  a  $f$  je hledaná rozdělovací funkce, která stejně jako jiné rozdělovací funkce (např. Maxwellovo–Boltzmannovo rozdělení) nelze určit z termodynamických úvah. Definujme nyní pojem AČT. Jde o těleso zahřáté na teplotu  $T$ , které veškeré dopadající záření pohlcuje a vyzáruje jen záření vlastní. AČT lze prakticky realizovat jako dutinu v pevné látce, která je zahřáta na teplotu  $T$ . V takové dutině vznikne elektromagnetické záření, které je v termodynamické rovnováze se stěnami nádoby. Ke spektrální analýze záření AČT lze do dutiny navrtat otvor, kterým dopadá dovnitř dutiny jen velmi málo světla a když nějaké dopadne, mnoha odrazy na stěnách otvoru a dutiny se pohltí, takže požadavek, že AČT září pouze svým vlastním a nikoli odraženým světlem, je s velkou přesností splněn (viz obr. 11.1).

### 11.1.1 Rayleigh–Jeansův zákon

Jedním z prvních vážných pokusů teoreticky odvodit tvar hledané rozdělovací funkce uskutečnili na konci 19. století lord Rayleigh a James Jeans s využitím ekvipartičního teorému. Při odvození postupovali tak, že určili počet vlnových módů stojatých vln v dutině AČT na jednotku objemu, s velikostí vlnového vektoru v intervalu  $k, k + dk$ . Toto odvození jsme již podrobně provedli v kapitole o Debyeově teorii tepelných kapacit pevných látek (článek 7.3.3) a nebudeme ho již opakovat. Výsledkem byl vztah

$$\varrho_k dk = \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} = \frac{k^2}{2\pi^2} dk \quad , \quad (11.2)$$

kde  $k$  je velikost vlnového vektoru a  $\varrho_k$  je hustota vlnových módů s danými velikostmi vlnových vektorů. S využitím disperzní rovnice elektromagnetických vln

$$\omega = k c \quad , \quad (11.3)$$

kde  $c$  je rychlost světla ve vakuu dostaneme pro počet vlnových módů s frekvencí v intervalu  $\omega, \omega + d\omega$  v jednotkovém objemu dutiny AČT vztah

$$\varrho_\omega d\omega = 2 \frac{\omega^2}{2\pi^2 c^3} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega \quad , \quad (11.4)$$

kde faktor 2 na pravé straně rovnice před zlomkovou čarou zohledňuje skutečnost, že vektor elektrického pole elektromagnetické vlny  $\mathbf{E}$  může mít pro daný vlnový vektor  $\mathbf{k}$  dvě nezávislé polarizace.

Nyní aplikujeme na systém elektromagnetických vln v dutině ekvipartiční teorém, jehož platnost pro *klasické systémy*, tedy systémy se *spojitým* rozložením energie jsme dokázali v článku 6.3.1. Na elektromagnetické záření lze nahlížet jako na současné oscilace elektrického a magnetického pole, přičemž elektrické a magnetické pole představují vždy jeden stupeň volnosti, tedy střední energie v jednom vlnovém módu elektromagnetického záření je podle klasické fyziky

$$\bar{\varepsilon} = 2 \frac{kT}{2} = kT \quad , \quad (11.5)$$

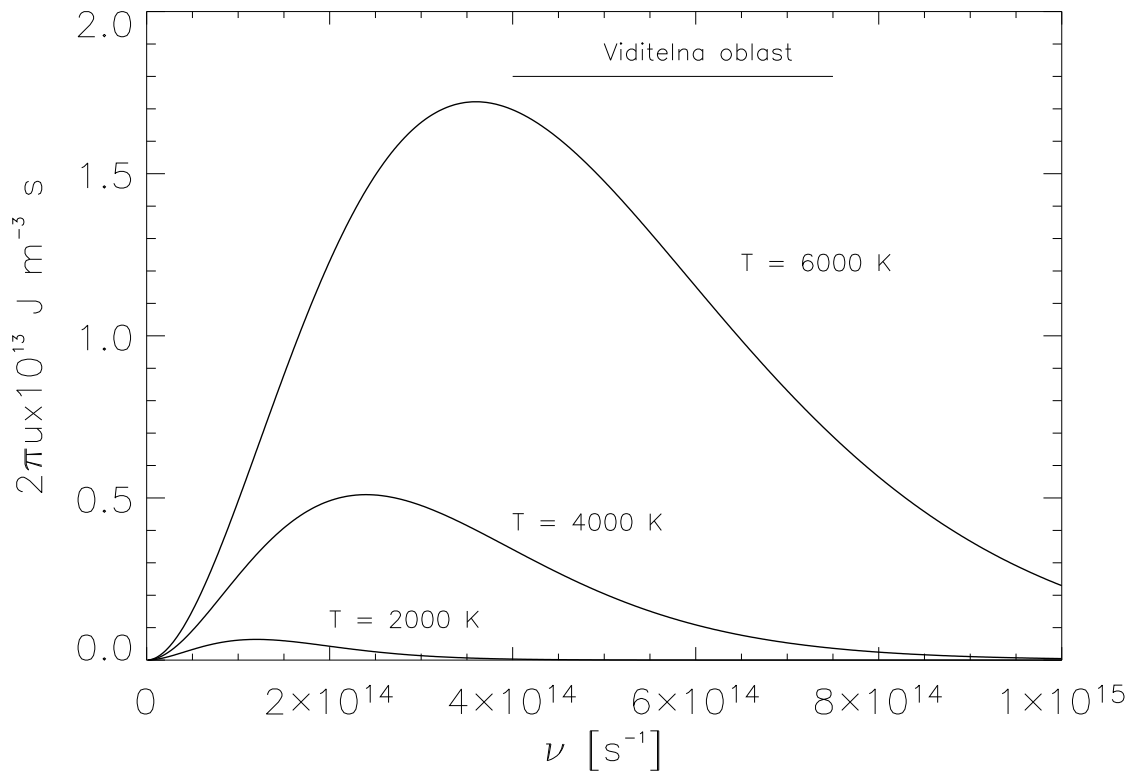
přičemž počet vlnových módů s frekvencemi z intervalu  $\omega, \omega + d\omega$  je dán rovnicí (11.4). Pro střední hodnotu hustoty energie elektromagnetických vln uvnitř AČT s výše uvedenými frekvencemi tedy dostaneme vynásobením vztahů (11.5) a (11.4) hledanou rozdělovací funkci, tzv. *Rayleigh–Jeansův zákon*

$$\bar{u}(\omega) d\omega = \bar{\varepsilon} \varrho_\omega d\omega = \frac{kT}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \quad . \quad (11.6)$$

Jak tato rozdělovací funkce vystihuje pozorovaná spektra AČT? Ukazuje se, že Rayleigh–Jeansův zákon dobře vystihuje tvar dlouhovlnné části spektra, ale zcela selhává pro krátkovlnnou oblast. Spočtíme celkovou energii vyzářenou AČT, tedy

$$\int_0^\infty \bar{u}(\omega) d\omega = \frac{kT}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 d\omega \rightarrow \infty \quad . \quad (11.7)$$

Tento integrál evidentně diverguje, tedy celková energie AČT jde k nekonečnu, což je fyzikálně zcela absurdní výsledek. Pro tuto skutečnost se vžilo označení *ultrafialová katastrofa*, mimo jiné také proto, že hodnota funkce  $\bar{u}(\omega)$  daná Rayleigh–Jeansovým zákonem zásadně selhává (dává mnohem větší hodnoty) právě v ultrafialové oblasti spektra. Na druhou stranu velmi dobře vystihuje spektrum elektromagnetického záření v rádiové oblasti, proto se Rayleigh–Jeansův zákon dodnes používá v radioastronomii. Problém ultrafialové katastrofy se podařilo vyřešit Planckovi v roce 1900 'uhádnutím' správné rozdělovací funkce, kterou je možno teoreticky odvodit jen za cenu opuštění představy o *spojitém* rozdělení energie elektromagnetického záření. Tato změna náhledu na elektromagnetické záření



Obrázek 11.2: Planckovy křivky pro různé teploty elektromagnetického záření.

představovala ve své době skutečnou revoluci ve vývoji fyziky, která předznamenala vznik fyziky kvantové, která se vyznačuje diametrálně odlišným nahlížením na fyzikální systémy, zejména v tom směru, že energie všech systémů v přírodě je kvantována a jen vzdálenost energetických hladin ve srovnání s tepelnou energií systému rozhoduje o tom, zda použití klasické fyziky je ještě adekvátní nebo ne.

### 11.1.2 Planckův zákon

Při odvození Planckova zákona vyjdeme z kvantové představy elektromagnetického záření. Každý mód elektromagnetické vlny v dutině AČT si lze představit jako  $\mu$ -stav stav fotonu s kvantovanou energií a hybností

$$\epsilon = \hbar\omega \quad , \quad (11.8)$$

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \quad . \quad (11.9)$$

Podle fotonové statistiky odvozené v článku 10.2.1 je střední počet fotonů v daném  $\mu$ -stavu  $s$  s energií  $\epsilon_s = \hbar\omega$  dán vztahem

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_s} - 1} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad , \quad (11.10)$$

a proto střední energie připadající na jeden  $\mu$ -stav s energií  $\hbar\omega$  je

$$\bar{\epsilon}_s = \hbar\omega \bar{n}_s = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad . \quad (11.11)$$

Počet  $\mu$ -stavů s energií  $\epsilon_s = \hbar\omega$  v jednotce objemu dutiny AČT je roven počtu módů elektromagnetických vln s frekvencí  $\omega$ ,  $\omega + d\omega$ , který je dán rovnicí (11.4). Výsledný vztah pro střední hustotu energie AČT je tedy

$$\bar{u}(\omega) d\omega = \varrho(\omega) \hbar\omega \bar{n}_s d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega \quad . \quad (11.12)$$

Toto je známý *Planckův zákon*, který zcela správně vystihuje rozložení energie ve spektru AČT.

## Nízkofrekvenční a vysokofrekvenční limit Planckova zákona

### 1. Nízkofrekvenční limit

Pro nízkofrekvenční limit, i.e. dlouhovlnnou oblast spektra elektromagnetického záření, platí

$$\beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{kT} \rightarrow 0 \quad , \quad (11.13)$$

takže exponenciálu v Planckově zákonu lze aproximovat prvními dvěma členy Taylorovy řady

$$e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} \simeq 1 + \frac{\hbar\omega}{kT} + \dots \quad . \quad (11.14)$$

Po dosazení do Planckova zákona dostáváme

$$\bar{u}(\omega) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\frac{\hbar\omega}{kT}} d\omega = \frac{kT}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \quad , \quad (11.15)$$

což je již známý Rayleigh–Jeansův zákon.

### 2. Vysokofrekvenční limit

Ve vysokofrekvenční, i.e. krátkovlnné, limitě Planckova zákona je

$$\beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1 \quad , \quad (11.16)$$

tedy  $e^{\beta\hbar\omega} \gg \gg 1$ , takže ve jmenovateli Planckova zákona lze zanedbat jedničku. Planckův zákon tak přejde do tvaru

$$\bar{u}(\omega) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega}} d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} d\omega \quad . \quad (11.17)$$

Tento vztah je známý pod názvem *Wienův zákon*<sup>2</sup>, který dobře aproximuje krátkovlnnou oblast spektra záření AČT a byl znám již před nalezením Planckova zákona. Wienův zákon hrál klíčovou roli při Planckově nalezení správného tvaru rozdělovací funkce energie ve spektru AČT.

<sup>2</sup>Pozor na terminologický zmatek. Wienův zákon a Wienův posunovací zákon jsou dva různé fyzikální zákony.

### 11.1.3 Wienův posunovací zákon

Wienův *posunovací* zákon udává vlnovou délku maxima Planckovy funkce. K odvození tohoto zákona je nejprve nutno změnit nezávisle proměnnou v Planckově zákonu (11.12) z frekvence  $\omega$  na vlnovou délku  $\lambda$ . Tuto změnu proměnných uskutečníme snadno využitím transformačních vztahů

$$\omega = 2\pi \frac{c}{\lambda} \quad \longrightarrow \quad d\omega = -2\pi \frac{c}{\lambda^2} d\lambda \quad , \quad (11.18)$$

kde znaménko minus pouze vyjadřuje skutečnost, že roste-li  $\lambda$ , klesá  $\omega$  a není pro další odvození důležité. Po dosazení do Planckova zákona (11.12) dostaneme

$$\bar{u}(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{\frac{hc}{kT\lambda}} - 1} \quad . \quad (11.19)$$

Poloha lokálního extrému Planckovy křivky je dána podmínkou

$$\frac{d\bar{u}(\lambda)}{d\lambda} = 0 \quad . \quad (11.20)$$

Derivováním přeepsaného vztahu (11.19) a dosazením do předchozí podmínky dostaneme transcendentní rovnici

$$5(e^x + 1) = x e^x \quad , \quad (11.21)$$

kteřou lze snadno řešit numericky, přičemž její řešení je

$$x = \frac{hc}{kT\lambda_{max}} = 4,9651142 \quad . \quad (11.22)$$

Tento vztah se obvykle nazývá *Wienův posunovací zákon* vyjadřující vlnovou délku maxima Planckovské křivky  $\lambda_{max}$  a skutečnost, že součin teploty AČT a vlnové délky maxima Planckovy křivky je konstantní. Zvýšíme-li tedy teplotu AČT, vlnová délka maxima vyzařování se posune ke kratším vlnovým délkám a naopak. Právě pro tuto skutečnost získal tento zákon do svého pojmenování přívlastek 'posunovací'. Obvykle se píše ve tvaru

$$\lambda_{max} = \frac{b}{T} \quad , \quad (11.23)$$

kde  $b = 2.8977685 \times 10^{-3}$  K m je tzv. *konstanta Wienova posunovacího zákona*.

Wienův posunovací zákon má své využití v astrofyzice, při určování povrchových teplot hvězd. Vzhledem k tomu, že spektrum hvězd lze relativně dobře aproximovat zářením AČT, lze ze spektroskopických měření určit vlnovou délku na níž hvězda září nejvíce (laicky jednoduše barvu hvězdy) a jejím dosazením do vztahu (11.23) určit povrchovou teplotu hvězdy. V tabulce 11.1 udáváme příklady několika jasných hvězd severní oblohy, jejich povrchové teploty a barvy.



Tabulka 11.1: Vztah barvy a povrchové teploty některých jasných hvězd severní oblohy.

Jméno hvězdy	Souhvězdí	Povrchová teplota [K]	Barva
Antares	Štír	3 300	jasně červená
Aldebaran	Býk	3 800	načervenalá
Slunce		5 770	žlutá
Procyon	Malý pes	9 250	bílá
Sírius	Velký pes	11 200	modrobílá

### 11.1.4 Stefanův–Boltzmannův zákon

Integrujeme–li Planckův zákon přes frekvence, dostaneme celkovou hustotu energie záření AČT s teplotou  $T$

$$u = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} d\omega \quad . \quad (11.24)$$

Použitím substituce  $x = \hbar\omega/kT$  dostaneme

$$u = \frac{k^4 T^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3} T^4 = a T^4 \quad , \quad (11.25)$$

kde hodnotu určitého integrálu

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15} \quad (11.26)$$

lze nalézt v tabulkách určitých integrálů.

Celkovou hustotu energie AČT lze přepočítat na celkový výkon  $P$  vyzářený do poloprostoru jednotkou plochy AČT. Přepočet hustoty energie na výkon se projeví pouze změnou konstanty a nebudeme ho detailně odvozovat. Výsledný vztah se nazývá *Stefan–Boltzmannův zákon*

$$P = \sigma T^4 \quad , \quad (11.27)$$

kde

$$\sigma = \frac{c}{4} a = \frac{\pi^2 k^4}{60 c^2 \hbar^3} = 5,670400 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4} \quad (11.28)$$

a nazývá se *konstantou Stefan–Boltzmannova zákona*.

## 11.2 Bose–Einsteinův kondenzát

B–E kondenzát je ideální plyn bosonů s nenulovou hmotností, který se při ochlazení pod určitou kritickou teplotu  $T_c$  stává degenerovaným a vykazuje některé nesmírně zajímavé kvantové vlastnosti.

Toto chování předpověděl v roce 1925 Albert Einstein a v roce 1938 ztotožnil Fritz London projevy podobné předpovězeným vlastnostem B–E kondenzátu s chováním atomů  $^4\text{He}$  ochlazených teploty blízkou absolutní nule. Jádrem vysvětlení podivných vlastností B–E kondenzátu je skutečnost, že vzhledem k tomu, že pro bosony neplatí Pauliho vylučovací princip, mají tendenci shromažďovat se za velmi nízkých teplot na nejnižší, energetické hladině s nulovou energií. Přechod B–E plynu v B–E kondenzát má charakter fázového přechodu, avšak během přechodu nevzniká žádné rozhraní mezi 'normálním' bosonovým plynem a B–E kondenzátem.

### 11.2.1 Vznik B–E kondenzátu

Při popisu fázového přechodu B–E plynu v B–E kondenzát vyjdeme z B–E rozdělení popisující bosonový plyn

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} - 1} \quad , \quad (11.29)$$

které udává střední počet částic v jednom  $\mu$ -stavu s energií  $\epsilon_s$ . Pro celkový počet částic systému musí platit

$$N = \sum_s \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_s - \mu)} - 1} \quad , \quad (11.30)$$

kde sčítáme přes všechny  $\mu$ -stavy.

Jsou-li energetické hladiny velmi blízko sebe, tedy  $\Delta\epsilon \ll kT$  lze tuto rovnici přepsat semiklasicky pomocí integrálu s využitím vztahu (3.16) pro hustotu stavů  $\omega(\epsilon)$  v okolí energie  $\epsilon$ , který jsme odvodili v článku 3.1.2. Pro celkový počet  $\mu$ -stavů  $\Omega(\epsilon)$  v energetickém pásu  $\epsilon, \epsilon + d\epsilon$  dostáváme

$$\Omega(\epsilon) = \omega(\epsilon) d\epsilon = \frac{4\pi V \sqrt{2} m^{3/2}}{h^3} \sqrt{\epsilon} d\epsilon \quad . \quad (11.31)$$

Dosazením této rovnice do vztahu (11.30) a nahrazením sumace integrací dostaneme výraz pro částicovou hustotu bosonového plynu

$$n_b = \frac{N}{V} = \frac{4\pi \sqrt{2} m^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1} d\epsilon \quad . \quad (11.32)$$

Budeme-li nyní měnit teplotu systému při současném zachování částicové hustoty bosonů (tedy  $n_b = konst$ ) je samozřejmě nutné, aby se současně s teplotou měnil i chemický potenciál bosonového plynu  $\mu$ . V článku 10.3.2 jsme ukázali, že chemický potenciál bosonového plynu s nenulovou hmotností částic je *vždy záporný*, tedy  $\mu < 0$ . Má-li tedy pravá strana rovnice (11.32) zůstat konstantní při klesající teplotě musí se chemický potenciál zvětšovat a přibližovat zdola k nule. Pomocí vztahu (11.32) lze definovat minimální (limitní) teplotu  $T = T_c$ , takovou, že chemický potenciál je nulový, tedy  $\mu = 0$ . Tato teplota je dána integrálem

$$\frac{N}{V} = \frac{4\pi \sqrt{2} m^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\frac{\epsilon}{kT_c}} - 1} d\epsilon \quad , \quad (11.33)$$

který lze pomocí substituce  $x = \epsilon/kT_c$  převést na integrál jehož hodnotu můžeme nalézt v tabulkách určitých integrálů. Výsledný vztah je

$$\frac{N}{V} = \left( \frac{2\pi mk T_c}{h^2} \right)^{3/2} \left[ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{e^x - 1} dx \right] = 2.61 \left( \frac{2\pi mk T_c}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (11.34)$$

kde číselný faktor na pravé straně rovnice je roven výrazu v hranaté závorce.

Podivným důsledkem rovnice (11.32) a skutečnosti, že chemický potenciál bosonového plynu je vždy záporný je, že B–E kondenzát nelze ochladit při *konstantní hustotě* na teploty  $T < T_c$ . Příčinou této nesrovnalosti je, že rovnice (11.32) platí pouze pro teploty  $T > T_c$ . Pro nižší teploty je nutno tuto rovnici modifikovat. Selhání rovnice (11.32) je způsobeno tím, že jsme správný kvantově mechanický přístup v rovnici (11.30), tedy součet přes diskrétní energetické hladiny nahradili semiklasickým přístupem, tedy integrálem přes energie s využitím vztahu pro hustotu energetických stavů. Klesá-li však teplota k nule, roste populace bosonů na nulové energetické hladině. Ta je však vzhledem k tvaru závislosti hustoty energetických stavů na energii (11.31) v integrálu (11.32) kompletně zanedbána, protože  $\Omega(0) = 0$ . Pro vyšší teploty toto zanedbání nehraje velkou roli, pro nízké teploty, kdy je nulová energetická hladina obsazena nezanedbatelným počtem bosonů již musí být její role započtena. To uděláme tak, že k integrálu (11.32) připočteme střední počet bosonů na nulté hladině  $\bar{n}_1$ , tedy bosony, které mají nulovou energii  $\epsilon = 0$  a hybnost  $p = 0$ , tedy výraz

$$\bar{n}_1 = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1}. \quad (11.35)$$

Pro celkový počet bosonů v systému při teplotách  $T < T_c$  tedy dostaneme

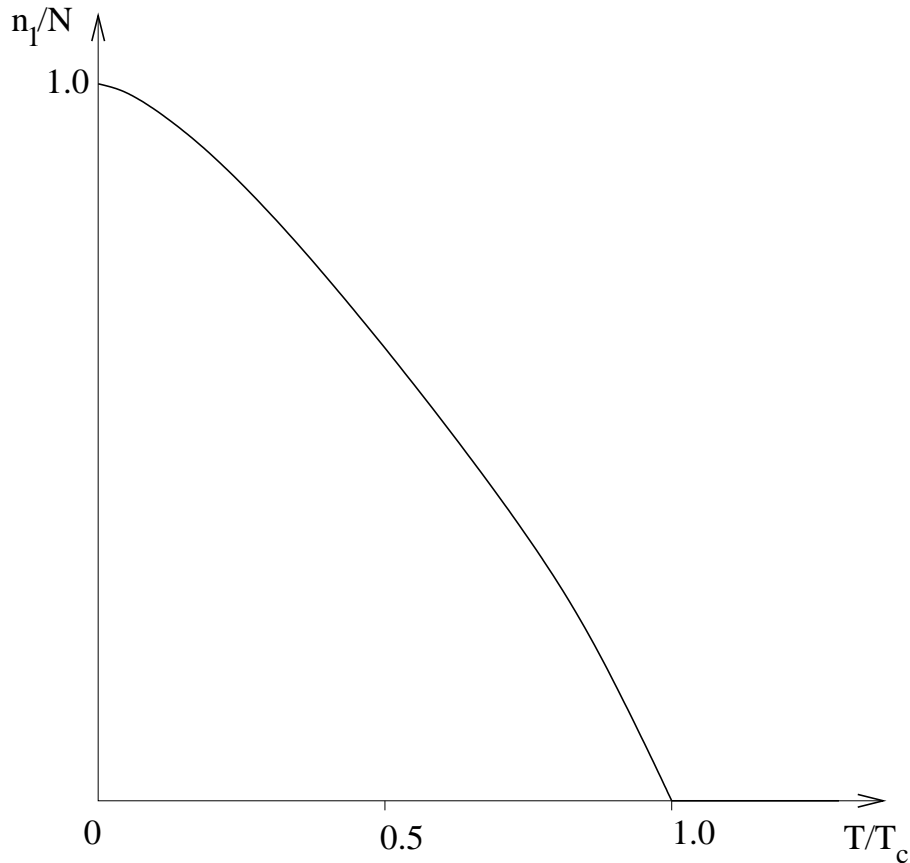
$$N = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} + V \frac{4\pi\sqrt{2}m^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} d\epsilon, \quad (11.36)$$

kde první člen na pravé straně této rovnice dává střední počet bosonů s energií  $\epsilon = 0$  a hybností  $p = 0$ , (11.35) a druhý člen má význam středního počtu bosonů s energií  $\epsilon > 0$  a hybností  $p > 0$ , tedy

$$\bar{n}_{\epsilon>0} = V \frac{4\pi\sqrt{2}m^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} d\epsilon. \quad (11.37)$$

Nad teplotou  $T_c$  je střední počet bosonů na nulové hladině zanedbatelný a první člen na pravé straně rovnice (11.36) můžeme zanedbat. Pro teploty  $T < T_c$  se chemický potenciál blíží extrémně blízko nule a podle rovnice (11.35) rychle roste počet částic na hladině s nulovou energií. Počet částic na hladinách s  $\epsilon > 0$ , lze pro  $T < T_c$  aproximovat vztahem (11.37), v němž chemický potenciál položíme roven nule. Dostáváme tak integrál

$$\bar{n}_{\epsilon>0} = V \frac{4\pi\sqrt{2}m^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\beta\epsilon} - 1} d\epsilon, \quad (11.38)$$



Obrázek 11.3: Poměr středního počtu bosonů s nulovou energií  $\bar{n}_1$  k celkovému počtu bosonů v systému  $N$  jako funkce poměru teplot  $T/T_c$ , kde  $T_c$  je teplota fázového přechodu.

který lze určit obdobně jako integrál (11.33), přičemž výsledek je podobný vztahu (11.34), jen místo teploty  $T_c$  zde vystupuje teplota  $T < T_c$ .

$$\frac{\bar{n}_{\epsilon>0}}{V} = 2.61 \left( \frac{2\pi mk T}{h^2} \right)^{3/2} . \quad (11.39)$$

Ze vztahů (11.34) a (11.39) lze vyjádřit poměr počtu částic  $n_1$  na energetické hladině s energií  $\epsilon = 0$  a hybností  $p = 0$  k celkovému počtu částic bosonového plynu  $N$

$$\frac{n_1}{N} = \frac{N - \bar{n}_{\epsilon>0}}{N} = 1 - \frac{\bar{n}_{\epsilon>0}}{N} = 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} , \quad (11.40)$$

protože

$$\frac{\bar{n}_{\epsilon>0}}{N} = \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} . \quad (11.41)$$

Graf na obrázku 11.3 zobrazuje závislost danou rovnicí (11.39), tedy poměr počtu bosonů s  $\epsilon = 0$  k celkovému počtu bosonů v systému. Z grafu vidíme, že pro teploty  $T > T_c$  je počet bosonů s nulovou

energií zanedbatelný. Klesá-li teplota pod teplotu fázového přechodu  $T_c$  rychle se zvyšuje počet částic s energií  $\epsilon = 0$  a hybností  $p = 0$ . Bosony, které se koncentrují na nulové energetické hladině formují tzv. *Bose–Einsteinovu kondenzaci*. Skutečnost, že za velmi nízkých teplot má většina částic nulovou energii a hybnost, se makroskopicky projevuje nesmírně zajímavým jevem, který se nazývá *supratekutost*. Vzhledem k tomu, že viskozita se vztahuje k transferu hybnosti, která je pro bosony formující B–E kondenzát nulová, je nulová také viskozita. Totéž platí také o tlaku, protože vnitřní energie B–E kondenzátu je samozřejmě nulová.

### 11.2.2 Tepelná kapacita B–E plynu

Odhad tepelné kapacity B–E plynu pro  $T < T_c$  je relativně jednoduchý. Vzhledem k tomu, že B–E kondenzát má nulovou energii, k vnitřní energii B–E plynu přispívá pouze  $\bar{n}_{\epsilon>0}$  částic, z nichž každá má energii  $\sim kT$ . Z rovnice (11.41) tedy dostáváme

$$E \simeq \bar{n}_{\epsilon>0} k T = N k \left( \frac{T^{\frac{5}{2}}}{T_c^{\frac{3}{2}}} \right), \quad \text{pro } T < T_c, \quad (11.42)$$

a tedy odhad molární tepelné kapacity  $c_{Vm}$  je

$$c_{Vm} \simeq \frac{5}{2} R \left( \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad \text{pro } T < T_c. \quad (11.43)$$

Z přesnějších modelů plyne

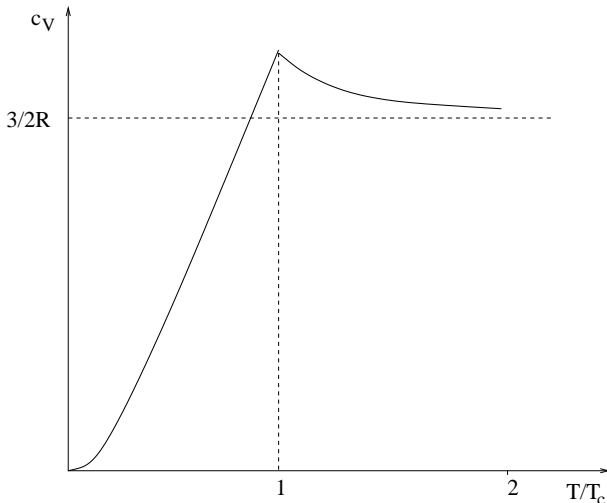
$$c_{Vm} = 1,93 R \left( \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad \text{pro } T < T_c. \quad (11.44)$$

Na obrázku 11.4 je zobrazený průběh  $c_{Vm}$  v závislosti na teplotě. Z grafu je patrné, že  $c_{Vm}$  při teplotě  $T_c$  je vyšší než klasická hodnota  $3/2R$  k níž se při vyšších teplotách blíží. Při teplotách nižších než  $T_c$  klesá tepelná kapacita k nule, ve shodě se třetím termodynamickým zákonem.

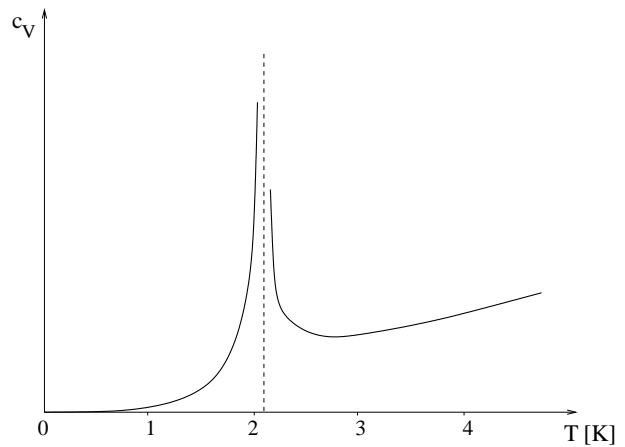
### 11.2.3 Supratekutost ${}^4\text{He}$

Atomy  ${}^4\text{He}$  mají nulový spin a jsou to tedy bosony<sup>3</sup>. Z experimentů je známo, že hélium za normálního tlaku zůstává kapalné i za nejnižších teplot, které lze laboratorně dosáhnout. Snižujeme-li postupně teplotu  ${}^4\text{He}$ , zaznamenáme při teplotě přesně  $T_c = 2,17$  K prudkou změnu jeho vlastností. Zatímco kapalné  ${}^4\text{He}$  se nad touto teplotou chová se jako jakákoli jiná běžná kapalina,  ${}^4\text{He}$  zchlazené pod tuto teplotu získává některé na první pohled nepochopitelné vlastnosti. Abychom od sebe odlišili tyto dva

<sup>3</sup>Zdůrazněme, že v tomto článku mluvíme pouze o  ${}^4\text{He}$  jehož atomy jsou bosony. Výklad se tedy netýká  ${}^3\text{He}$ , jehož atomy jsou fermiony. U  ${}^3\text{He}$  se sice pod teplotou  $\sim 10^{-3}$  K objevuje supratekutost, ale její fyzikální interpretace je zcela jiná.



Obrázek 11.4: Teoreticky předpovězené chování molární tepelné kapacity  $c_{Vm}$  v blízkosti fázového přechodu.



Obrázek 11.5: Experimentálně změřená teplotní závislost tepelné kapacity kapalného  $^4\text{He}$ , které je ve rovnováze se svými nasycenými parami.

stavy kapalného  $^4\text{He}$  zavádí se pro helium s  $T > T_c$  označení He I a pro helium s  $T < T_c$  He II. Helium II má nulovou viskozitu a entropii a nekonečnou tepelnou vodivost. V důsledku těchto svých vlastností velmi rychle protéká tenkými kapilárami, v rotující nádobě tvoří kvantované víry, samovolně vytéká z neuzavřené nádoby (proti gravitační síle) nebo ponoříme-li do kapalného He II tenkou kapiláru a zahřejeme ji třeba dopadajícím světlem, z vrcholu kapiláry začne podobně jako z fontány stříkat kapalné helium. Všechny tyto jevy jsou důsledkem supratekutosti He II, kterou u  $^4\text{He}$  objevil v roce 1937 ruský fyzik Petr Leonidovič Kapica. Většinu vlastností He II lze vysvětlit tzv. *dvoutekutinovým modelem*, který předpokládá, že He II se chová jako směs normální kapaliny a supratekuté kapaliny, přičemž tyto dvě fáze se spolu navzájem neovlivňují. V tomto ohledu model vzniku B–E kondenzátu zhruba vystihuje vlastnosti He II.

Podívejme se na odvozenou závislost tepelné kapacity B–E kondenzátu (obr. 11.4) a srovnáme jej s experimentálně změřeným průběhem tepelné kapacity pro  $^4\text{He}$  (obr. 11.5). Experimentální křivka pro  $^4\text{He}$  připomíná řecké písmeno  $\lambda$ . Proto se tento fázový přechod mezi He I a He II nazývá  $\lambda$ -přechod a teplota přechodu  $\lambda$ -bod. Jistá podobnost obou grafů vedla v roce 1938 Londona k myšlence, že  $\lambda$ -bod  $^4\text{He}$  lze vysvětlit vznikem B–E kondenzátu. Paralela mezi vznikem B–E kondenzátu a chováním  $^4\text{He}$  však zdaleka není dokonalá. To je dáno zejména skutečností, že při vytváření modelu vzniku B–E kondenzátu jsme předpokládali ideální bosonový plyn, zatímco kapalné hélium má k ideálnímu plynu nepochybně daleko.

### 11.2.4 Supravodivost

Čtenáře možná v souvislosti se supratekutostí napadne, zda nelze podobně vysvětlit také *supravodivost*, která se za nízkých teplot pozoruje u některých kovů a slitin. V případě supravodivosti je celý problém mnohem komplikovanější tím, že elektrony, které vedou elektrický proud ve vodičích jsou fermiony a tedy díky Pauliho principu nemůže významná elektronová populace obsadit hladinu nulové energie stejně jako bosony při vzniku B–E kondenzátu. V roce 1957 však fyzikové Bardeen, Cooper a Schrieffer ukázali, že jistá paralela s B–E kondenzátem zde je. Podle tzv. BCS teorie (podle jmen autorů) mohou za velmi nízkých teplot dvojice volných elektronů s opačnými spiny vytvořit za asistence krystalové mřížky tzv. *Cooperovy páry*<sup>4</sup>, které se chovají jako jedna částice s nulovým spinem, tedy jako boson. Popis této interakce zasahuje hluboko do kvantové fyziky a nebudeme se o ně proto pokoušet. Na Cooperovy páry lze však jakožto na bosony aplikovat teorii vytvořenou pro B–E kondenzát, jejímž důležitým důsledkem je supratekutost B–E kondenzátu. Cooperovy páry za nízkých teplot jsou tedy supratekuté a mohou se bezztrátově pohybovat uvnitř kovu nebo slitiny. Díky svému elektrickému náboji pak samozřejmě mohou bezztrátově přenášet elektrické proudy.

---

<sup>4</sup>Termínem Cooperovy páry je myšleno Cooperovy dvojice.





# Kapitola 12

## Aplikace Fermi–Diracova rozdělení

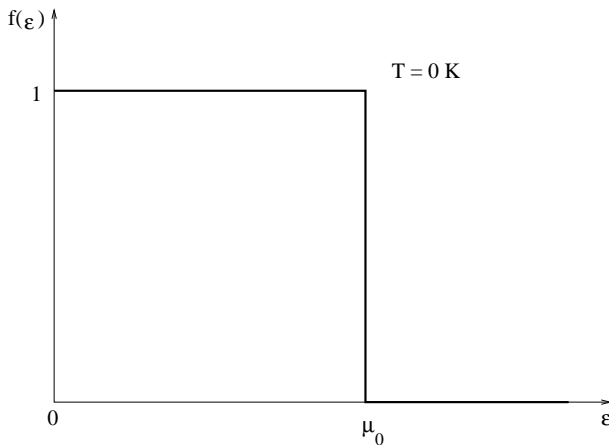
Aplikace Fermi-Diracova rozdělení zaznamenaly zásadní úspěch zejména v oblasti fyziky kovů při popisu vlastností volných elektronů v kovech, tzv. *elektronového plynu*, termoemise a vlastností některých polovodičů. Další důležitou oblastí aplikací je astrofyzika, kde se s úspěchem používá při popisu vlastností a stability degenerovaných hvězd tzv. *bílých trpaslíků* a *neutronových hvězd*. Tyto hvězdy jsou posledním vývojovým stádiem hvězd hlavní posloupnosti, přičemž horní limitní hmotnost pro existenci bílých trpaslíků je přibližně 1,4 násobek hmotnosti Slunce, tzv. *Chandrasekharovo kritérium* a pro existenci neutronových hvězd je horní limit hmotnosti hvězdy přibližně 2,5-ti násobek hmotnosti Slunce, tzv. *Oppenheimer–Volkovovo kritérium*.

### 12.1 Elektronový plyn v kovech

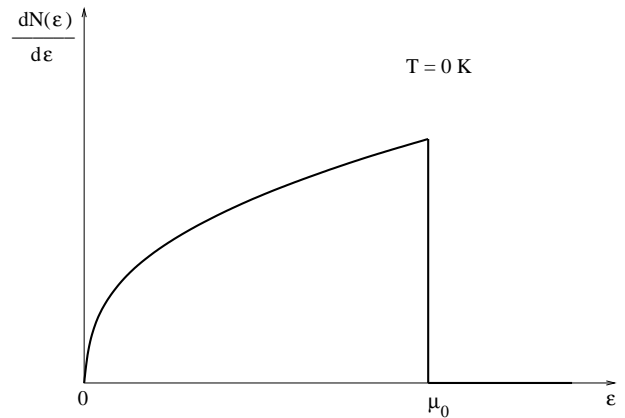
Strukturou pevných látek a odvozením termodynamických vlastností ideálních harmonických krystalů jsme se již zabývali v 7. kapitole. Přitom jsme však opomenuli skutečnost, že v případě kovových krystalů, je vnitřek kovu vyplněný volnými elektrony, jejichž chování lze přirovnat k chování molekul ideálního plynu uzavřeného v nádobě objemu  $V$ . V případě kovů je nádobou v níž jsou elektrony uzavřeny vnitřek kovu a stěnami nádoby jsou povrchové plochy kovového vzorku. V této kapitole budeme předpokládat, že počet volných elektronů připadajících na jeden atom kovu odpovídá počtu valenčních elektronů daného atomu, a že volné elektrony se mohou pohybovat skutečně volně po celém vnitřním objemu kovu. Dále předpokládejme, že jednotlivé volné elektrony na sebe navzájem nepůsobí, což lze ospravedlnit rušením silových účinků záporně nabitých elektronů a kladných iontů krystalové mřížky. V dalším si ukážeme, že nejdůležitějším parametrem popisu elektronového plynu je částicová hustota volných elektronů  $n$ , tedy poměr

$$n = \frac{N}{V} \quad , \quad (12.1)$$

kde  $N$  je počet volných elektronů v kovu a  $V$  je vnitřní objem kovu.



Obrázek 12.1: Fermiho funkce pro elektronový plyn při  $T = 0$  K. Střední počet částic ve stavech s energií menší než je Fermiho energie  $\mu_0$  je jedna, střední počet částic ve stavech s energií větší než je Fermiho energie je nula.



Obrázek 12.2: Graf zobrazuje funkci  $dN(\epsilon)/d\epsilon \propto \sqrt{\epsilon}f(\epsilon)$  vyjadřující počet částic ve fermionovém plynu s energiemi v intervalu  $\epsilon, \epsilon + d\epsilon$  pro  $T = 0$  K.

### 12.1.1 Fermi-Diracovo rozdělení pro elektronový plyn

Fermi-Diracovo rozdělení pro elektronový plyn má následující tvar

$$N(\epsilon) = \frac{\omega(\epsilon)}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} + 1} \quad , \quad (12.2)$$

kde  $N(\epsilon)$  je počet volných elektronů v energetickém pásu  $(\epsilon, \epsilon + d\epsilon)$  a  $\omega(\epsilon)$  je hustota energetických stavů tomto v energetickém pásu. Jednotlivé energetické stavy odpovídají kvantovým energetickým stavům částice v 3D krabici vymezené nekonečně vysokými potenciálovými bariérami. Stacionární energetické stavy takového systému jsou dané rovnicí

$$\epsilon_j = \frac{h^2}{8mV^{3/2}}(j_x^2 + j_y^2 + j_z^2) \quad , \quad j_x, j_y, j_z = 1, 2, 3, \dots \quad . \quad (12.3)$$

Tomuto energetickému spektru odpovídá hustota stavů, kterou jsme již odvodili v článku 3.1.2 s tím rozdílem, že díky dvěma různým orientacím spinu elektronu mohou v každém energetickém stavu koexistovat 2 elektrony. Hustota energetických stavů elektronového plynu je tedy 2x větší než u ideálního plynu

$$\omega(\epsilon) = \frac{8\pi V}{h^3} m^{3/2} \sqrt{\epsilon} = CV \sqrt{\epsilon} \quad , \quad (12.4)$$

kde

$$C = \frac{8\pi}{h^3} m^{3/2} \quad . \quad (12.5)$$

Vydeme-li nyní z F–D rozdělení, které budeme dále označovat termínem *Fermiho funkce*

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} + 1} \quad (12.6)$$

Tabulka 12.1: Částicová hustota elektronového plynu  $N/V$ , Fermiho energie  $\mu_0$ , Fermiho teplota  $\mu_0/k$  a Fermiho rychlost  $\sqrt{2m\mu_0}$  pro několik kovů. (Zdroj: [6].)

Kov	$(N/V)/10^{28}$ [m <sup>-3</sup> ]	$\mu_0$ [eV]	$T_F/10^4$ [K]	$v_F/10^6$ [m s <sup>-1</sup> ]
Li	4,70	4,72	5,48	1,29
K	1,40	2,12	2,46	0,86
Cu	8,45	7,00	8,12	1,57
Au	5,90	5,51	6,39	1,39

a dosadíme-li vztah pro hustotu energetických stavů dostaneme rozdělovací funkci

$$N(\epsilon) d\epsilon = CV \sqrt{\epsilon} f(\epsilon) d\epsilon = CV \frac{\sqrt{\epsilon}}{e^{\frac{\epsilon-\mu}{kT}} + 1} d\epsilon, \quad (12.7)$$

jejíž průběh pro různé teploty plynu je znázorněn na obrázku 12.4. Průběh samotné Fermiho funkce  $f(\epsilon)$  vyjadřující střední počet částic v daném kvantovém stavu pro různé teploty a danou Fermiho energii je na obrázku 12.3.

### Elektronový plyn při teplotě $T = 0$

Při teplotě  $T = 0$  K jsou všechny volné elektrony v nejnižších možných energetických stavech, přičemž energii nejvyššího obsazeného energetického stavu vyjadřuje tzv. *Fermiho energie*  $\mu_0$ . V dalším textu uvidíme, že Fermiho energie je slabou funkcí teploty. Proto symbolem  $\mu_0$  budeme značit Fermiho energii pro  $T = 0$  K a symbolem  $\mu$  Fermiho energii pro  $T > 0$  K. Pravděpodobnost obsazení energetického stavu s energií  $\epsilon < \mu_0$  je rovna 1 a pravděpodobnost obsazení energetického stavu s energií  $\epsilon > \mu_0$  je rovna 0. Toto uspořádání vystihuje graf Fermiho funkce pro  $T = 0$  K viz obrázek 12.1.

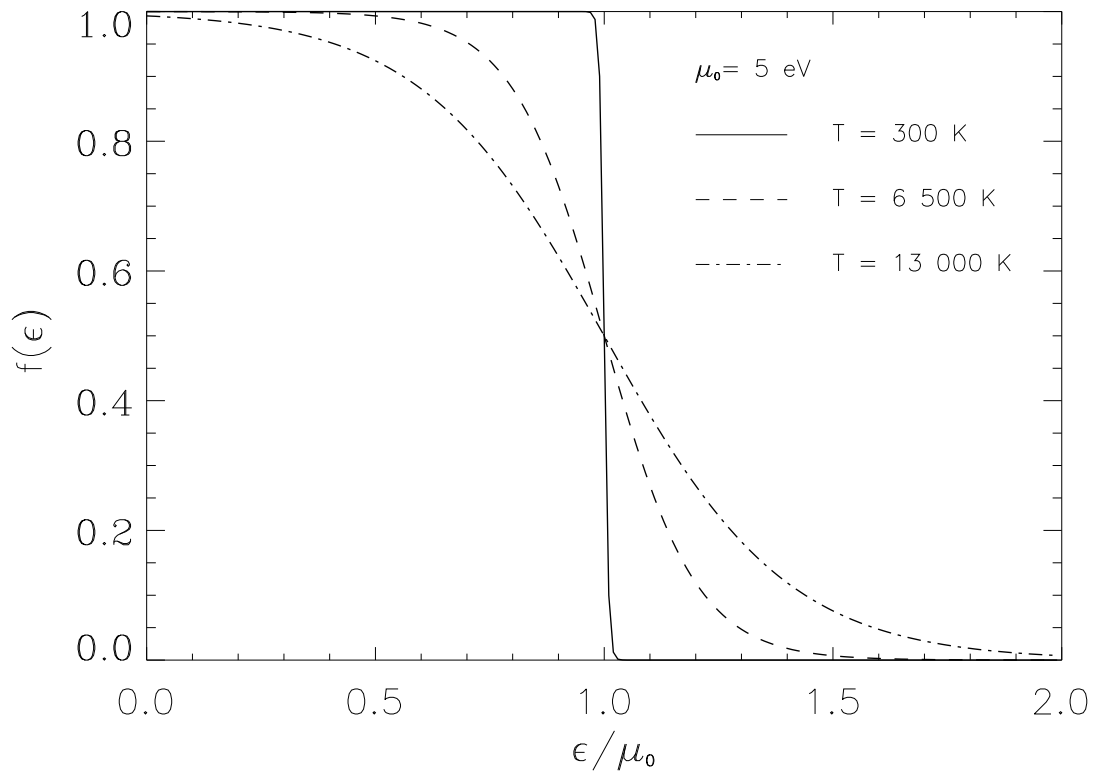
Distribuční funkce elektronového plynu vyjadřující počet elektronů v plynu s energií  $\epsilon, \epsilon + d\epsilon$  při teplotě  $T = 0$  tedy je

$$\begin{aligned} N(\epsilon) &= CV \sqrt{\epsilon} & \epsilon < \mu_0, \\ N(\epsilon) &= 0 & \epsilon > \mu_0. \end{aligned} \quad (12.8)$$

Graf této funkce je na obrázku 12.2.

Z výše uvedených vztahů lze snadno vyjádřit Fermiho energii  $\mu_0$  při  $T = 0$ . Platí

$$N = \int_0^{\mu_0} N(\epsilon) d\epsilon = CV \int_0^{\mu_0} \sqrt{\epsilon} d\epsilon = CV \frac{2}{3} \mu_0^{3/2} \quad (12.9)$$



Obrázek 12.3: Fermiho funkce pro fermionový plyn s Fermiho energií 5 eV a teplotami 300 K, 6500 K a 13 000 K.

a  $\mu_0$  tedy je

$$\mu_0 = \left( \frac{3N}{2CV} \right)^{2/3} = \frac{h^2}{8m} \left( \frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}. \quad (12.10)$$

Fermiho energie je velmi důležitou charakteristikou fermionového plynu. Z právě odvozeného vztahu vyplývá, že  $\mu_0 = \mu_0(N/V)$ . Fermiho energie kovů jsou typicky několik eV.

Spočtěme nyní střední hodnotu energie volného elektronu elektronového plynu při  $T = 0$  K.

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} \epsilon N(\epsilon) d\epsilon = \frac{CV}{N} \int_0^{\mu_0} \epsilon^{3/2} d\epsilon = \frac{2CV}{5N} = \frac{3}{5} \mu_0 \quad (12.11)$$

Vzhledem k relativně velkým Fermiho energiím kovů, lze do značné míry uplatnit tyto výsledky získané pro  $T = 0$  K i pro pokojové teploty protože  $\mu_0 \gg kT$ .

### 12.1.2 Termodynamické vlastnosti elektronového plynu pro $T > 0$

Pro celkový počet volných elektronů v kovu  $N$  a vnitřní energii elektronového plynu  $\bar{E}$  platí vztahy

$$N = \int_0^{\infty} N(\epsilon) d\epsilon = CV \int_0^{\infty} \epsilon^{1/2} f(\epsilon) d\epsilon \quad (12.12)$$

a

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} \epsilon N(\epsilon) d\epsilon = CV \int_0^{\infty} \epsilon^{3/2} f(\epsilon) d\epsilon \quad (12.13)$$

Tyto integrály, obecněji integrály typu

$$I = \int_0^{\infty} g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad , \quad (12.14)$$

kde  $g(\epsilon)$  je monotónně rostoucí funkce, která je v nule nulová a  $f(\epsilon)$  je Fermiho funkce, se nazývají *Fermiho integrály* a neexistuje pro ně analytické vyjádření. Dají se však snadno rozvinout do rychle konvergujících řad.

#### Výpočet Fermiho integrálů

Nejprve s použitím pravidla per-partes dostaneme

$$I = F(\epsilon) f(\epsilon) \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} F(\epsilon) \frac{df(\epsilon)}{d\epsilon} d\epsilon \quad , \quad (12.15)$$

kde

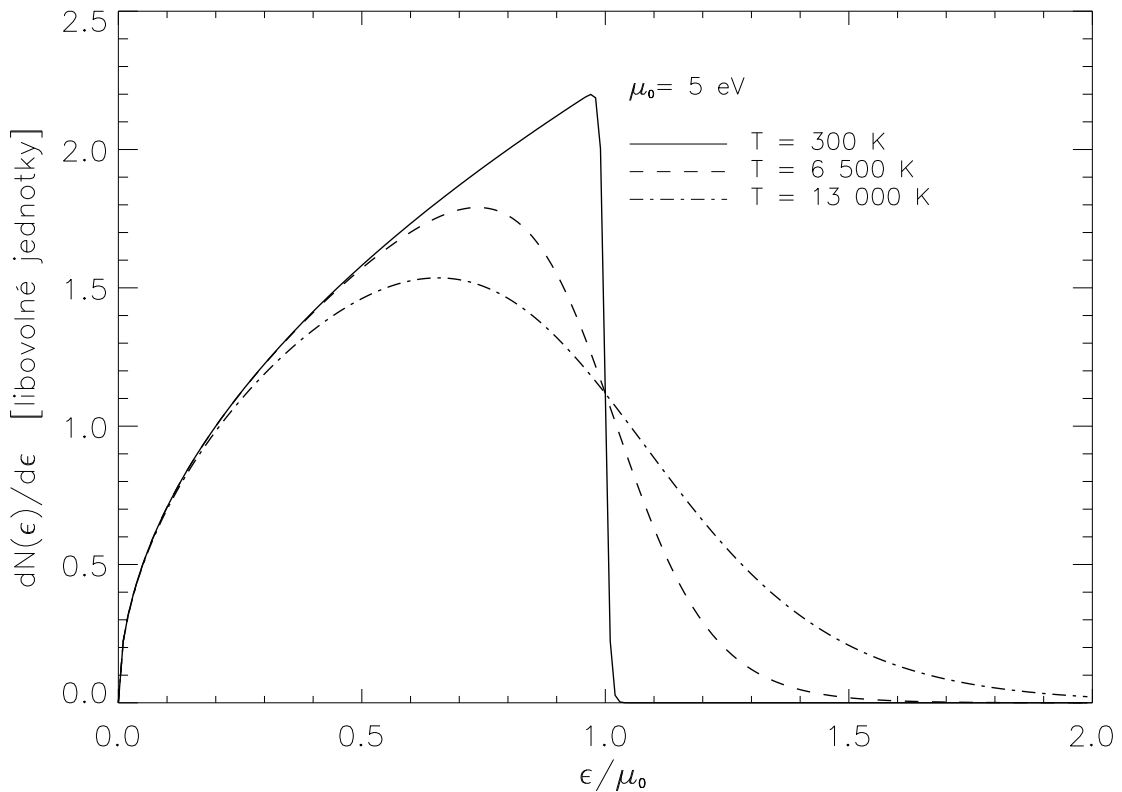
$$F(\epsilon) = \int_0^{\epsilon} g(\epsilon) d\epsilon \quad . \quad (12.16)$$

Vzhledem k tomu, že  $F(0) = 0$  a  $f(\infty) = 0$  je první člen na levé straně rovnice (12.15) nula. Dostáváme tedy

$$I = - \int_0^{\infty} F(\epsilon) \frac{df(\epsilon)}{d\epsilon} d\epsilon \quad . \quad (12.17)$$

Vzhledem k tvaru fermiho funkce je  $df(\epsilon)/d\epsilon \approx 0$  s výjimkou relativně malé oblasti v okolí fermiho energie, kde tato derivace může nabývat značných hodnot. Integrál lze přibližně vyjádřit následující řadou

$$I = F_0(\mu) + \frac{(\pi k T)^2}{6} F_2(\mu) \quad , \quad (12.18)$$



Obrázek 12.4: Graf zobrazuje rozdělovací funkce fermionového plynu s  $\mu_0 = 5$  eV pro několik teplot. Funkce  $dN(\epsilon)/d\epsilon \propto \sqrt{\epsilon}f(\epsilon)$  vyjadřuje počet částic v plynu s energiemi v intervalu  $\epsilon, \epsilon + d\epsilon$ .

kde  $\mu$  je Fermiho energie pro danou teplotu fermionového plynu a

$$F_0 = F(\mu) \quad , \quad (12.19)$$

$$F_2 = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \epsilon^2} \right)_{\epsilon=\mu} \quad . \quad (12.20)$$

Vzhledem k rychlé konvergenci těchto řad již první dva členy většinou poskytují velmi dobrou aproximaci správného výsledku a pro naši potřebu stačí.

### Teplotní závislost Fermiho energie

Vypočteme nyní první integrál (12.12), který nám umožní určit teplotní závislost Fermiho energie na teplotě plynu

$$\frac{N}{CV} = \frac{2}{3} \mu_0^{3/2} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} f(\epsilon) d\epsilon \quad , \quad (12.21)$$

kde funkce  $g(\epsilon) = \epsilon^{1/2}$ , a tedy

$$F(\epsilon) = \int_0^{\infty} \epsilon^{1/2} d\epsilon = \frac{2}{3} \epsilon^{3/2} \quad \longrightarrow \quad F_0(\mu) = \frac{2}{3} \mu^{3/2} \quad , \quad (12.22)$$

$$F_2(\mu) = \frac{d^2 F_0(\mu)}{d\mu^2} = \frac{1}{2} \mu^{-1/2} \quad . \quad (12.23)$$

Dosazením do rozvoje (12.18) pro dostaneme hledaný vztah

$$\frac{N}{CV} = \frac{2}{3} \mu_0^{3/2} = \frac{2}{3} \mu^{3/2} + \frac{(\pi k T)^2}{12} \mu^{-1/2} \quad (12.24)$$

a vyjádřením  $\mu$  získáme teplotní závislost Fermiho energie

$$\mu_0 = \mu \left[ 1 + \frac{1}{8} \left( \frac{\pi k T}{\mu} \right)^2 \right]^{2/3} \quad . \quad (12.25)$$

Tím jsme obdrželi vztah, z něhož lze vyjádřením  $\mu$  odhadnout teplotní závislost Fermiho energie elektronového plynu. Jaká je přesnost takového odhadu, který je založen pouze na prvních dvou členech rozvoje Fermiho integrálu? Řekněme, že Fermiho energie kovu pouze je 1 eV, což je bezpečně pod dolní hranicí Fermiho energií z tabulky 12.1 a teplota  $kT = 0.1$  eV, což odpovídá přibližně 1200 K. Potom je druhý člen v rovnici (12.25) řádu pouze  $10^{-2}$  a kdybychom zahrnuli další člen rozvoje, jeho velikost by byla pouze řádu  $10^{-7}$ . Vidíme tedy, že zahrnutí pouze prvních dvou členů rozvoje Fermiho integrálu je dostačující. Vzhledem k tomu, že se Fermiho energie mění jen velmi málo s teplotou, lze v druhém členu rovnice (12.25) nahradit Fermiho energii  $\mu$  její hodnotou pro nulovou teplotu plynu, tedy  $\mu_0$  a vyjádřit tak teplotní závislost  $\mu$

$$\mu = \mu_0 \left[ 1 + \frac{1}{8} \left( \frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 \right]^{-2/3} \quad . \quad (12.26)$$

Tento vztah lze dále zjednodušit, rozvineme-li výraz v závorce v Taylorovu řadu pro  $x \approx 0$

$$[1 + x]^{-2/3} \simeq 1 - \frac{2}{3} x \quad , \quad (12.27)$$

čímž dostaneme

$$\mu = \mu_0 \left[ 1 - \frac{1}{12} \left( \frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 \right] \quad . \quad (12.28)$$

Je tedy vidět, že vzhledem k zanedbatelné velikosti členu  $\pi k T / \mu_0$  je za běžných teplot Fermiho energie téměř konstantní a pouze velmi slabě klesá s teplotou.

### Vnitřní energie elektronového plynu

Obdobným způsobem nyní spočteme teplotní závislost vnitřní energie elektronového plynu, tedy integrál (12.13)

$$\frac{\bar{E}}{CV} = \frac{2}{5}\mu^{5/2} + \frac{(\pi k T)^2}{4}\mu^{1/2} . \quad (12.29)$$

Za  $\mu$  lze dosadit z rovnice (12.28) a dostaneme

$$\frac{\bar{E}}{CV} = \frac{2}{5}\mu_0^{5/2} \left[ 1 - \frac{1}{12} \left( \frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 \right]^{5/2} + \frac{(\pi k T)^2}{4}\mu_0^{1/2} \left[ 1 - \frac{1}{12} \left( \frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 \right]^{1/2} . \quad (12.30)$$

Tento výraz lze opět upravit rozvinutím členů v závorkách v Taylorovu řadu pro  $x \approx 0$

$$[1 - x]^{5/2} \simeq 1 - \frac{5}{2}x , \quad (12.31)$$

$$[1 - x]^{1/2} \simeq 1 - \frac{1}{2}x \quad (12.32)$$

a s využitím vztahu

$$\frac{N}{CV} = \frac{2}{3}\mu_0^{3/2} , \quad (12.33)$$

dostaneme

$$\frac{\bar{E}}{N} = \frac{3}{5}\mu_0 \left[ 1 + \frac{5}{12} \left( \frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 \right] , \quad (12.34)$$

kde jsme zanedbali členy vyššího než prvního řádu (myšleno  $x$ ). Vzhledem k tomu, že  $\pi k T / \mu_0 \ll 1$  a to až do značných teplot, vnitřní energie v tomto teplotním režimu téměř nezávisí na teplotě a kvadraticky roste až při extrémně vysokých teplotách.

### Tepelná kapacita elektronového plynu

Ze znalosti vnitřní energie elektronového plynu můžeme snadno spočítat  $C_V^e$  elektronového plynu

$$C_V^e = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{\pi^2 N k}{2} \left( \frac{k T}{\mu_0} \right) . \quad (12.35)$$

Tepelná kapacita elektronového plynu je tedy lineárně rostoucí funkcí teploty a vedle tepelné kapacity krystalové mříže přispívá k celkové tepelné kapacitě kovů. Tento výsledek je v naprostém souladu s experimentálně zjištěnými teplotními závislostmi vodičů (kovů) daných rovnicí (7.4). Tuto skutečnost lze dobře experimentálně ověřit zejména za velmi nízkých teplot, kdy příspěvek tepelné kapacity elektronového plynu k celkové tepelné kapacitě kovů je dominantní (viz obrázek 7.3). Za pokojových teplot činí příspěvek tepelné kapacity elektronového plynu k celkové tepelné kapacitě vodičů pouze několik procent z celkové tepelné kapacity.



### Entropie elektronového plynu

Entropie elektronového plynu je dána známým termodynamickým vztahem

$$S = \int_0^T \frac{C_V^e}{T} dT = \frac{\pi^2 N k}{2} \left( \frac{kT}{\mu_0} \right) . \quad (12.36)$$

### Termická stavová rovnice elektronového plynu

Nyní máme vše potřebné k vyjádření volné energie elektronového plynu

$$F = U - TS = \frac{3}{5} N \mu_0 \left[ 1 - \frac{5}{12} \left( \frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 \right] , \quad (12.37)$$

z níž lze již snadno dostat termickou stavovou rovnici elektronového plynu

$$p = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T . \quad (12.38)$$

K tomu je ale nutno nejprve vyjádřit  $F$  jako funkci objemu, což snadno uděláme tak, že za fermiho energii dosadíme rovnici (12.10). Volná energie tedy nyní je

$$F = \frac{3}{5} N \left( \frac{3N}{2C} \right)^{2/3} V^{-2/3} - \frac{N(\pi k T)^2}{4} \left( \frac{2C}{3N} \right)^{1/3} V^{-1/3} \quad (12.39)$$

a stavová rovnice

$$p = \frac{2N}{5} \left( \frac{3N}{2C} \right)^{2/3} V^{-5/3} + \frac{N(\pi k T)^2}{6} \left( \frac{2C}{3N} \right)^{2/3} V^{-1/3} = \frac{2N\mu_0}{5V} \left[ 1 + \frac{5}{12} \left( \frac{\pi k T}{\mu_0} \right)^2 \right] , \quad (12.40)$$

kde teplotně závislý člen můžeme do teplot  $T \simeq 10^4$  K zanedbat a tlak fermionového plynu tedy nezávisí na teplotě, ale pouze na částicové hustotě plynu  $N/V$  a jeho Fermiho energii  $\mu_0$ . Z uvedeného vztahu je patrné, že pro diskutovaný teplotní režim elektronového plynu platí stejně jako pro ideální plyn rovnice

$$pV = \frac{2}{3} U , \quad (12.41)$$

kde  $U$  je vnitřní energie elektronového plynu.

## 12.2 Stabilita degenerovaných hvězd

Hvězdy takzvané hlavní posloupnosti, k nimž patří i Slunce, jsou stabilní díky tomu, že gravitační síla, která má tendenci hvězdy smršťovat, je v každém místě uvnitř hvězdy přesně vybalancovaná

gradientem tlaku žhavých plynů, k němuž u horkých hvězd přispívá také tlak záření. V každém místě uvnitř stabilních hvězd je tedy splněna podmínka *hydrostatické rovnováhy*

$$\rho \mathbf{g} + \nabla p = 0 \quad , \quad (12.42)$$

kde  $\rho$  je hustota plynu,  $\mathbf{g}$  gravitační zrychlení a  $p$  tlak plynu v daném místě hvězdy. Tepelná energie se ve hvězdách samozřejmě šíří z jejich nitř k povrchům odkud je vyzářena. Je tedy jasné, že mají-li být hvězdy stabilní, musí v jejich jádrech existovat konstantní zdroj energie. Tímto zdrojem jsou tzv. *termonukleární reakce*, při nichž se za enormních teplot a tlaků slučují lehká atomová jádra a vznikají jádra těžší. Například u hvězd s hmotností blízkou Slunci je palivem reakce vodík a popelem helium. Co se však stane, když hvězdě v jádru dojde veškeré palivo? Teplota a tlak uvnitř hvězdy začnou klesat, převládne gravitační síla a hvězda se začne smršťovat. Konečný osud takovéto kolabující hvězdy přitom závisí na její hmotnosti.

Z astrofyziky je známo, že hvězdy jsou tvořeny ionty a volnými elektrony, tedy elektronovým plynem. Během kolapsu hvězdy se zmenšuje její objem a klesá tak střední vzdálenost mezi elektrony tvořící elektronový plyn. Tento proces pokračuje až do okamžiku, kdy střední vzdálenosti mezi elektrony jsou srovnatelné s vlnovou délkou de Broglieho vln jednotlivých elektronů. Elektronový plyn ve hvězdě se stává *degenerovaným*. Vzhledem k tomu, že ionty mají minimálně o tři řády větší hmotnost než elektrony, jejich de Broglieho vlnové délky jsou mnohem menší než u elektronů. Iontový plyn tedy není degenerovaný a jeho příspěvek k celkovému gradientu tlaku působícímu proti gravitaci je zanedbatelný. Je to tedy zejména gradient tlaku elektronového plynu, který se stane tak velkým, že vyrovná gravitační sílu, která nutí hvězdu kolabovat a ustaví novou stabilní rovnováhu. Takto vzniklé zkolabované, kompaktní hvězdy se nazývají *bílé trpaslíci*.

V případě hmotnějších hvězd už ani tlak elektronového plynu nezabrání jejich kolapsu a smršťování pokračuje dále tak, že elektrony se slučují s protony a vznikají neutrony – tedy opět fermiony. Při tomto procesu z hvězdy uniká nesmírné množství neutrin a záření a probíhá při tzv. výbuchu *supernov*. Vzhledem k velké hmotnosti neutronů, je jejich de Broglieho vlnová délka mnohem menší než elektronů a degenerovaný neutronový plyn se tedy vytvoří až po další, velmi výrazné kontrakci hvězdy. Vzniká takzvaná *neutronová hvězda*.

V této kapitole si naznačíme nyní odvození limitních hmotností pro existenci bílých trpaslíků tzv. *Chandrasekharovo kritérium* a neutronových hvězd tzv. *Oppenheimer–Volkovovo kritérium*. Dále odvodíme vztah mezi poloměrem a hmotností bílých trpaslíků.

### 12.2.1 Poloměr bílých trpaslíků

Podívejme se nyní na stabilitu bílých trpaslíků (dále BT) poněkud podrobněji. Celkovou energii degenerované hvězdy  $E$  lze napsat jako

$$E = E_k + E_p \quad , \quad (12.43)$$

kde  $E_k$  je celková kinetická energie degenerovaného elektronového plynu (kinetická energie iontového plynu je proti ní zanedbatelná) a  $E_p$  je gravitační potenciální energie. Pro jednoduchost předpokládejme, že hustota BT je konstantní v celém jejich objemu a spočteme potenciální energii homogenní koule. Platí

$$\begin{aligned} V &= \int_0^{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \int_0^R \kappa \frac{M(r)\varrho(r)}{r} r^2 \sin \vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi = \int_0^{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \int_0^R \kappa \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \varrho^2}{r} r^2 \sin \vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi = \\ &= \frac{4}{3}\pi \kappa \varrho^2 \int_0^{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \int_0^R r^4 \sin \vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi = -\frac{3}{5}\kappa \frac{16}{9}\pi^2 \varrho^2 R^6 \varrho^2 R^{-1} = -\frac{3}{5}\kappa \frac{M_\star^2}{R_\star}, \end{aligned} \quad (12.44)$$

kde  $\kappa$  je gravitační konstanta,  $\varrho(r) = konst$  je radiální rozložení hustoty ve hvězdě,  $M(r)$  je hmotnost pod kulovou plochou o poloměru  $r$  se středem v centru hvězdy, faktor  $r^2 \sin \vartheta$  vstupuje do integrálu v důsledku použití sférických souřadnic,  $M_\star$  je hmotnost hvězdy a  $R_\star$  poloměr hvězdy.

Předpokládejme nyní, že elektronový plyn v BT je vysoce degenerovaný, což odpovídá fermionové rozdělovací funkci pro  $T \rightarrow 0$  K. Ze vztahů pro Fermiho energii (12.9) a pro střední hodnotu energie fermionového plynu (12.10) okamžitě dostáváme celkovou kinetickou energii elektronového plynu ve hvězdě

$$E_k = N\bar{\epsilon} = N \frac{3}{5} \frac{h^2}{8m} \left( \frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3}, \quad (12.45)$$

přičemž  $N$  je celkový počet volných elektronů ve hvězdě s objemem  $V$ .

Vzhledem k tomu, že BT jsou formováni ze zcela ionizovaných atomů převážně  ${}^6_{12}\text{C}$  a  ${}^8_{16}\text{O}$ , které obsahují stejný počet protonů, neutronů i elektronů, můžeme hmotnost hvězdy vyjádřit vztahem

$$M_\star = 2Nm_p, \quad (12.46)$$

přičemž zanedbáváme hmotnost elektronů a hmotnost neutronu bereme rovnu hmotnosti protonu  $m_p$ . Celkovou energii hvězdy danou vztahem (12.43) lze po dosazení za kinetickou a potenciální energii napsat jako

$$E = E_k + E_p = \frac{A}{R_\star^2} - \frac{B}{R_\star}, \quad (12.47)$$

kde konstanty  $A$  a  $B$  jsou dány vtahy

$$A = \frac{3}{20} \left( \frac{9\pi}{8} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{m} \left( \frac{M_\star}{m_p} \right)^{\frac{5}{3}}, \quad (12.48)$$

$$B = \frac{3}{5}\kappa M_\star^2. \quad (12.49)$$

Jak získáme závislost poloměru BT na jeho hmotnosti? Stabilní konfigurace hvězdy je dána lokálním minimem celkové energie hvězdy. Poloměr tedy získáme z podmínky

$$\frac{dE}{dR} = 0, \quad (12.50)$$

tedy

$$-2\frac{A}{R_*^3} + \frac{B}{R_*^2} = 0 \quad . \quad (12.51)$$

Řešení této rovnice dává vztah

$$R_* = \frac{2A}{B} = \frac{(9\pi)^{\frac{2}{3}} \hbar^2}{8} \frac{1}{m_{\kappa} m_p^{\frac{5}{3}} M_*^{\frac{1}{3}}} \quad . \quad (12.52)$$

Poslední vztah se v astrofyzice často vyjadřuje v jednotkách vztažených ke Slunci (hmotnost  $M_{\odot} \doteq 2 \times 10^{30}$  kg a poloměr  $R_{\odot} \doteq 7 \times 10^5$  km). V těchto jednotkách lze psát

$$\frac{R_*}{R_{\odot}} \doteq 0.010 \left( \frac{M_{\odot}}{M_*} \right)^{\frac{1}{3}} \quad . \quad (12.53)$$

Pro hvězdu hmotnosti Slunce vychází poloměr BT přibližně 7000 km, což je hodnota, která souhlasí s pozorováním. Typické poloměry BT jsou  $\simeq 10^4$  km. V současné době je známo několik tisíc bílých trpaslíků, z nichž nejznámější je ve dvojhvězdě s nejjasnější hvězdou oblohy Síriem v souhvězdí Velký pes. Tento bílý trpaslík nese označení Sírius B a byl objeven v roce 1862.

## 12.2.2 Chandrasekharovo kritérium

Z rovnice (12.53) ilustruje jednu ze zajímavých vlastností BT. Se vzrůstající hmotností hvězdy klesá její poloměr. Současně také rychle roste kinetická energie elektronového plynu uvnitř (viz rovnice (12.45) a (12.47)) tak, že se elektronový plyn může stát relativistickým případně dokonce ultrarelativistickým. Relativistický vztah pro celkovou energii částice (včetně klidové) je

$$\epsilon_r = (p^2 c^2 + m_0^2 c^4)^{\frac{1}{2}} \quad , \quad (12.54)$$

kde  $p$  je hybnost částice,  $m_0$  její klidová hmotnost a  $c$  je rychlost světla. Zkoumejme pro jednoduchost ultrarelativistický případ, kdy  $pc \gg m_0 c^2$ . V takovém případě lze využít aproximaci odmocniny Taylorovým rozvojem  $\sqrt{1+\eta} \approx 1 + \eta/2$  a psát

$$\epsilon_r = (p^2 c^2 + m_0^2 c^4)^{\frac{1}{2}} = pc \left( 1 + \frac{m_0^2 c^2}{p^2} \right)^{\frac{1}{2}} \simeq pc \left( 1 + \frac{m_0^2 c^2}{2p^2} + \dots \right) \quad . \quad (12.55)$$

Počet  $\mu$ -stavů dostupných elektronu s hybností v intervalu  $p, p + dp$  ve hvězdě s objemem  $V$  je

$$\Omega(p) dp = 2 \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp = 8 \frac{V}{h^3} \pi p^2 dp \quad , \quad (12.56)$$

kde faktor 2 vyjadřuje skutečnost, že v jednom stavu mohou být dva elektrony s opačnými spiny. V případě zcela degenerovaného plynu je počet  $\mu$ -stavů roven počtu elektronů v plynu, a tedy pro celkovou střední energii ultrarelativistického elektronového plynu lze psát

$$\bar{\epsilon}_r = \int_0^{p_f} \epsilon_r(p) \Omega dp \simeq \frac{8\pi V c}{h^3} \int_0^{p_f} \left( p^3 + \frac{m_0^2 c^2}{2} p + \dots \right) dp = \frac{2\pi V c}{h^3} (p_f^4 + m_0^2 c^2 p_f^2 + \dots) \quad , \quad (12.57)$$

kde  $p_f$  je *Fermiho hybnost*, tedy hybnost odpovídající Fermiho energii. Tu lze vyjádřit z jednoduchého vztahu pro celkový počet částic, platného pro zcela degenerovaný elektronový plyn

$$N = \int_0^{p_f} \Omega(p) dp = \frac{8}{3} \frac{V}{h^3} \pi p_f^3 \quad . \quad (12.58)$$

Nyní dosazením do vztahu (12.43) spočteme celkovou energii hvězdy, přičemž její potenciální energie je dána vztahem (12.44). Dosazením za Fermiho hybnost z rovnice (12.58), objem koule a počet elektronů ve hvězdě (12.46) do rovnice (12.57) dostaneme celkovou střední energii elektronového plynu ve hvězdě, a tedy první člen rovnice (12.43). Výsledný vztah pro celkovou energii degenerované hvězdy s ultrarelativistickým elektronovým plynem lze napsat jako

$$E = \frac{A - B}{R_\star} + CR_\star \quad , \quad (12.59)$$

kde koeficienty  $A, B, C$  jsou dány vztahy

$$\begin{aligned} A &= \frac{3}{16} ch \left( \frac{9}{8\pi^2} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{M_\star}{m_p} \right)^{\frac{4}{3}} \quad , \\ B &= \frac{3}{5} \kappa M_\star^2 \quad , \\ C &= \frac{3^{\frac{3}{2}} \sqrt{3\pi^2} m_0^2 c^3}{4 h} \left( \frac{M_\star}{m_p} \right)^{\frac{2}{3}} \quad . \end{aligned} \quad (12.60)$$

Stabilní konfigurace hvězdy, tedy stav kdy jsou účinky gravitační síly v rovnováze s gradientem tlaku elektronového plynu je dána minimem celkové energie hvězdy, tedy podmínkou

$$\frac{dE}{dR} = -\frac{A - B}{R_\star^2} + C = 0 \quad \implies \quad R_\star = \sqrt{\frac{A - B}{C}} \quad . \quad (12.61)$$

Vzhledem k tomu, že koeficient  $C > 0$ , rovnice má netriviální reálné řešení pouze pokud  $A - B > 0$ . Jaký je fyzikální význam této skutečnosti? Je-li  $A - B < 0$  a snižujeme-li poloměr hvězdy (při její konstantní hmotnosti) energie hvězdy monotónně klesá a nelze nalézt rovnovážný stav. Při  $A - B < 0$  tedy tlak ultrarelativistického, degenerovaného elektronového plynu, již není schopen vybalancovat gradient hydrostatického tlaku, který je daný gravitací hvězdy a hvězda pokračuje v kolapsu až do té doby, dokud není dosaženo nové rovnováhy působením tlaku degenerovaného neutronového plynu. Limitní hodnota hmotnosti BT se nazývá podle svého objevitele, indického astrofyzika *Chandrasekharovo kritérium*

$$M_{Ch} = \frac{15 \sqrt{5\pi}}{64} \frac{(\hbar c)^{\frac{3}{2}}}{m_p^2 \kappa} = 1,24 M_\odot \quad , \quad (12.62)$$

kde  $M_\odot$  je hmotnost Slunce. Realističtější model BT, který nepředpokládá konstantní hustotu uvnitř hvězdy dává hodnotu limitní hmotnosti o něco vyšší

$$M_{Ch} = \frac{15 \sqrt{5\pi}}{64} \frac{(\hbar c)^{\frac{3}{2}}}{m_p^2 \kappa} = 1,4 M_\odot \quad . \quad (12.63)$$

Jako zajímavost lze uvést, že Chandrasekhar toto kritérium odvodil v roce 1930 během plavby na lodi z Indie do anglické Cambridge, aby zde zahájil doktorandské studium astrofyziky.

### 12.2.3 Poloměr neutronových hvězd

Je-li hmotnost kolabující hvězdy větší než Chandrasekharův limit, tlak degenerovaného ultrarelativistického elektronového plynu není schopen zastavit její kolaps. Hvězda kolabuje dále, protony a elektrony se slučují a vznikají neutrony, tedy neutronový (opět fermionový) plyn, který se při dostatečné kontrakci hvězdy stane degenerovaným a do určité limitní hmotnosti hvězdy může zastavit její kolaps. Takto vzniklé kompaktní objekty nazýváme neutronové hvězdy.

Pro neutronové hvězdy lze provést stejnou analýzu vztahu mezi jejím poloměrem a hmotností jako v případě BT. Jedinou změnou v odvození je nahrazení hmotnosti protonu její polovinou, tedy  $m_p \rightarrow m_p/2$  a zaměnění hmotnosti elektronu za hmotnost protonu  $m \rightarrow m_p$ , kterou aproximujeme hmotnost neutronu. Poznamenejme ještě, že při takovémto odvození samozřejmě pomíjíme relativistické efekty silného gravitačního pole neutronových hvězd, což je zcela za rámcem tohoto textu. Výsledný vztah lze tedy brát pouze jako velmi hrubé přiblížení. Výsledkem je závislost poloměru neutronové hvězdy na její hmotnosti vycházející z rovnice (12.53)

$$\frac{R_\star}{R_\odot} = 1,1 \times 10^{-5} \left( \frac{M_\odot}{M_\star} \right)^{\frac{1}{3}} . \quad (12.64)$$

Pro hvězdu hmotnosti Slunce, vychází poloměr pouze 10 km. Otázkou je, zda takto extrémní objekty, kde v kouli o poloměru  $\simeq 10$  km je koncentrováno více hmoty než je v celém Slunci, vůbec ve vesmíru existují. V roce 1967 J. Bell a A. Hewish pozorovali v rádiovém oboru, krátké nesmírně přesně se opakující pulzy vycházející z velmi kompaktního objektu v Krabí mlhovině v souhvězdí Býka, který nazvali *pulzar*. Tento objekt byl později ztotožněn s rychle rotující neutronovou hvězdou s nesmírně silným vlastním magnetickým polem. V současné době se pozoruje více než 700 pulzarů, tedy rotujících neutronových hvězd se silným magnetickým polem.

### 12.2.4 Oppenheimer–Volkovovo kritérium

Vezmeme-li v úvahu relativistické efekty v neutronovém plynu, můžeme odhadnout horní limit hmotnosti neutronové hvězdy, jejíž gravitaci je tlak ultrarelativistického degenerovaného neutronového plynu schopen kompenzovat. Tato limitní hmotnost neutronové hvězdy je známa jako Oppenheimer–Volkovova mez

$$M_{OV} = 4M_{Ch} = 5M_\odot . \quad (12.65)$$

K tomuto vztahu bychom došli opakováním odvození Chandrasekharova limitu s modifikacemi uvedenými v předchozím článku. Odvození s realističtější rozložením hustoty v neutronové hvězdě a zohledněním efektů vyplývajících z obecné teorie relativity dává o něco menší hodnotu

$$M_{OV} = 2,5M_\odot . \quad (12.66)$$

Má-li neutronová hvězda vyšší hmotnost, ani tlak neutronového plynu není schopen zastavit její kolaps, hvězda se zhroutí dál a vytvoří tzv. *černou díru*.

# Literatura

- [1] Davydov, A.S.: *Kvantová mechanika*, Státní pedagogické nakladatelství Praha, 1978.
- [2] Fitzpatrick, R.: *Thermodynamics & statistical mechanics*, Lecture notes, The University of Texas at Austin.
- [3] Girifalco, L.A.: *Statistical Mechanics of Solids*, Oxford University Press, 2003.
- [4] Hála, E., Boublík, T.: *Úvod do statistické termodynamiky*, Academia, Praha, 1969.
- [5] Kittel, Ch.: *Elementary Statistical Physics*, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1958.
- [6] Kittel, Ch.: *Úvod do fyziky pevných látek*, Academia, Praha, 1985.
- [7] Kvasnica, J.: *Statistická fyzika*, Academia, Praha, 1983.
- [8] Landau, L.D. & Lifshitz, E.M.: *Statistical Physics*, Elsevier, 1980.
- [9] Levič, V., G.: *Statistická mechanika*, Nakladatelství Československé akademie věd, Praha, 1953.
- [10] Mandl, F.: *Statistical Physics*, John Willey and Sons, 2002.
- [11] Reif, F.: *Statistical Physics*, Berkeley Physics Course, V5, McGraw-Hill Book Company, 1965.
- [12] Reif, F.: *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill Series in Fundamentals of Physics, 1965.