

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA UJEP

katedra fyziky a katedra chemie

**ELEMENTÁRNÍ ÚVOD
DO STATISTICKÉ FYZIKY**

**Učební text pro bakalářské studium
přírodovědných oborů**

**prof. RNDr. Ivo NEZBEDA, DrSc.
doc. RNDr. Dušan NOVOTNÝ, CSc.**

Ústí nad Labem, 2013

Název: Elementární úvod do statistické fyziky

Autoři: prof. RNDr. Ivo Nezbeda, DrSc.
doc. RNDr. Dušan Novotný, CSc.

Recenzenti: prof. RNDr. Karel Procházka, DrSc.
prof. RNDr. Jiří Kolafa, CSc.

© Ivo Nezbeda, Dušan Novotný, 2013
ISBN 978-80-7414-527-8 (brož.), 978-80-7414-898-9 (online: pdf)

Tato publikace vznikla v rámci projektu OPVK EnviMod – Modernizace výuky technických a přírodovědných oborů na UJEP se zaměřením na problematiku ochrany životního prostředí.

Reg. č.: CZ.1.07/2.2.00/28.0205

Neprodejný výtisk



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Obsah

Předmluva	5
1 Úvodní poznámky	7
2 Boltzmannovo kanonické rozdělení	14
2.1 Metoda nejpravděpodobnějšího rozdělení	14
2.2 Kanonické rozdělení	19
2.3 Molekulární interpretace termodynamických funkcí	22
2.4 Kvaziklasická aproximace	26
2.5 Partiční funkce a Gibbsův paradox	28
2.6 Jednoduché důsledky kanonického rozdělení	32
2.6.1 Ekvipartiční teorém	32
2.6.2 Maxwelllovo rozdělení a barometrická formule.	33
3 Rozdělení pro systémy identických částic	37
3.1 Boltzmannova statistika	37
3.2 Boseova-Einsteinova a Fermiho-Diracova statistika	40
4 Aplikace statistických rozdělení	44
4.1 Klasický ideální plyn	45
4.1.1 Translační partiční funkce	46
4.1.2 Rotační partiční funkce	48
4.1.3 Vibrační partiční funkce	49
4.2 Ideální krystal	52
4.3 Elektronový plyn	55
4.4 Reálný plyn	58
A Přehled základních termodynamických vztahů	64

B	Základy kombinatoriky	66
C	Stirlingova formule	70
D	Gaussovy integrály	71
E	Vázaný extrém	72
F	Elementy kvantové mechaniky	73
F.1	Kvantová částice v krabici	74
F.2	Kvantový harmonický oscilátor	75
F.3	Kvantování momentu hybnosti	76

Předmluva

I když současný trend v přírodních vědách (a inženýrských aplikacích) klade stále větší důraz na pochopení molekulárních mechanismů, které určují vlastnosti makroskopických systémů, příslušná fyzikální disciplína, statistická fyzika, zůstává stále na okraji výuky. A to i přes to, že např. její „experimentální“ část, molekulární simulace, tvoří dnes základ výzkumu a vývoje nových materiálů pro moderní technologie či vývoj nových léčiv. Důvodem mohou být jednak její relativně abstraktní základy (fázový prostor, statistický soubor, ergodická hypotéza atd.) a jenom její nepřímý vztah k realitě a také i skutečnost, že vlastně celá řada výsledků statistické fyziky je běžně používána v řadě oborů a předmětů, aniž je zřejmá přímá souvislost s touto disciplínou.

Tento učební text, zamýšlený jako elementární úvod do statistické fyziky, vznikl na základě přednášek, cvičení a seminářů pořádaných nejprve pro studenty teoretické fyziky MFF UK v Praze a pak pro studenty fyziky bakalářského programu Počítačového modelování na Univerzitě Jana Evangelisty Purkyně v Ústí n. Lab. Zkušenosti se studenty ukázaly, jak citlivě musí být volen způsob výkladu i výběr přednášené látky, aby kurz statistické fyziky dosáhl svého cíle. Ve světové literatuře existuje opravdu veliké množství monografií a učebnic statistické fyziky, je však nutno mít na zřeteli, pro koho jsou určeny a s jakým cílem. Jsou-li pojaty jako součást fyziky, pak tradičně začíná výklad budováním aparátu statistické fyziky, tj. zavedení pojmu statistický soubor, odvozením Liouvilleova teorému atd. Statistická fyzika je však také součástí fyzikální chemie a zde výklad může rychle směřovat k užitečným aplikacím z hlediska chemie bez detailního budování matematického aparátu a odvozování. Ještě přímější cesta k aplikacím bývá volena pro studenty chemického inženýrství, neboť zde jsou hodinové dotace statistické fyzice minimální. Pokud se týká české literatury, tak vlastně existují pouze tři monografie, Kvasnicova Statistická fyzika (Academia, Praha 1983), kopírující tradiční fyzikální přístup a aplikace, a pak Úvod do statistické termodynamiky Hály a Boublíka (Academia, Praha 1969), resp. novější Statistická termodynamika Boublíka (Academia, Praha 1996), obě určené spíše chemické komunitě a tomu také odpovídá výběr probírané látky.

Naše zkušenosti ukazují, že matematická zběhlost současných studentů bakalářského studia není obvykle dostatečná, a protože studenti rovněž nemají ještě dostatečný přehled o celém oboru fyziky, uniká jim pochopitelně smysl všeho toho odvozování, a tím i postupně ztrácejí zájem o tento předmět. Z těchto důvodů byl pro tento učební text, určený studentům jak řádného tak i distančního bakalářského studia, zvolen jiný, v anglosaské literatuře neobvyklý, způsob výkladu bez nutnosti zabíhat do matematických detailů. Jsme totiž přesvědčeni, že podstatnější je pochopit myšlenkový koncept než lpět na striktní rigoróznosti. Všechny základní myšlenky a postupy jsou nejprve demonstrovány na jednoduchých příkladech a teprve pak jsou zformulovány do obecné formy. I takto se dostaneme k základním rozdělením pro systémy částic a následující vybrané aplikace jsou pak již více méně tradiční: vlastnosti ideálního plynu, ideálního krystalu a elektronového plynu a nakonec i něco z reálného plynu.

Vedle samozřejmého předpokladu znalostí klasické mechaniky se od studentů předpokládají znalosti základního kurzu termodynamiky, zejména porozumění základním termodynamickým funkcím (Helmholtzova volná energie, Gibbsova funkce a chemický potenciál, entropie). Naproti tomu nejsou vyžadovány přílišné znalosti kvantové mechaniky, i když se předpokládá alespoň jisté povědomí o základních rozdílnostech mezi klasickým a kvantovým chováním a jejich důsledcích a znalost alespoň základních výsledků. Sem patří chování kvantové částice v krabici, kvantový harmonický oscilátor a kvantování rotace molekuly (momentu hybnosti). Při výkladu je kladen důraz především na jednoduchost a názornost a na pochopení fyzikálních principů a logických souvislostí bez přílišného zacházení do matematických detailů. Méně běžné pojmy a matematická tvrzení jsou uvedeny ve vsuvce vyznačené symbolem ■ a odlišené od textu tímto typem písma. Text je provázen řadou cvičení objasňujících uvedená tvrzení či výsledky. Na konci každé kapitoly je pak uveden souhrn základních poznatků a příklady sloužící k procvičení a dalšímu objasnění probrané látky.

Kapitola 1

Úvodní poznámky

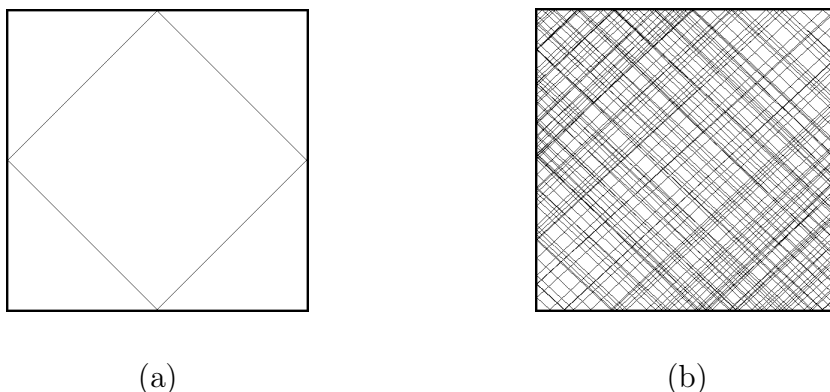
Klasická termodynamika, známá z úvodního kurzu fyziky, poskytuje matematické vztahy mezi různými experimentálními vlastnostmi makroskopických systémů v rovnováze, např. jak spolu souvisí tepelné kapacity C_P a C_V měřené při konstantním tlaku, P , a objemu, V :

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (1.1)$$

kde U a T jsou další termodynamické funkce: vnitřní energie a teplota. Protože se ale nestará o podstatu studovaných systémů, není schopna poskytnout informaci o velikosti (absolutní hodnotě) těchto veličin v závislosti na vnitřní struktuře systémů. Je to tedy obecná fenomenologická disciplína, která platí pro všechny makroskopické systémy bez ohledu na jejich podstatu.

Již od začátku minulého století nikdo nepochybuje o tom, že každý makroskopický systém je složen z ohromného počtu mikroskopických částic, atomů, molekul či iontů apod., které se řídí zákony kvantové mechaniky. Je tedy přirozené pokusit se popsat vlastnosti makroskopického systému pomocí vlastností částic, které jej vytvářejí; tedy propojit kvantový mikrosvět s klasickým makrosvětem. Vědní disciplínou, která se tímto zabývá, je statistická fyzika. Jejím cílem je pochopit a předpovědět vlastnosti makroskopických systémů (tj. systémů skládajících se z ohromného počtu částic, N , řádově úměrnému počtu molekul v jednom molu, $N \sim 10^{23}$) na základě znalosti vlastností jednotlivých částic a jejich vzájemného silového působení.

Jestliže pohlížíme na makroskopické systémy jako na systémy skládající se z mikročástic, pak vzniká otázka, proč budovat další fyzikální disciplínu a nepoužít k popisu těchto systémů přímo zákonů mechaniky. Jak již bylo řečeno, typický počet molekul v termodynamickém systému je řádově roven Avogadrovu číslu. Můžeme-li, za jistých předpokladů,



Obrázek 1.1: Trajektorie jedné kulečnickové koule odrážející se od mantinelu (a) bez chyby v úhlu odrazu a (b) s chybou setiny promile.

použít k popisu systému klasickou mechaniku, pak k mechanickému popisu takového systému potřebujeme napsat Newtonovu pohybovou rovnici pro každou molekulu systému a řešit tedy soustavu řádově $\sim 10^{23}$ diferenciálních rovnic 2. řádu. Je však tento postup, alespoň v principu, uskutečnitelný?

První problém, na který narazíme, je technický. Počet operací potřebných k řešení soustavy N pohybových rovnic je řádu N^3 . Jestliže jedna operace na dnešních počítačích trvá přibližně 1ns, pak k vyřešení této soustavy budeme potřebovat přibližně 10^{60} sec, což je asi 10^{53} let. Vidíme, že i kdyby se podařilo zvýšit rychlost počítačů o několik řádů, doba potřebná k nalezení výsledku bude stále ještě přesahovat dobu existence Vesmíru od doby velkého třesku do dneška (cca 20 miliard let).

Existuje však závažnější a principiální důvod, proč termodynamika nemůže být aplikovaná mechanika. Z kvantové mechaniky víme, že v důsledku relací neurčitosti nelze přesně zadat současně polohu a rychlost částice. Obecně pak platí, že žádná fyzikální veličina nemůže být změřena absolutně přesně, a tedy nemůžeme ani znát přesně počáteční podmínky pro řešení soustavy pohybových rovnic. A tyto malé nepřesnosti ve vstupních podmínkách vedou potom k velkým nepřesnostem či přímo k nesmyslným výsledkům (nebo i ke zhroucení výpočtů).

■ Uvažujme kulečnickovou kouli, která se pohybuje po ideálně čtvercovém kulečnickovém stole se zanedbatelnými ztrátami energie, tj. bude schopna mnohonásobného odrazu od stěn podle zákona odrazu. Vypustíme tuto kouli ze středu hrany (mantinelu) pod úhlem 45° na sousední hranu. V ideálním případě, tedy kdybychom tento úhel změřili absolutně přesně, by koule běhala kolem dokola odrážejíce se vždy od středů hran, viz obr.

1.1a. Přesvědčte se, že při měření úhlu s maximální chybou setiny promile (tedy chyba je náhodná veličina z intervalu $[-10^{-5}; 10^{-5}]$) vyplní po jisté době trajektorie koule rovnoměrně celou plochu stolu, viz obr. 1.1b.

Na základě těchto skutečností musíme rezignovat na přesný deterministický popis a musíme popisovat termodynamický systém v pojmech pravděpodobnosti, tak jak to ostatně činí kvantová mechanika. Z praktického hlediska je to však naprosto evidentní.

■ Představme si, že máme ve zkumavce nějakou kapalinu, řekněme směs vody a etanolu, kterou budeme zkoumat. Molekuly této tekutiny jsou v neustálém pohybu, a tedy okamžitý stav systému na mikroskopické úrovni se neustále (a nesmírně rychle) mění. Nicméně to, co vnímáme našimi smysly, je ustálený *makroskopický* stav a to, co měříme, je tedy jistá střední hodnota. Ke zjištění vlastností systému tedy detailní znalost poloh a rychlostí (hybností) všech molekul ani nepotřebujeme. Jenom si ale musíme uvědomit, že při odvozování různých vztahů musíme z tohoto detailního popisu vycházet.

Jestliže místo mechanického popisu (tj. soustavy pohybových rovnic pro polohové vektory) budeme termodynamický systém popisovat v pojmech pravděpodobnosti, musíme říci, co vlastně, či jaké vlastnosti budeme v termínech pravděpodobnosti popisovat a jak tyto souvisí se známými měřitelnými veličinami.

Uvažujme jednoduchý fyzikální model, např. mřížkový plyn. To znamená, že máme nějakou mřížku s M mřížkovými body, do nichž umístíme libovolně N molekul, $N < M$ a označíme tuto konfiguraci \mathcal{K}_1 . Tento systém necháme vyvíjet od okamžiku t po časový interval T podle fyzikálních zákonů, což znamená, že molekuly budou podle předem zadaných pravidel různě přeskakovat na mřížce z bodu na bod a při detailním pozorování můžeme v principu zaznamenávat posloupnost různých konfigurací, $\mathcal{K}_2, \mathcal{K}_3, \dots$. Na každé takové konfiguraci budeme pak také měřit různé fyzikální veličiny (třeba energii, počet sousedů libovolně zvolené molekuly apod.). Označíme-li měřenou veličinu jako X , dostaneme tak posloupnosti hodnot $\{X_i\}$ a časových intervalů $\{\Delta\tau_i\}$, kde $\Delta\tau_i$ značí dobu, po kterou systém při našem pozorování setrval v konfiguraci \mathcal{K}_i , přičemž $\sum_{i=1}^k \Delta\tau_i = T$.

ZÁKLADNÍ IDEA STATISTICKÉ FYZIKY SPOČÍVÁ V TOM, ŽE MAKROSKOPICKÉ MĚŘENÍ TRVÁ, VE SROVNÁNÍ SE ZMĚNAMI NA MOLEKULÁRNÍ ÚROVNI, MNOHONÁSOBNĚ DÉLE, TAKŽE TO, CO VE SKUTEČNOSTI POZORUJEME (ZMĚŘÍME), NEJSOU OKAMŽITÉ HODNOTY X_i , ALE JEJICH ČASOVÁ STŘEDNÍ HODNOTA:

$$\bar{X} = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^k X_i \Delta\tau_i, \quad (1.2)$$

ZJEMŇOVÁNÍM ČASOVÉHO KROKU DOSPĚJEME K PŘESNĚJŠÍMU VYJÁDŘENÍ

$$\bar{X} = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} X(\tau) d\tau, \quad (1.3)$$

Jak již víme, je pro velké systémy nemožné (a taky nesmyslné) zaznamenávat trajektorii každé částice a z těchto trajektorií pak počítat střední hodnotu podle (1.2). Zkusme to tedy jinak. Uvažujme soubor ekvivaletních systémů (replik) námi uvažované mřížky s různými konfiguracemi. Bude-li tento soubor velmi početný, lze předpokládat, že v něm budou s různou četností zastoupeny v podstatě všechny možné konfigurace uvažovaného systému (v našem případě různá uspořádání molekul na mřížce přispívající ke střední hodnotě (1.2)). Jestliže pravděpodobnost výskytu (tedy četnost pozorování) konfigurace \mathcal{K}_i je \mathcal{P}_i , pak střední hodnota veličiny X přes daný soubor konfigurací (tzv. *souborová střední hodnota*) je dána vztahem

$$\langle X \rangle = \sum_{i=1}^k X_i \mathcal{P}_i, \quad (1.4)$$

kde \mathcal{P}_i splňuje normovací podmínku (nějakou konfiguraci určitě nalezneme)

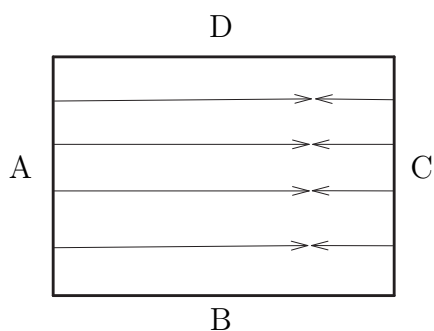
$$\sum_{i=1}^k \mathcal{P}_i = 1. \quad (1.5)$$

Jak ale spolu souvisí střední hodnoty \bar{X} a $\langle X \rangle$? Jednoduše. Jak jsme již poznamenali, změny na molekulární úrovni (tj. změny mikrostavů) probíhají mnohem rychleji než naše měření. Můžeme tedy intuitivně předpokládat, že během doby měření se budou realizovat všechny (resp. téměř všechny) možné mikrostavy s příslušnou pravděpodobností. A pak by naměřená střední hodnota mohla být rovna souborové střední hodnotě, tj. $\bar{X} = \langle X \rangle$. Ukazuje se, že tato rovnost skutečně platí, ale pouze v případě tzv. ergodických systémů.

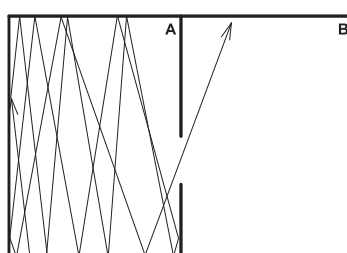
■ Matematicky lze ergodicitu systému charakterizovat zhruba tak, že vyjdeme-li z nějakého stavu s energií E , pak po *konečném* počtu kroků (za konečný čas) se dostaneme do jakéhokoliv stavu s toutéž energií E , resp. do malého okolí předem zvoleného stavu s toutéž energií E . Jinými slovy, systém je ergodický, jestliže každý stav systému s danou energií E je (s předem zvolenou přesností) dosažitelný po konečném počtu kroků (za konečný čas). Stavem se zde rozumí soubor poloh a hybností všech částic, jak je v mechanice obvyklé.

Co to ale prakticky znamená, že systém je ergodický?

Uvažujme jako ilustraci opět ideální kulečnickový stůl, který definuje „objem“ fyzikálního systému, ve kterém se mohou pohybovat kulečnickové koule. Protože zde nejsou žádné překážky ani díry, ve kterých by koule mohly uváznout, jsou všechny body tohoto „prostoru“



Obrázek 1.2: Trajektorie kulečnickových koulí odrážejících se kolmo od mantinelu bez chyby v úhlu odrazu.



Obrázek 1.3: Trajektorie kulečnickové koule na stole s propustnou přepážkou (semi-ergodický systém).

pro koule přístupné. Vezmeme nyní několik kuliček a pod přesně pravým úhlem je vypustíme na protější stranu. Podle zákona dopadu a odrazu budou trajektorie těchto koulí (v ideálním případě) rovnoběžné úsečky, viz obr. 1.2. Tedy i po nekonečně dlouhé době „navštíví“ koule pouze body těchto úseček, i když v principu jsou dostupné *všechny* body kulečnickového stolu. Tento systém není evidentně ergodický.

Zatím jsme v naší úvaze vycházeli z představy idealizovaného kulečnickového stolu, jehož hrany jsou ideálně rovné a sousední hrany navzájem absolutně přesně kolmé. U reálného stolu toto asi bude splněno jen s větší či menší přesností a tak snadno usoudíme, že ať je koule vypuštěna pod jakýmkoliv startovním úhlem, tj. nezávisle na počáteční podmínce, trajektorie koule postupně hustě zaplní celou plochu stolu. Takovýto systém by tedy již ergodický mohl být.

Na základě výše uvedených příkladů můžeme ergodičnost systému intuitivně charakterizovat jako chaos. Chaos si příroda „vyrábí“ mezimolekulárními srážkami, neidealitou podmínek apod. Např. výše uvedený idealizovaný příklad s rovnoběžně se pohybujícími kulečnickovými koulemi nemůže být ve skutečnosti nikdy realizován, neboť se nám nikdy nepodaří zhotovit uvažovaný idealizovaný stůl. A jak jsme viděli, i velmi nepatrná nepřesnost vede nakonec k chaosu. Pro reálné systémy je prakticky nemožné ergodičnost dokázat,

u většiny systémů lze však oprávněně ergodičnost předpokládat. I tak však musíme být opatrní.

■ Uvažujme opět jednu kulečnickovou kouli na kulečnickém stole, který ale nyní rozdělíme přepážkou s otvorem uprostřed na dvě části, A a B, viz obr. 1.3. Je-li otvor v přepážce dostatečně velký, tak jím bude koule pohodlně procházet z části A do B a naopak. Naproti tomu, bude-li otvor relativně malý, bude kouli trvat dlouho než se do něj 'trefí'. Vypustíme tedy kouli z nějakého bodu v prostoru A a sledujme její trajektorii a počítejme nárazy na mantinely. Je-li otvor v přepážce mnohem menší ve srovnání s délkou přepážky, pak pravděpodobnost, že se koule odrazí zpět do prostoru A je mnohem větší než pravděpodobnost, že koule projde do prostoru B. Potvrá-li tento experiment jistou *konečnou* dobu, pak se může stát, že nenaměříme vůbec žádný náraz na stěny v prostoru B, neboť se koule do tohoto prostoru během zkoumané doby prostě nedostane. Nebo, projde-li koule do prostoru B, pak se zase bude dlouho pohybovat v této části. Fyzikální důsledek toho uspořádání (a konečného času pozorování) je ten, že výsledek experimentu bude záviset na počátečních podmínkách a to je znak špatné ergodičnosti. Naopak, bude-li otvor velký, koule rovnoměrně navštíví obě části, a systém je tedy ergodický.

Pojem ergodičnosti má zásadní význam jak pro statistickou fyziku, tak i pro termodynamiku, neboť

JENOM PRO ERGODICKÉ SYSTÉMY MÁ SMYSL ZAVÉST TERMODYNAMICKÉ
FUNKCE.

PROČ?

■ Vraťme se k případům na obr. 1.1b a 1.2 a položme si otázku, jaký je tlak v těchto systémech. Z hlediska mechaniky je tlak hybnost, kterou předávají částice stěnám nádoby. Dále taky víme, že v tekutině (tedy v systému volně se pohybujících částic uzavřených do nějakého objemu V) se tlak šíří všemi směry rovnoměrně. Jak to ale vypadá v případech 1.1b a 1.2? V případě systému na obr. 1.1b zaznamenanáme přibližně stejný počet nárazů na všechny *libovolně* zvolené elementy obvodu a tedy (i) můžeme smysluplně definovat tlak a (ii) tento tlak bude všude stejný, což bychom intuitivně také očekávali. Naproti tomu v systému na obr. 1.2 na stěnách B a D nenaměříme vůbec nic a na stěnách A a C bude výsledek záviset na tom, jaké elementy obvodu si zvolíme. Je snad zřejmé, že v tomto případě nemá vůbec smysl o tlaku na stěny mluvit.

Za předpokladu platnosti ergodické hypotézy, tj. rovnosti časových a souborových středních hodnot, se celý problém statistické fyziky vlastně redukuje na nalezení rozložení pravděpodobnosti konfigurací (tj. funkce \mathcal{P}_i): Známe-li toto rozložení, pak dovedeme spočítat vše, alespoň v principu, co se týká termodynamiky i kolektivního chování částic (např. distribuční funkce určující strukturu systému).

SOUHRN

- STATISTICKÁ FYZIKA STUDUJE MAKROSKOPICKÉ SYSTÉMY Z MIKROSKOPICKÉHO ČI MOLEKULÁRNÍHO HLEDISKA.
- CÍLEM STATISTICKÉ FYZIKY JE POCHOPIT A PŘEDPOVĚDĚT CHOVÁNÍ MAKROSKOPICKÉHO SYSTÉMU NA ZÁKLADĚ VLASTNOSTÍ JEDNOTLIVÝCH MOLEKUL, KTERÉ TVOŘÍ ZKOUMANÝ SYSTÉM.
- PRO SYSTÉMY OBSAHUJÍCÍ OHROMNÉ MNOŽSTVÍ ČÁSTIC NEMÁ ŽÁDNÝ SMYSL (A TAKY JE TO TECHNICKY NEMOŽNÉ) STARAT SE O DETAILNÍ CHOVÁNÍ JEDNOTLIVÝCH ČÁSTIC.
- CHOVÁNÍ MAKROSKOPICKÉHO SYSTÉMU JAKO CELKU POPISUJEME V TERMÍNECH PRAVDĚPODOB-
NOSTI.
- ABYCHOM MOHLI ZAVÉST MĚRITELNÉ MAKROSKOPICKÉ VELIČINY, MUSÍ BÝT SYSTÉM ERGO-
DICKÝ.
- JE-LI SYSTÉM ERGODICKÝ, PAK SE NEMUSÍME STARAT O ČASOVOU POSLOUPNOST VÝSKYTU JED-
NOTLIVÝCH (DÍLČÍCH) DĚJŮ A ČASOVOU STŘEDNÍ HODNOTU MŮŽEME POČÍTAT JAKO SOUBORO-
VOU STŘEDNÍ HODNOTU.

Kapitola 2

Boltzmannovo kanonické rozdělení

2.1 Metoda nejpravděpodobnějšího rozdělení

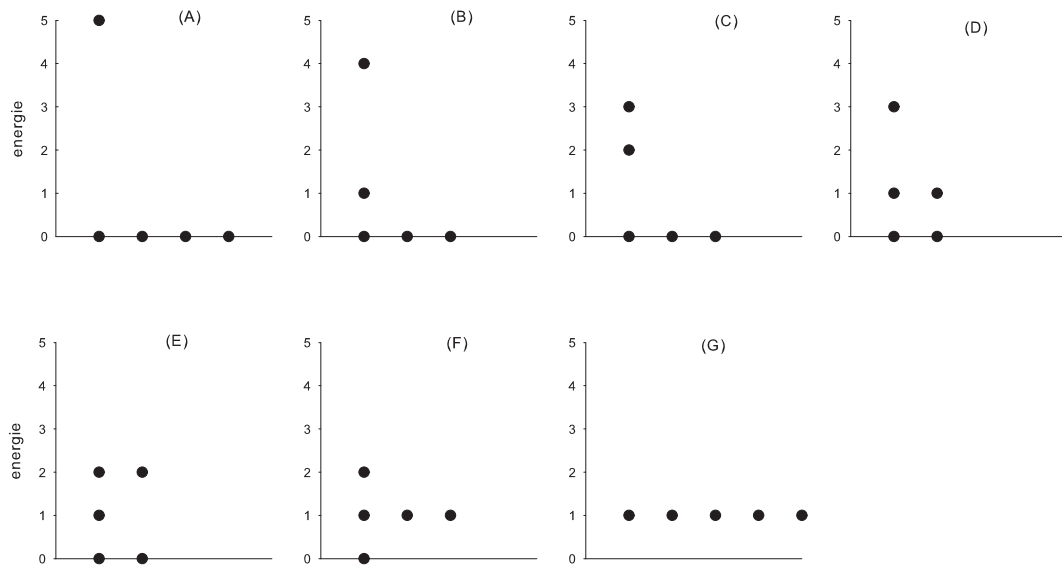
Jak jsme uvedli v úvodní části, statistická fyzika představuje molekulární interpretaci termodynamiky. A protože termodynamika je zcela obecná disciplína, která platí pro makroskopické systémy bez ohledu na jejich podstatu, i zákonitosti statistiky by měly mít širší platnost. Než začneme zkoumat systémy molekul, podívejme se proto nejdříve na následující jednoduchý ‘nefyzikální’ problém.

■ Po divadelním představení děkují herci divákům a vybraná děvčata obdarovávají herce (stejnými) kyticemi. Každá dívka má jednu kytici a zcela náhodně ji předá jednomu herci bez ohledu na to, zda již nějakou má či nikoliv. Máme-li 5 herců a 3 děvčata, pak mohou nastat pouze 3 alternativy: jeden herec dostane všechny tři kytice, nebo jeden herec bude mít dvě kytice, jeden herec jednu a ostatní žádnou, a nebo tři herci budou mít každý právě po jedné kytici. V prvním případě máme pět možností (jak trojici kytic dát pěti hercům), ve druhém dvacet a ve třetím pak deset možností. Přejde-li tedy zpozdilý divák až na děkování, pak jen s malou pravděpodobností uvidí jednoho herce se třemi kyticemi.

Mnohem větší rozdíl v pravděpodobnostech rozdělení kytic dostaneme, jestliže herců bude víc. Bude-li se děkovat 100 herců, pak počet možností, že jeden (libovolný) herec dostane všechny kytice je $100 = 10^2$, že jeden herec dostane dvě kytice a jeden jednu je $100 \times 99 \doteq 10^4$, a že tři herci dostanou právě po jedné kytici je $100 \times 99 \times 98/3! \doteq 10^5$. V případě 1000 herců jsou pak odpovídají řádové poměry $10^3 : 10^6 : 10^8$.

Opožděný divák uvidí tedy s daleko větší pravděpodobností tři herce s jednou kyticí než jednoho herce se dvěma či třemi kyticemi. Předběžný intuitivní závěr, který můžeme z tohoto příkladu udělat, je následující: s rostoucím počtem herců bude jedno rozdělení kytic mezi herce velmi silně převažovat nad ostatními.

Vraťme se nyní na pole fyziky, kde pro systémy molekul řešíme zcela analogické problémy. Víme, že energie částic není spojitou funkcí, ale že se mění skokem (je kvantována). Kytiky z předcházejícího příkladu proto nahraďme „kvanty“ energie (tato kvanta považujeme za nerozlišitelná) a můžeme zformulovat základní problém, který musí statistická fyzika vyřešit, a od kterého se v podstatě odvíjí vše ostatní: Mějme systém N částic uzavřených



Obrázek 2.1: Možné rozdělení 5 jednotkových kvant energie mezi 5 částic, kde černá kolečka představují částice.

v objemu V , který bude mít v rovnovážném stavu energii E_0 . Tento systém zahřejeme (dodáme mu tedy nějaká kvanta energie), takže systém přejde po chvíli do ustáleného stavu, kterému bude odpovídat energie E . Nyní nás zajímá, jak si dodaná kvanta energie částice systému mezi sebou rozdělí.

Na první pohled se výše uvedená úloha zdá neřešitelná, neboť možností rozdělení kvant energie mezi $\approx 10^{23}$ částic je nesmyslně mnoho. Jak jsme ale viděli v předcházejícím „nefyzikálním“ případě, je to ale právě veliký počet částic, jenž vede k jistým zákonitostem, které celý problém velmi zjednoduší. Abychom si tyto zákonitosti dále blíže objasnili, uvedeme jednoduchý, tentokrát fyzikální případ.

Uvažujme systém tvořený jenom pěti částicemi (rozlišitelnými podobně jako herci v předcházejícím příkladě), které jsou všechny v základním stavu s energií ε_0 (pro jednoduchost položme $\varepsilon_0 = 0$). Mějme nyní pět stejných (jednotkových) kvant energie, které systému dodáme a které si částice mezi sebou rozdělí. Všechny *kvalitativní* možnosti rozdělení (říkejme jim *multistavy*) jsou ukázány na obr. 2.1. Např. obr. (C) znázorňuje multistav, kdy jedna z částic získala tři kvanta, jedna dvě a tři zbývající částice žádné kvantum. Vzhledem k tomu, že jsou však částice rozlišitelné, lze každý z těchto multistavů realizovat několika způsoby (např. v případě A může mít všech pět kvant částice 1, nebo částice 2 atd.; celkem takových možností je pět a každou takovou jednotlivou realizaci multistavu budeme nazývat *mikrostavem*). Počty mikrostavů pro jednotlivé multistavy obecně

dostaneme ze vztahu (B.9),

$$W_i = \frac{N!}{n_0!n_1!\dots n_k!},$$

kde N je celkový počet částic a n_i je počet částic ve skupině i (tj. ve skupině částic, které obdržely i kvant). V uvažovaném případě tedy

$$W_A = 5, \quad W_B = 20, \quad W_C = 20, \quad W_D = 30, \quad W_E = 30, \quad W_F = 20, \quad W_G = 1.$$

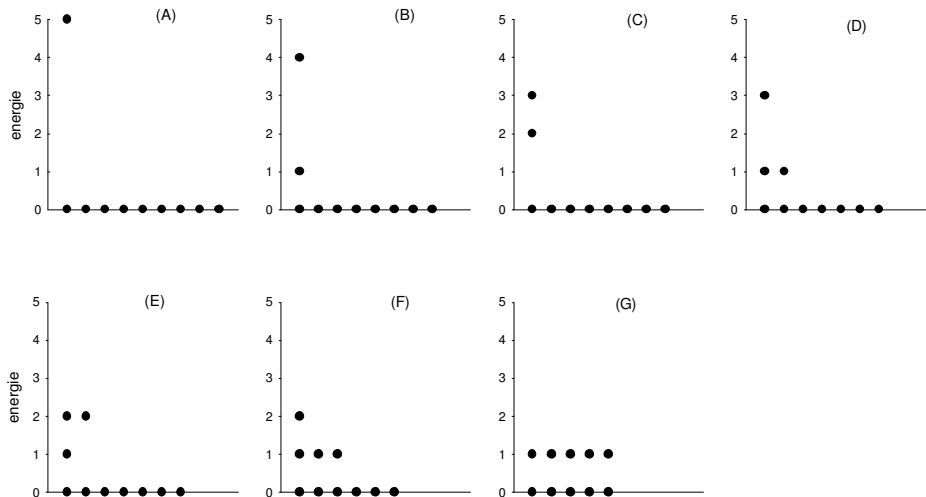
Celkový počet všech možných rozdělení $n = 5$ kvant mezi $N = 5$ částic je pak podle rov. (B.8)

$$W_{\text{tot}} = \binom{N+n-1}{n} = \frac{(5+5-1)!}{5!(5-1)!} = 126. \quad (2.1)$$

Jestliže tedy máme celkem 126 mikrostavů (možností realizace rozdělení energetických kvant), pak multistavy D a E budeme pozorovat s pravděpodobností $p_{D+E} = (W_D + W_E)/W_{\text{tot}} \approx 1/2$, což je výrazně více než např. pravděpodobnost realizace multistavu G, $p_G = 1/126$. Místo pěti částic uvažujme nyní deset částic v systému a opět mezi ně rozdělíme pět kvant energie. Možné multistavy jsou opět ukázány na obr. 2.2. Podle výše uvedených vztahů nyní dostaneme následující počet mikrostavů příslušejících jednotlivým multistavům:

$$W_A = 10, \quad W_B = 90, \quad W_C = 90, \quad W_D = 360, \quad W_E = 360, \quad W_F = 840, \quad W_G = 252.$$

Takto bychom mohli pokračovat dál a zvětšovat počet částic systému, ale dva trendy jsou snad zřejmé již nyní:



Obrázek 2.2: Možné rozdělení 5 jednotkových kvant energie mezi 10 částic, kde černá kolečka představují částice.

- (1) vidíme, že celkový počet mikrostavů rychle roste s počtem částic v systému;
 (2) s rostoucím počtem částic se některý z multistavů stává dominantním.

Nejlépe je toto vidět, jestliže si počty mikrostavů příslušejících jednotlivým multistavům vyneseme do grafu, viz obr. 2.3.

Abychom dále demonstrovali a podpořili správnost výše uvedených závěrů, uvedli jsme do následující tabulky poměry multistavů s největším počtem mikrostavů proti celkovému počtu všech mikrostavů v závislosti na počtu částic N opět pro případ pěti kvant (číslo v závorce je součet dvou multistavů se stejným počtem mikrostavů):

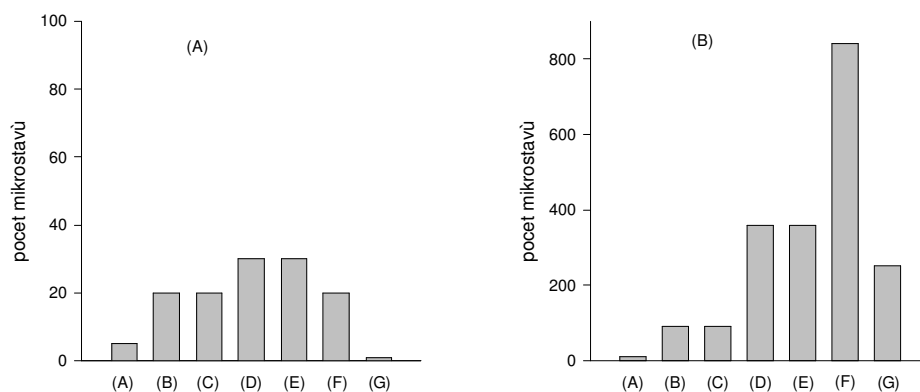
N	W_{tot}	$W_{\text{max}}/W_{\text{tot}}$
5	126	0.24 (0.48)
10	2002	0.42
50	3.16×10^6	0.67
1,000	8.42×10^{12}	0.98
1,000,000	8.33×10^{27}	0.99998

Nyní je snad zřejmé, že jsme oprávněni vyřknout následující tvrzení:

PRO VELIKÝ POČET ČÁSTIC (COŽ JE REÁLNÝ FYZIKÁLNÍ SYSTÉM) A KVANT ENERGIÍ BUDE JEDNO ROZDĚLENÍ (TJ. JEDEN MULTISTAV) DOMINOVAT TAKOVÝM ZPŮSOBEM, ŽE VŠECHNA OSTATNÍ ROZDĚLENÍ LZE IGNOROVAT.

Jinými slovy, provedeme-li výše uvedený pokus s velkým počtem částic, pak téměř s jistotou nalezneme vždy jedno rozložení kvant energie odpovídající multistavu s maximálním počtem mikrostavů. Zbývá už tedy jenom toto dominantní rozdělení nalézt.

■ Jinými, velmi často používanými příklady na demonstraci závislosti různých rozložení pozorovaných ve velkých systémech je soubor mincí (házíme mincemi a zkoumáme četnost 'hlava' nebo 'orel') a hrací kostky.



Obrázek 2.3: Porovnání počtu mikrostavů pro multistavy uvedené na obr. 2.1 a 2.2.

Házíme-li např. mincemi, máme dvě možnosti: panna nebo lev. Pravděpodobnost, že na jedné minci padne pana nebo lev je 1:1. Budeme-li ale házet současně 10 mincí najednou, pak výskyt 10ti lvů nebo pannen současně budeme pozorovat mnohem řidčeji, než jiná rozložení.

SOUHRN

- MIKROSTAV PŘEDSTAVUJE SOUHRNNOU INFORMACI O KAŽDÉ JEDNOTLIVÉ ČÁSTICI.
- MAKROSTAV S DANOU ENERGIÍ MŮŽE BÝT REPREZENTOVÁN (REALIZOVÁN) RŮZNÝMI MULTISTAVY A KAŽDÝ MULTISTAV ŘADOU MIKROSTAVŮ. V PŘÍPADĚ NEROZLIŠITELNÝCH ČÁSTIC JSOU MULTISTAV A MIKROSTAV TOTOŽNÉ.
- PRO VELIKÝ POČET ČÁSTIC JE JEDEN MULTISTAV (MIKROSTAV) ZCELA DOMINANTNÍ.

Úlohy k řešení

Cvičení 2.1. Nalezněte rozložení kombinací panna-lev s maximální pravděpodobnosti pro 4, 10 a 100 mincí.

Cvičení 2.2. Uvažujme čtyři hrací kostky (tedy systém čtyř částic); každá kostka (částice) je nezávislá a nabývá hodnot 1 až 6. Makrostav je dán součtem hodnot na jednotlivých kostkách v jednom hodu. Jaká je četnost pozorování jednotlivých makrostavů?

Je velmi instruktivní uvažovat zde dva případy: zda kostky jsou totožné či odlišné (mají např. jinou barvu).

Cvičení 2.3. Uvažujte dvě hrací kostky ve tvaru oktahedru se stranami očíslovanými od jedničky do osmičky.

(a) Jaký je maximální počet kombinací W_{tot} při současném vrhu obou kostek?

(b) Jaký je poměr W/W_{tot} nejpravděpodobnější kombinace W ?

Cvičení 2.4. Kolika způsoby můžeme 14 rozlišitelných objektů umístit do 4 krabic tak, že v jedné krabici bude 5 objektů, v jedné 4 objekty v jedné 3 objekty, a v jedné pouze 2 objekty?

Cvičení 2.5. Uvažujte 14 rozlišitelných objektů a 4 krabice jako v předcházejícím případě. Jestliže všechny krabice jsou stejně přístupné, jaká je pravděpodobnost rozložení z předcházejícího příkladu?

Cvičení 2.6. Předpokládejme, že data narození lidí jsou rovnoměrně rozložena na celý rok. Kolik osob musíme shromáždit, aby pravděpodobnost toho, že dvě osoby budou mít stejné datum narození byla větší než 0.5?

2.2 Kanonické rozdělení

V předchozí části jsme uvažovali rozdělování pouze násobků stejného (základního) kvanta energie mezi částice, tj. energetické stavy částice byly ekvidistantní. Tento problém nyní dále zobecníme.

Uvažujme nejprve soubor N identických molekul, jejichž vzájemná interakce je tak malá, že ji lze vzhledem k celkové energii E systému zanedbat. Označíme-li možné energetické hladiny jedné molekuly $\{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots\}$ a n_i počet molekul s energií ε_i , kde $i = 1, 2, 3, \dots$, pak pro celkový počet molekul N a celkovou energii systému E platí:

$$\sum n_i = N, \quad (2.2)$$

a

$$\sum n_i \varepsilon_i = E. \quad (2.3)$$

Stav s celkovou energií E lze realizovat různými výběry obsazovacích čísel $\{n_1, n_2, \dots\}$ energetických hladin částic $\{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots\}$. Naší úlohou je nalézt takové rozdělení kvant $\{n_1, n_2, \dots\}$ energií $\{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots\}$, pro které je počet mikrostavů

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_k!}, \quad (2.4)$$

maximální. Vzhledem k vazebním podmínkám (2.2) a (2.3) se jedná o problém hledání vázaného extrému.

Rovnici (2.4) nejdříve zlogaritmuje,

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i!, \quad (2.5)$$

a pak vyeliminujeme faktoriály za použití Stirlingovy formule (viz Dodatek C):

$$\ln W = N \ln N - N - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i. \quad (2.6)$$

K nalezení extrému funkce $\ln W$ v závislosti na rozložení $\{n_i\}$ s vazebními podmínkami (2.2) a (2.3) použijeme metodu Lagrangeových multiplikátorů (viz Dodatek C):

Pro libovolnou změnu rozložení $\{n_i\} \rightarrow \{n_i\} + \{\delta n_i\}$ v bodě extrému z rov. (2.6) plyne

$$0 = \delta \ln W = \sum \delta n_i \ln n_i. \quad (2.7)$$

■ Připomeňme, že pracujeme se systémy s ohromným počtem částic, kdy $n_i \gg 1$, tj. změny v počtu částic lze pokládat za kvazispojité.

Vazební podmínky (2.2) a (2.3) přeepsané pro změnu $\{\delta n_i\}$ na tvar

$$0 = \sum \delta n_i \quad (2.8)$$

a

$$0 = \sum \varepsilon_i \delta n_i , \quad (2.9)$$

započteme tak, že je znásobíme zatím libovolnými konstantami (tzv. Lagrangeovými multiplikátory) α a β a přičteme k rov. (2.7). Dostaneme

$$\sum_i (\ln n_i + \alpha + \beta \varepsilon_i) \delta n_i = 0 . \quad (2.10)$$

Protože tato rovnice musí být splněna pro libovolnou změnu $\{\delta n_i\}$, musí platit

$$\ln n_i + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0 , \quad (2.11)$$

což ještě můžeme přepsat do tvaru

$$n_i = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i} = \text{const} \times e^{-\beta \varepsilon_i} . \quad (2.12)$$

Tedy (pro velká N) pravděpodobnost $\mathcal{P}_i = n_i/N$ nalezení náhodně vybrané částice ve stavu s energií ε_i je dána vztahem

$$\mathcal{P}_i = \text{const} \times e^{-\beta \varepsilon_i} . \quad (2.13)$$

Naše úvahy o rozdělení kvant energie a vztah (2.13) můžeme dále zobecnit tak, že místo souboru částic budeme uvažovat soubor stejných systémů (tj. replik zvoleného systému).

Uvažujme nejprve uzavřený systém s danou energií, počtem částic a konstantním objemem. Poznatky kvantové fyziky vedou k závěru, že každý z mikrostavů takového uzavřeného systému, resp. každá z jeho replik s uvedenými parametry, budou stejně pravděpodobné. Tento fakt představuje jeden z výchozích postulátů statistické fyziky.

Není-li systém izolovaný, ale vyměňuje si s okolím energii formou tepla až dosáhne rovnovážného stavu při jisté teplotě T , vzniká otázka, jak je pak pravděpodobné jeho nalezení s energií E . S využitím předchozího postulátu můžeme postupovat podobně jako v případě souboru částic takto. Uvažujme soubor identických systémů (replik), které mají konstantní počet částic a objem (tj. nekonají práci), ale formou tepelné výměny si mohou předávat energii. Takovýto, tzv. kanonický soubor, nejprve uvedeme do kontaktu s termostatem, tj. systémem s velkou tepelnou kapacitou a danou teplotou T , a po dosažení termodynamické rovnováhy od okolí (termostatu) odizolujeme. Každý kvantový stav celého souboru je dán kombinací stavů jednotlivých jeho systémů, přičemž každý z těchto stavů celého (nyní již izolovaného) souboru je podle výše uvedeného postulátu při dané energii E stejně pravděpodobný. Označíme-li $\{E_1, E_2, \dots\}$ možné hladiny energie jednotlivých systémů v souboru a $\{n_1, n_2, \dots\}$ obsazení těchto hladin, pak můžeme při hledání

takového rozdělení $\{n_1, n_2, \dots\}$ mezi energetickými hladinami $\{E_1, E_2, \dots\}$, pro které je počet mikrostavů (tj. statistická váha tohoto rozdělení) maximální, již jen zcela zopakovat postup výpočtu použitý pro systém částic.

Takto jsme dospěli k obecnému a základnímu výsledku statistické fyziky – kanonickému (Boltzmannovu) rozdělení, které můžeme vyslovit následovně:

MÁ-LI i -TÝ STAV SYSTÉMU ENERGII E_i , PAK PRAVDĚPODOBNOST \mathcal{P}_i VÝSKYTU TOHOTO STAVU (TEDY, ŽE TENTO STAV BUDEME POZOROVAT) JE ÚMĚRNÁ TZV. *Boltzmannovu faktor* $e^{-\beta E_i}$, tj.

$$\mathcal{P}_i = A e^{-\beta E_i}, \quad (2.14)$$

kde, jak ukážeme v následující části, $\beta \equiv 1/k_B T$, T je absolutní termodynamická teplota, $k_B = 1.38 \times 10^{-16}$ erg/K = 1.38×10^{-23} J/K je Boltzmannova konstanta a A je normovací faktor.

Jiné odvození kanonického (Boltzmannova) rozdělení je založeno na předpokladu, že pravděpodobnost nalezení systému v určitém kvantovém stavu je funkcí energie tohoto stavu. Exaktní důkaz této hypotézy pro klasické systémy lze nalézt v kurzech statistické mechaniky. Intuitivně však tento předpoklad nepřekvapí, uvážíme-li, že základní veličinou, která v mechanice zcela popíše vlastnosti systému částic je Hamiltonián, tj. celková energie E , která je dána energiemi částic tvořících systém.

■ Proč právě energie je tou veličinou, která charakterizuje systém? Jakýkoliv systém částic popisujeme obvykle pomocí souboru jejich polohových vektorů a vektorů rychlosti. Při tomto popisu se musíme starat o správnou volbu souřadného systému (Newtonovy rovnice platí pouze v kartézské soustavě) a musíme pak řešit soustavu diferenciálních rovnic 2. řádu. Samozřejmě by bylo jednodušší pracovat se skaláry a řešit rovnice nižšího řádu. Popis pomocí Newtonových rovnic lze skutečně přeformulovat a analytická mechanika ukazuje, že veškerou informaci o systému poskytuje tzv. Hamiltonián, což je právě celková energie jako funkce souřadnic a složek hybností. Časový vývoj systému přitom (v případě klasické mechaniky) popisují Hamiltonovy rovnice, což jsou diferenciální rovnice 1. řádu; v případě kvantové mechaniky máme pak časovou Schrödingerovu rovnici.

Uvažujme makroskopický systém ve stavu termodynamické rovnováhy rozdělený na dva makroskopické podsystemy, jejichž interakce je omezena pouze na tepelný kontakt. Ve stavu termodynamické rovnováhy bude v důsledku termodynamické rovnováhy celého systému interakční energie mezi systémy vzhledem k energii podsystemů zanedbatelná a na podsystemy můžeme nahlížet jako na nezávislé. Označme jejich energie E_1 a E_2

a příslušné pravděpodobnosti výskytu $\mathcal{P}(E_i)$. Vzhledem k uvedenému můžeme pak pro energii celého systému E psát

$$E = E_1 + E_2$$

a pro jeho pravděpodobnost výskytu

$$\mathcal{P}(E_1 + E_2) = \mathcal{P}(E_1)\mathcal{P}(E_2) , \quad (2.15)$$

neboť pravděpodobnost současného výskytu dvou nezávislých jevů je rovna *součinu* pravděpodobností jejich výskytu. Vzhledem k obdobné struktuře uvažovaného systému a jeho podsystémů lze předpokládat i obdobnou funkční závislost jejich pravděpodobnosti výskytu na jejich energii. Uvedeným dvěma vztahům pak ale vyhovuje pouze jedna jediná funkce, a to exponenciála, a proto je pravděpodobnost stavu dána právě vztahem (2.14).

2.3 Molekulární interpretace termodynamických funkcí

Ve statistické fyzice nás především zajímá chování makroskopického systému jako celku a potřebujeme tedy nalézt vztahy mezi měřenými termodynamickými veličinami. Zde je nutno poznamenat, že takový vztah nelze rigorózně odvodit. Lze nalézt jisté analogické výrazy a odpovídající si veličiny můžeme ztotožnit. Jde tedy vždy o hypotézu, jejíž platnost a bezrozpornost můžeme ověřit až *a posteriori*.

Omezíme-li se pro jednoduchost na systém s konstantním počtem částic N uzavřených v konstantním objemu V , pak různé celkové energie E_i tohoto systému budou odpovídat různým prostorovým uspořádáním částic a různému rozdělení jejich rychlostí. Uvažujme nejprve izolovanou mechanickou soustavu, tj. soustavu na kterou nepůsobí žádné vnější pole. Ačkoliv polohy a hybnosti částic soustavy se mění s časem, celková energie E_{tot} , tj. součet kinetické a potenciální energie (potenciální energie je v tomto případě výsledkem mezičásticových interakcí) je integrál pohybu a tedy se nemění, tj. $E_{\text{tot}} \equiv E_i = \text{const}$. Naměřená energie $\langle E \rangle$ je proto přímo E_{tot} . Na makroskopické úrovni odpovídá tomuto systému uzavřená soustava, tj. soustava, která si s okolím nevyměňuje ani teplo, ani vykonává práci. Potom tzv. vnitřní energie, tj. veličina vystupující v 1. větě termodynamické a kterou obvykle označujeme jako U , je rovněž konstanta. Toto je první společná vlastnost energií $\langle E \rangle$ a U . Jestliže nyní necháme působit na systém vnější pole, pak E_{tot} se mění a výsledná změna odpovídá práci vnějších sil vykonané na systému. Z termodynamického

hlediska, jestliže systém zůstane tepelně, ale nikoliv mechanicky izolován, je pak změna vnitřní energie rovna práci vykonané okolím na systému. Vidíme, že energie $\langle E \rangle$ a U mají stejnou vlastnost i v tomto případě a tato koincidence vede k hypotéze ztotožnit energii, která vystupuje v 1. větě termodynamické se střední mechanickou energií ohromného počtu částic tvořících danou soustavu.

Střední mechanickou energii $\langle E \rangle$ dovedeme s pomocí Boltzmannova kanonického rozdělení spočítat:

$$\langle E \rangle = \sum_{\{i\}} E_i \mathcal{P}_i = A \sum_{\{i\}} E_i e^{-\beta E_i} , \quad (2.16)$$

kde symbol $\{i\}$ označuje kvantový stav příslušný energetické hladině E_i , parametr A je normovací konstanta, kterou určíme z normovací podmínky

$$\sum_{\{i\}} \mathcal{P}_i = A \sum_{\{i\}} e^{-\beta E_i} = 1 , \quad (2.17)$$

kde opět sčítáme přes *všechny* různé kvantové stavy systému (v případě systémů se spojitými parametry musíme samozřejmě sumaci nahradit příslušnou integrací, jak vysvětlíme v části o kvasiklasickém přiblížení). Tato podmínka vlastně vyjadřuje fakt, že studovaný systém s jistotou najdeme v některém z možných stavů.

■ Připomeňme si, že např. stav elektronu v atomu vodíku je určen čtyřmi kvantovými čísly n, l, m, s_z . Na téže energetické hladině, určené (v nepřítomnosti vnějšího magnetického pole) pouze hlavním kvantovým číslem n , mohou existovat elektrony v různých kvantových stavech lišících se zbývajícími kvantovými čísly l, m, s_z (takovým energetickým hladinám pak říkáme „degenerované“). Musíme tedy důsledně rozlišovat mezi pravděpodobností nalezení částice „na dané energetické hladině E “ (tj. v libovolném z možných kvantových stavů s energií E) a pravděpodobností nalezení částice „v daném kvantovém stavu s energií E “ (tj. v konkrétním stavu určeném nejen energií E , ale úplnou sadou kvantových čísel; v uvedeném případě elektronu v atomu vodíku tedy nejen hlavním kvantovým číslem n , ale čtyřmi kvantovými čísly n, l, m, s_z)!

Ztotožníme-li $\langle E \rangle$ s U , pak pro diferenciál vnitřní energie můžeme psát

$$dU = \sum_{\{i\}} E_i d\mathcal{P}_i + \sum_{\{i\}} \mathcal{P}_i dE_i , \quad (2.18)$$

a tento vztah se pokusíme nyní dát do souvislosti s termodynamickým vztahem

$$dU = -T dS + P dV , \quad (2.19)$$

který platí pro tzv. jednoduchý systém, ve kterém je práce systému spojena pouze se změnou jeho objemu.

Vraťme se nejprve ke kanonickému rozdělení, které bylo v rov. (2.14) uvedeno ve formě úměrnosti. To tedy znamená, že vlastní pravděpodobnost \mathcal{P}_i nalezení systému v kvantovém

stavu s energií E_i je určena až na nějakou konstantu (parametr) A , nezávislou na stavech systému, vztahem:

$$\mathcal{P}_i = A e^{-\beta E_i} . \quad (2.20)$$

Tento parametr A je určen tzv. normovací podmínkou (2.17).

Zavedeme-li tzv. *partiční funkci* Z (z německého „Zustandsumme“ = stavový součet), která, jak ukážeme za chvíli, hraje velmi zásadní úlohu v celé statistické fyzice, vztahem

$$Z = \sum_{\{i\}} e^{-\beta E_i} , \quad (2.21)$$

dostaneme $A = 1/Z$ a tedy

$$\mathcal{P}_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} . \quad (2.22)$$

■ Český název „partiční“ funkce pochází z angličtiny, kde má základ ve slově „partitioning“, což značí distribuci či rozdělení. Jestliže si uvědomíme význam členů v Z , pak každý stav (energie) přispívá k Z úměrně podle toho, jak je energie v systému distribuována.

Je-li počet částic systému konstantní, pak

$$dE_i = \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_N dV = P_i dV , \quad (2.23)$$

kde výraz $\left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_N$ představuje tlak P_i působící na systém v i -tém stavu (hladiny E_i závisí na vnějším parametru V). Dosadíme tento vztah do (2.18) a dostaneme

$$dU = \sum_{\{i\}} E_i d\mathcal{P}_i + \sum_{\{i\}} \mathcal{P}_i P_i dV = \sum_{\{i\}} E_i d\mathcal{P}_i + P dV , \quad (2.24)$$

kde P značí tlak daný střední hodnotou z dílčích tlaků P_i . Porovnáním s rov. (2.19) vidíme, že potřebujeme upravit člen $\sum E_i d\mathcal{P}_i$ a převést ho na totální diferenciál. Vyjdeme z rovnice (2.22), z níž plyne, že

$$E_i = -\frac{1}{\beta} (\ln Z + \ln \mathcal{P}_i) . \quad (2.25)$$

Po dosazení do (2.24) a s uvážením, že $\sum_{\{i\}} \mathcal{P}_i = 1$ a tedy $\sum_{\{i\}} d\mathcal{P}_i = 0$, dostaneme

$$\sum_{\{i\}} E_i d\mathcal{P}_i = -\frac{1}{\beta} \left(\ln Z \sum_{\{i\}} d\mathcal{P}_i + \sum_{\{i\}} \ln \mathcal{P}_i d\mathcal{P}_i \right) = -\frac{1}{\beta} d \left(\sum_{\{i\}} \mathcal{P}_i \ln \mathcal{P}_i \right) , \quad (2.26)$$

a dosazením do (2.24) pak

$$dU = -\frac{1}{\beta} d \left(\sum_{\{i\}} \mathcal{P}_i \ln \mathcal{P}_i \right) + P dV . \quad (2.27)$$

Porovnáme-li nyní tuto rovnici s rov. (2.19) vidíme, že výraz $1/\beta$ se může lišit od teploty T jen o nějakou multiplikační konstantu, tj. že platí

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.28)$$

a zároveň také že, až na nějakou aditivní konstantu, je

$$S = -k_B \sum_{\{i\}} \mathcal{P}_i \ln \mathcal{P}_i, \quad (2.29)$$

což je obecné vyjádření entropie pomocí rozdělení pravděpodobnosti. Konstanta k_B je známá Boltzmannova konstanta, jak ještě ukážeme v pojednání o ideálním plynu. Dále, protože se zde nevyskytují žádné termodynamické funkce, dovoluje tento vztah přenést pojem entropie i na „netermodynamické“ systémy.

■ Budeme-li uvažovat uzavřený systém, tj. systém s konstantním počtem částic a energií, je výskyt všech mikrostavů stejně pravděpodobný a roven tedy faktoru $1/W$, kde W je počet těchto mikrostavů realizujících daný makrostav systému. Po dosazení do rov. (2.29) pak dostaneme

$$S = -k_B \sum_{i=1}^W \mathcal{P}_i \ln \mathcal{P}_i = -k_B \sum_{i=1}^W \frac{1}{W} \ln \frac{1}{W}, \quad (2.30)$$

tj.

$$S = k_B \ln W. \quad (2.31)$$

Tato rovnice, známá pod názvem Boltzmannův vztah, je asi nejcitovanějším (i když málo používaným) vztahem statistické fyziky a jako taková je i vytesaná na Boltzmannově náhrobku ve Vídni. Kromě použití ve fyzice (např. výpočet reziduální energie krystalů) se s tímto vztahem můžeme setkat i v jiných vědních oborech (např. výpočet entropie informace v DNA).

■ Jak jsme již řekli, ve vztahu (2.29) (a tedy i vztahu (2.31)) by měla na pravé straně vystupovat aditivní konstanta (neboť byl získán porovnáním dvou diferenciálů). Lze ukázat, že tato aditivní konstanta musí být nulová, aby byl splněn požadavek třetí termodynamické věty, tj. aby $S \rightarrow 0$ pro $T \rightarrow 0$. Pro volbu nulové aditivní konstanty mluví i další argument: Zavedení nenulové aditivní konstanty by vedlo k problémům s aditivitou (konstanty by musely záviset na systému). Entropie dvou (téměř) se neovlivňujících systémů dle (2.31) vyhovuje vztahu $S = k \ln W = k \ln(W_1 W_2) = S_1 + S_2$, tj. je aditivní.

Jak již bylo zdůrazněno dříve a jak je zřejmé z předchozího výkladu, některé vztahy statistické fyziky nelze rigorózně odvodit a slouží, podobně jako zákony termodynamiky, jako postuláty. V historickém kontextu není rov. (2.31) důsledkem rovnice (2.29). Ve skutečnosti Boltzmann postuloval platnost rovnice (2.31) a tato rovnice pak posloužila, spolu se třetím zákonem termodynamiky, k interpretaci parametru β .

Známe-li vnitřní energii a entropii systému, pak již můžeme určit Helmholtzovu volnou energii:

$$F = U - TS = \langle E \rangle + k_B T \sum \mathcal{P}_i \ln \mathcal{P}_i = \sum E_i \mathcal{P}_i + k_B T \sum \mathcal{P}_i [-\beta E_i - \ln Z], \quad (2.32)$$

odkud

$$F = -k_B T \ln Z . \quad (2.33)$$

Tato rovnice je základním vztahem statistické fyziky, neboť spojuje měřitelnou termodynamickou veličinu F , s partiční funkcí, která odpovídá popisu systému na mikroskopické úrovni. Známe-li F , dovedeme už za pomoci různých termodynamických vztahů spočítat vše (viz Dodatek A). Odtud plyne důležitost partiční funkce. Boltzmannovo kanonické rozdělení (2.22) můžeme nyní psát také ve tvaru

$$\mathcal{P}_i = e^{\beta(F-E_i)} = e^{\frac{F-E_i}{k_B T}} . \quad (2.34)$$

Z praktického hlediska je zajímavé, jaké jsou hodnoty Z a na čem závisí. V každém případě na teplotě, ale také na *rozdílu* energií, $\Delta E_i = E_{i+1} - E_i$. Srovnajme si energie vzestupně, tj.

$$0 \leq E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots .$$

Cvičení 2.7. Uveďte nejprve fyzikální důvody, proč $0 \leq E_0 \leq E_1 \leq \dots$ a pak dokažte, že

kdyby $E_0 < 0$, pak by partiční funkce za nízkých teplot divergovala.

Pro hrubý odhad partiční funkce budeme pro jednoduchost předpokládat, že spektrum energie je ekvidistantní, tj. $\Delta E_i = \Delta E = \text{const} > 0$. Jestliže budeme počítat energii relativně vzhledem k základní hladině, tj. klademe $E_n = E_0 + n\Delta E$ pro $n = 0, 1, 2, \dots$, pak

$$Z = e^{-\beta E_0} (1 + e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots) , \quad (2.35)$$

kde $x = \beta\Delta E$. Jestliže je x velké, což je případ, kdy rozdíly sousedních hladin jsou velké, nebo je nízká teplota, pak jednotlivé členy přispívající k Z jdou velmi rychle k nule a Z/γ nebude moc odlišné od jedničky. Naopak, bude-li x malé v důsledku vysoké teploty nebo hustoty energetických hladin, budou se jednotlivé příspěvky k Z jenom pomalu zmenšovat, konvergence řady (2.35) bude pomalá a výsledná partiční funkce bude velká.

2.4 Kvaziklasická aproximace

K popisu pohybu mikročástic bychom měli v principu použít kvantovou mechaniku. A tak, protože energie systému je kvantována, jsme dosud při formálních odvozováních sčítali přes energetické stavy. Nezabýváme-li se však speciálními systémy (např. elektronový plyn)

nebo nezkoumáme systémy za velmi nízkých teplot, pak lze oprávněně (proč je to možné ukážeme později) použít klasickou mechaniku a tedy místo sumace budeme integrovat přes příslušné proměnné (souřadnice a složky hybnosti). Musíme však zajistit, aby takový klasický popis byl správným limitním případem kvantového popisu. Ve statistické fyzice k tomuto potřebujeme přepočítat správně hustotu stavů.

O co jde? V klasické mechanice je stav systému určen hybnostmi a souřadnicemi jeho částic. Vzhledem k tomu, že složky hybností a souřadnice částic se mění spojitě, existuje nekonečně mnoho stavů, ve kterých např. i -tá složka hybnosti jedné z částic nabývá hodnot z intervalu $(p_i, p_i + dp_i)$. A podobně je to i se souřadnicemi. V kvantové mechanice však nemůžeme současně určit přesně jak hybnost, tak i polohu.

■ Proč? Chceme-li změřit polohu nějaké mikročástice, musíme si na ni 'posvítit' (poslat proud fotonů). Je-li vlnová délka tohoto záření λ , nemůžeme (v důsledku difrakčního jevu) rozeznat částice menší než $\lambda/2$. Přesnost měření polohy je tedy $\Delta x_i \geq \lambda/2$. Dopadá-li však na částici proud fotonů, dochází i k přenosu hybnosti. Nejmenší předání hybnosti dostaneme v případě dopadu jednoho fotonu, jehož hybnost je $p = h/\lambda$ (viz vysvětlení Comptonova jevu v kurzu obecné fyziky), kde h je Planckova konstanta. Protože neznáme průběh srážky fotonu s částicí, bude i nepřesnost Δp_i i -té složky hybnosti zdola omezena velikostí hybnosti fotonu $p = h/\lambda$. Pro současné měření složek polohy a hybnosti dostaneme tak odhad nepřesnosti $\Delta x_i \Delta p_i \geq h/2$. Přesný kvantově-mechanický výpočet pak dává výsledek (1. Heisenbergova relace neurčitosti)

$$\Delta x_i \Delta p_i \geq \hbar/2, \quad \text{kde } \hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.36)$$

Důsledkem relací neurčitosti je to, že kvantový stav částice zabírá v prostoru hybností a souřadnic (tento prostor nazýváme fázový prostor) jistý *konečný* objem. Přesným výpočtem v kvaziklasické aproximaci (viz např. [8]) pak dostaneme, že pro systém s f stupni volnosti každému kvantovému stavu odpovídá ve fázovém prostoru objem h^f . Například při přímočarém pohybu částice počet je stupňů volnosti $f = 1$ a v elementu fázového objemu $\Delta x \Delta p_x$ bude $\Delta \Gamma = \Delta x \Delta p_x / h$ kvantových stavů. Při třírozměrném pohybu částice $f = 3$ a v elementu fázového prostoru $d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{p} \equiv dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ bude celkem $\Delta \Gamma = d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{p} / h^3$ kvantových stavů.

Abychom zajistili správnou kvantovou limitu výsledků vycházejících z klasické mechaniky, musíme proto při přechodu od sčítání přes stavy přejít k integraci přes souřadnice a hybnosti se správným započítáním počtu stavů $\Delta \Gamma$ v elementu fázového objemu. Například při výpočtu střední hodnoty energie 3-rozměrného pohybu jedné molekuly se bude jednat o následující záměnu:

$$\langle E \rangle = \sum_{\{i\}} E_i \mathcal{P}_i \rightarrow \int E d\mathcal{P} = \frac{1}{Z} \int E e^{-\beta E} \frac{d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{p}}{h^3}. \quad (2.37)$$

kde pravděpodobnost $d\mathcal{P}$ nalezení částice v elementu fázového objemu $d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}$ je

$$d\mathcal{P} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \frac{d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}}{h^3} \quad (2.38)$$

a energii E v integrálech je třeba vyjádřit jako funkce souřadnic a složek hybnosti.

▷ **CVIČENÍ.** Na příkladu jednorozměrného pohybu kvantové částice v potenciálové krabici ověřte, že na jeden kvantový stav připadá velikost fázového objemu $h = 2\pi\hbar$.

Řešení.

Při jednorozměrném pohybu kvantové částice podél osy x ve vnějším poli, jehož potenciál $U(x)$ je nulový na intervalu $\langle 0, a \rangle$ a nekonečný vně tohoto intervalu, jsou přípustné energie částice (viz dodatek (F.14))

$$E_n = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}n^2 = \frac{h^2}{8ma^2}n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.39)$$

Pro $n \gg 1$ jsou relativní odstupy sousedních energetických hladin

$$\frac{E_{n+1} - E_n}{E_n} = \frac{(n+1)^2 - n^2}{n^2} \doteq \frac{2}{n} \quad (2.40)$$

velmi malé. Odstupy hladin se zmenší i při zvětšení hodnoty parametru a vymezujícího oblast výskytu částice. V těchto případech se spektrum energie jeví jako „kvazispojité“, což nám umožňuje aplikovat klasický vztah pro energii $E = \frac{p_x^2}{2m}$, kde m je hmotnost částice. Porovnáním se vztahem (2.39) dostáváme pro složky hybnosti částice

$$p_{xn} = \pm\hbar\frac{\pi}{a}n. \quad (2.41)$$

Stavům s energií E_n budou tedy v našem kvaziklasickém přiblížení odpovídat ve fázovém prostoru $[x, p_x]$ body ležící na dvou úsečkách o délkách a a souměrných podle osy x (neuvažujeme-li krátké časové úseky dokonale pružných odrazů na stěnách, při kterých se v modelu klasické mechaniky mění složka hybnosti částice rychle, ale spojitě na opačnou).

Uvažujme nyní všechny kvantové stavy s energií E_k , kde $k \in \{1, 2, 3, \dots, n\}$, tj. n stavů s energií menší nebo rovnou E_n . V uvažovaném kvaziklasickém přiblížení tyto stavy ve fázovém prostoru $[x, p_x]$ vyplní obdélník $\langle 0, a \rangle \times \langle -\hbar\frac{\pi}{a}n, +\hbar\frac{\pi}{a}n \rangle$ o fázovém objemu $\Phi = a \cdot 2\hbar\frac{\pi}{a}n = 2\pi\hbar n$. Na každý z n kvantových stavů tedy připadá fázový objem o velikosti $h = 2\pi\hbar$.

2.5 Partiční funkce a Gibbsův paradox

Uvažujme opět systém N identických částic o hmotnosti m uzavřených v objemu V , na které nepůsobí žádné vnější pole a které mezi sebou vůbec neinteragují (tj. ideální systém, reprezentovaný např. ideálním plynem tvořeným jednoatomovými molekulami).

Dále budeme předpokládat, že tyto částice lze považovat za hmotné body. Celková energie tohoto systému je tedy rovna celkové kinetické energii E_{kin} ,

$$E_{\text{kin}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}, \quad (2.42)$$

a partiční funkce je tedy [viz rov. (2.38)]

$$\begin{aligned} Z &= \gamma h^{-3N} \int \exp[-\beta E_{\text{kin}}] d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N d^3\mathbf{p}_1 d^3\mathbf{p}_2 \dots d^3\mathbf{p}_N \\ &\equiv \gamma h^{-3N} \prod_{i=1}^N \int \exp[-\frac{\beta}{2m} \mathbf{p}_i^2] d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{p}_i = \gamma z^N. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Důvod zavedení součinitele γ vysvětlíme později, zatím předpokládejme, že $\gamma = 1$. Protože integrand (kinetická energie) ve výrazu pro z nezávisí na poloze částice, lze ihned integrovat přes polohový vektor \mathbf{r} ; tato integrace dá objem V .

■ V případě nádoby ve tvaru kvádru je

$$\int d^3\mathbf{r} = \int_0^{L_x} dx \int_0^{L_y} dy \int_0^{L_z} dz = L_x L_y L_z = V,$$

kde L_i jsou délky hran kvádru ohraničujícího objem V . Je samozřejmé, že tento prostor může mít libovolný tvar, vždy však dostaneme integraci přes polohový vektor částice celý objem V .

Integrál přes hybnosti je typu (viz dodatek D)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-\alpha x^2] dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}},$$

takže příspěvek od hybnosti jedné částice je

$$(2\pi m/\beta)^{3/2}.$$

Dáme-li nyní vše dohromady, dostaneme pro partiční funkci tohoto systému výsledek

$$Z = \gamma \left[\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} V \right]^N. \quad (2.44)$$

A známe-li partiční funkci, můžeme z rov. (2.33) spočítat Helmholtzovu volnou energii,

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z \\ &= -k_B T \ln \gamma - \frac{3}{2} N k_B T \ln \left[\frac{2\pi m}{h^2} \right] - \frac{3}{2} N k_B T \ln [k_B T] + k_B T N \ln V \end{aligned} \quad (2.45)$$

a odtud pak derivací podle teploty i entropii,

$$S/k_B = -\frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \ln \gamma + \frac{3}{2} N \left[1 + \ln \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right] + N \ln V . \quad (2.46)$$

Tento obecný výsledek pro entropii ideálního systému použijeme nyní v následujícím jednoduchém příkladě. Nádobu o celkovém objemu V rozdělíme fiktivní nepropustnou přepážkou na dvě části. Do jedné části o objemu V_1 dáme N_1 částic a do druhé části o objemu V_2 dáme N_2 stejných částic tak, aby $N_1/V_1 = N_2/V_2$. Budou-li oba systémy ideální, pak pro jejich entropie S_i platí vztah (2.46). Nyní přepážku odstraníme a dostaneme ideální systém s $N = N_1 + N_2$ částicemi v objemu $V = V_1 + V_2$ a podle vztahu (2.46) opět spočítáme entropii $S_{N_1+N_2}$. Protože z termodynamiky víme, že entropie je veličina aditivní, musí platit:

$$S_{N_1+N_2} = S_{N_1} + S_{N_2} ,$$

čehož můžeme nyní použít k určení konstanty γ . Použijeme-li výsledků daných rovnicí (2.46), dostaneme:

$$\Delta S/k_B \equiv [S_{N_1+N_2} - S_{N_1} - S_{N_2}]/k_B = -\ln \gamma + N_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} . \quad (2.47)$$

Odtud ihned vidíme, že je-li $\gamma = 1$, pak $\Delta S/k_B > 0$, což je v evidentním rozporu s termodynamikou!

■ Tento problém, ovšem z druhého konce, řešili již zakladatelé statistické fyziky v 19. století. Protože při formálním odvození Boltzmannova rozdělení není důvod nějaký parametr γ zavádět, vedla aplikace Boltzmannova rozdělení (s $\gamma = 1$) na ideální plyn k paradoxnímu výsledku: smícháním dvou ideálních plynů vzroste entropie. Tento výsledek je znám jako Gibbsův paradox, protože to byl Gibbs, kdo ho formálně vyřešil. Zavedl do Boltzmannova rozdělení správně součinitel γ , který je funkcí počtu částic systému, nebyl ovšem schopen dát mu fyzikální odůvodnění.

Řešení rovnice $\Delta S/k_B = 0$ vypadá na první pohled složitě, ale snadno se přesvědčíme, že jestliže položíme pro systém o N částicích $\gamma = 1/N!$ a použijeme Stirlingovy formule (viz dodatek C), pak

$$\begin{aligned} \Delta S/k_B &= (N_1 + N_2) \ln[V_1 + V_2] - (N_1 + N_2) \ln[N_1 + N_2] \\ &\quad - N_1 \ln V_1 - N_2 \ln V_2 + N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2 \\ &= (N_1 + N_2) \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} - N_1 \ln \frac{V_1}{N_1} - N_2 \ln \frac{V_2}{N_2} = 0 , \end{aligned} \quad (2.48)$$

jak má správně být.

Partiční funkce systému N identických, nerozlišitelných a neinteragujících částic uzavřených do objemu V při teplotě T má tedy tvar

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_{\{n_1, n_2, \dots, n_N\}} e^{-\beta(\varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2} + \dots + \varepsilon_{n_N})} = \frac{1}{N!} \left(\sum_n e^{-\beta\varepsilon_n} \right)^N, \quad (2.49)$$

kde $\{n_1, n_2, \dots, n_N\}$ značí kvantové stavy první, druhé, ..., N -té částice. Teprve moderní fyzika byla schopna vysvětlit podstatu přítomnosti faktoru $N!$ v Boltzmannově rozdělení. V klasické fyzice neplatí princip neurčitosti a můžeme tedy jednotlivé částice nějak identifikovat, např. očíslovat je. Faktor $N!$ pak představuje počet všech možných přerovnáání (permutací) částic zkoumaného systému, které přísluší totožnému makrostavu systému. V kvantové mechanice však takováto rozlišitelnost částic plynu neplatí. Záměnou členů v posloupnosti (n_1, n_2, \dots, n_N) nevzniká nový stav a tedy všech $N!$ mikrostavů je identických! Při sčítání přes všechny stavy systému musíme proto faktorem $N!$ vydělit, abychom neuvažovali jeden a tentýž stav $N!$ -krát. Pro přesnost musíme tedy rovnici (2.49) ještě doplnit o skutečnost, že je to rozdělení pro soustavu N *nerozlišitelných* částic.

Ze vztahu (2.45) pro tlak plynu plyne

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{k_B T N}{V}, \quad (2.50)$$

tj. pro 1 mol, pro který počet molekul N je roven Avogadrovu číslu N_A , dostáváme stavovou rovnici

$$PV = k_B N_A T. \quad (2.51)$$

Ze srovnání s rovnicí ideálního plynu dobře známé z experimentu je patrné, že konstanta k_B zavedená vztahy (2.28) a (2.29) je opravdu Boltzmannova konstanta, která souvisí s univerzální plynovou konstantou R rovnicí $R = k_B N_A$.

Ve výše uvedeném případě bylo podstatné, že jsme zkoumaný systém považovali za plyn. Jak je to ale v případě jiných skupenství? Zůstává rovnice (2.49) obecně v platnosti, nebo ne? V plynné či kapalně fázi pohyb částic není nijak omezen a částice si mohou vyměňovat své pozice (a podle kvantové mechaniky jsou tedy nerozlišitelné). V případě krystalické fáze jsou však částice 'chyceny' v malém okolí mřížkového bodu a získávají identitu díky rozlišitelnosti mřížkových pozic. Pro krystal (či jiném uspořádání nedovolující částicím volný pohyb) má tedy partiční funkce tvar bez kombinačního faktoru:

$$Z_{\text{solid}} = \sum_{\{n_1, n_2, \dots, n_N\}} e^{-\beta(\varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2} + \dots + \varepsilon_{n_N})}. \quad (2.52)$$

2.6 Jednoduché důsledky kanonického rozdělení

V základních kurzech obecné fyziky nebo fyzikální chemie používáme často výsledky, které získáváme složitými výpočty, ale které jsou vlastně jednoduchým důsledkem Boltzmannova kanonického rozdělení. Typickým příkladem je Maxwell-Boltzmannovo rozdělení rychlostí v tekutině nebo barometrická formule. Důsledkem kvaziklasické aproximace je pak ekvipartiční teorém, známý již z konce 19. století.

2.6.1 Ekvipartiční teorém

Odvození ekvipartičního teorému si ukážeme na velmi často používaném příkladu lineárního harmonického oscilátoru. Volíme-li osu x ve směru pohybu částice a počátek v rovnovážné poloze oscilátoru, pak je energie oscilátoru

$$E = \frac{1}{2}m\omega^2x^2 + \frac{p_x^2}{2m} \equiv \gamma_1x^2 + \gamma_2p_x^2, \quad (2.53)$$

kde x je okamžitá souřadnice, p_x odpovídající složka hybnosti, m hmotnost a ω kruhová frekvence. Podle kvasiklasického přiblížení je pravděpodobnost nalezení oscilátoru v intervalu $(x, x + dx)$ a se složkou hybnosti v $(p_x, p_x + dp_x)$ dána vztahem

$$d\mathcal{P} = \frac{1}{Z}e^{-\beta E} \frac{dx dp_x}{h} = A_1e^{-\gamma_1x^2} dx \cdot A_2e^{-\gamma_2p_x^2} dp_x \equiv d\mathcal{P}_x \cdot d\mathcal{P}_p. \quad (2.54)$$

V důsledku aditivnosti energie vzhledem k členům závislým na souřadnici a hybnosti je tedy tato pravděpodobnost součinem pravděpodobností $d\mathcal{P}_x$ nalezení částice v intervalu $(x, x + dx)$ s libovolnou hybností a pravděpodobnosti $d\mathcal{P}_p$ nalezení částice v libovolném místě s hybností v intervalu $(p_x, p_x + dp_x)$, jak se vzhledem k nezávislosti jevů dalo ostatně předpokládat.

Pro střední energii oscilátoru pak s užitím dílčích normovacích podmínek $\int d\mathcal{P}_\alpha = 1$ dostaneme výsledek

$$\overline{E_x} = \overline{E_p} = \frac{1}{2}k_B T. \quad (2.55)$$

▷ **CVIČENÍ.** K výpočtu těchto středních hodnot je zapotřebí vyčíslit výrazy typu

$$\frac{\int_{-\infty}^{\infty} \gamma_1 x^2 e^{-\beta \gamma_1 x^2} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \gamma_1 x^2} dx}$$

Vyčíslete tento výraz jednak za použití vztahů pro Gaussovy integrály (D.1), (D.2), nebo integrací per partes ve jmenovateli, popř. s uvážením, že integrál v čitateli je až na znaménko roven derivaci integrálu ze jmenovatele podle parametru β a provedením substituce $\xi = \beta^{-\frac{1}{2}} \gamma_1^{-\frac{1}{2}} x$.

Tím jsme pro lineární harmonický oscilátor dokázali platnost tzv. *ekvipartičního teoremu*, podle kterého obecně platí, že

NA KAŽDOU KANONICKOU PROMĚNNOU VSTUPUJÍCÍ DO VÝRAZU PRO ENERGIÍ KVADRATICKY PŘIPADÁ STŘEDNÍ ENERGIE $\frac{1}{2}k_B T$.

Je užitečné připomenout, že při odvozování byly klíčovým předpokladem spojitě změny souřadnice a složky hybnosti částice. Ekvipartiční teorém je tedy neoddělitelně svázán s představami klasické (tj. nekvantové) fyziky.

2.6.2 Maxwellovo rozdělení a barometrická formule.

Energie ε spojená s pohybem částic o hmotnosti m ve vnějším potenciálovém poli $U(\mathbf{r})$ je dána vztahem $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 + U(\mathbf{r})$. Vzhledem k tomu, že změny polohy i rychlosti částice lze pokládat za spojitě, bude se i energie ε měnit spojitě. Pravděpodobnost $d\mathcal{P}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ nalezení částice v elementu fázového objemu $d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}$ kolem bodu (\mathbf{r}, \mathbf{p}) je podle (2.38) dána vztahem

$$d\mathcal{P}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \frac{d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{p}}{h^3} = C_1 e^{-\beta U(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r} \cdot C_2 e^{-\frac{1}{2m}\beta p^2} d^3\mathbf{p} = d\mathcal{P}(\mathbf{r}) \cdot d\mathcal{P}(\mathbf{p}) \quad (2.56)$$

a tedy v důsledku aditivnosti energie je opět součinem pravděpodobností $d\mathcal{P}(\mathbf{r})$ nalezení částice v okolí $d^3\mathbf{r}$ bodu \mathbf{r} a pravděpodobnosti $d\mathcal{P}(\mathbf{p})$ nalezení částice v impulsovém prostoru v okolí $d^3\mathbf{p}$ bodu \mathbf{p} .

A) Půjde-li nám nyní o pravděpodobnost $d\mathcal{P}(p)$ nalezení částice s *velikostí* hybnosti v intervalu $(p, p + dp)$ bez ohledu na její směr, musíme si uvědomit, že pak koncový bod vektoru hybnosti leží v kulové slupce o poloměru p a tloušťce dp , jejíž „objem“ je $4\pi p^2 dp$. Pro hledanou pravděpodobnost tedy dostaneme

$$d\mathcal{P}(p) = C_2 e^{-\frac{1}{2m}\beta p^2} 4\pi p^2 dp, \quad (2.57)$$

a odtud pak pro pravděpodobnost nalezení částice s velikostí rychlosti v intervalu $(v, v + dv)$ plyne

$$d\mathcal{P}(v) = K v^2 e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2} dv, \quad (2.58)$$

kde konstantu K určíme jako obvykle z normovací podmínky. Výsledkem je známý Maxwellův rozdělovací zákon pro hustotu rychlostí $f(v) = d\mathcal{P}(v)/dv$ ve tvaru:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{1}{2}\beta m v^2}. \quad (2.59)$$

■ Nebudeme-li uvažovat přítomnost vnějšího pole $U(\mathbf{r})$, tj. předpokládáme $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$, dalo se při odvozování Maxwellova rozdělení postupovat (chybně) také takto:

Vzhledem k tomu, že změny velikosti rychlosti lze pokládat za spojitě, bude se i energie ε měnit spojitě. Pravděpodobnost $d\mathcal{P}(\varepsilon)$ nalezení částice s energií v intervalu $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ bude úměrná šířce $d\varepsilon$ tohoto energetického intervalu a Boltzmannovu faktoru $e^{-\beta\varepsilon}$, tj.

$$d\mathcal{P}(\varepsilon) = Ae^{-\beta\varepsilon}d\varepsilon, \quad (2.60)$$

a tedy pravděpodobnost $d\mathcal{P}(v)$ nalezení částice s velikostí rychlosti v intervalu $(v, v + dv)$ bude

$$d\mathcal{P}(v) = Ae^{-\beta\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dv} dv, \quad (2.61)$$

kde A je konstanta. Dosazením $\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2$ dostáváme

$$d\mathcal{P}(v) = Cve^{-\frac{1}{2}\beta mv^2} dv. \quad (2.62)$$

Takto získaný výsledek je chybný! Liší se od dříve uvedeného vztahu (2.58) první mocninou rychlosti. Dokážete nalézt chybu v právě předloženém „odvození“?

B) Budeme-li považovat zemskou atmosféru za ideální plyn s konstantní teplotou T , pak její termodynamické chování bude popsáno rovnicí $PV = Nk_B T$. Protože molekuly tohoto plynu jsou pod vlivem zemské přitažlivosti, hustota plynu $\rho = mN/V = m\beta P$, kde m je hmotnost jedné molekuly, i jeho tlak P budou zřejmě záviset na vzdálenosti od povrchu zemského h . Cílem je nalézt závislosti hustoty $\rho(h)$ a tlaku $P(h)$ na výšce.

Bez znalosti statistické fyziky budeme postupovat takto. Uvažujme sloupec plynu, jehož podstava má plochu S . Gravitační síla působící na objemový element o tloušťce dh ve výšce h je $S\rho(h)gdh$. A protože tlak je síla na jednotku plochy, změna tlaku při změně výšky o dh bude tedy

$$dP \equiv P(h + dh) - P(h) = -\rho(h)gdh. \quad (2.63)$$

Změnu tlaku s hustotou můžeme ovšem také určit ze stavové rovnice: $m\beta P = \rho$, odkud $m\beta dP = d\rho$, takže po dosazení do (2.63) dostaneme následující diferenciální rovnici:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dh} = -\beta mg. \quad (2.64)$$

Řešení této rovnice je triviální s výsledkem

$$\rho(h) = \rho(h_0)e^{-\beta mg(h-h_0)}, \quad (2.65)$$

kde $\rho(h_0)$ je hustota ve výšce h_0 . Protože tlak P je v daném místě úměrný hustotě ρ , plyne odtud známá barometrická formule

$$P(h) = P(h_0)e^{-\beta mg(h-h_0)}. \quad (2.66)$$

Tentýž výsledek můžeme ale také dostat okamžitě ze vztahu (2.56). Jelikož energie částice ve výšce h nad zemským povrchem je $U = mgh$, je pravděpodobnost nalezení částice v elementu objemu $d^3\mathbf{r} = S dh$ ve výšce h podle (2.56) dána vztahem

$$d\mathcal{P}(\mathbf{r}) = C_1 e^{-\beta mgh} S dh , \quad (2.67)$$

resp.

$$d\mathcal{P}(h) = A e^{-\beta mgh} dh , \quad (2.68)$$

kde C_1, A jsou konstanty úměrnosti. Protože hustota plynu je úměrná hustotě pravděpodobnosti nalezení částice v dané výšce $\frac{d\mathcal{P}}{dh}$, dostaneme po jednoduché úpravě výsledek (2.65) a následně barometrickou formuli (2.66).

SOUHRN

V NÁSLEDUJÍCÍM SOUHRNU, NENÍ-LI EXPLICITNĚ ŘEČENO JINAK, UVAŽUJEME SYSTÉMY O TEPLITĚ T , NA KTERÉ JSOU UDRŽOVÁNY TEPELNÝM KONTAKTEM S JINÝM TĚLESEM (PROSTŘEDÍM) O VELKÉ TEPELNÉ KAPACITĚ (TERMOSTATEM).

- PRAVDĚPODOBNOST \mathcal{P}_i NALEZENÍ LIBOVOLNÉHO SYSTÉMU V i -TÉM KVANTOVÉM STAVU, KTERÉMU PŘÍSLUŠÍ ENERGIE E_i , JE ÚMĚRNÁ TZV. BOLTZMANNOVU FAKTORU $e^{-\beta E_i}$, KDE $\beta = 1/k_B T$.
- OMEZÍME-LI SE NA SYSTÉMY SE STEJNOU TEPLITOU T , OBJEMEM V A POČTEM ČÁSTIC N , POTOM DOSTANEME (BOLTZMANNOVO) KANONICKÉ ROZDĚLENÍ

$$\mathcal{P}_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} , \quad (2.69)$$

KDE PRO PARTIČNÍ FUNKCI Z PLYNE Z NORMOVACÍ PODMÍNKY $\sum_i \mathcal{P}_i = 1$ VZTAH

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} . \quad (2.70)$$

- ZÁKLADNÍM VZTAHEM SPOJUJÍCÍM MIKROSKOPICKÝ (ČÁSTICOVÝ) POPIS SYSTÉMU S MAKROSKOPICKÝM POPISEM JE VZTAH MEZI HELMHOLTZOVOU VOLNOU ENERGIÍ A PARTIČNÍ FUNKCÍ:

$$F = -k_B T \ln Z . \quad (2.71)$$

- TENTO VELMI DŮLEŽITÝ VZTAH PŘEDSTAVUJE ZÁKLADNÍ PROPOJENÍ MEZI MAKROSKOPICKÝM A MIKROSKOPICKÝM (ČÁSTICOVÝM) POPISEM SYSTÉMU, NEBOŤ POMOCÍ ZNÁMÝCH TERMODYNAMICKÝCH VZTAHŮ JIŽ MŮŽEME S UŽITÍM HELMHOLTZOVY VOLNÉ ENERGIE F VYJÁDŘIT DALŠÍ

MAKROSKOPICKÉ VELIČINY. (BOLTZMANNOVO) KANONICKÉ ROZDĚLENÍ MŮŽEME TAKÉ PŘEPSAT DO TVARU

$$\mathcal{P}_i = e^{\beta(F-E_i)} = e^{\frac{F-E_i}{k_B T}} . \quad (2.72)$$

- DALŠÍM DŮLEŽITÝM VZTAHEM VYJADŘUJÍCÍM SOUVISLOST MEZI MAKROSKOPICKÝM A MIKROSKOPICKÝM POPISEM JE VZTAH (2.29)

$$S = -k_B \sum \mathcal{P}_i \ln \mathcal{P}_i . \quad (2.73)$$

- NENÍ-LI SYSTÉM V KONTAKTU S OKOLÍM, JE UZAVŘENÝ, TJ. MÁ KONSTANTNÍ POČET ČÁSTIC A ENERGII, POTOM KAŽDÝ Z JEHO MIKROSTAVŮ JE STEJNĚ PRAVDĚPODOBNÝ A Z PŘEDCHOZÍHO VZTAHU DOSTÁVÁME ZNÁMÝ BOLTZMANNŮV VZTAH (2.31) PRO ENTROPII

$$S = k_B \ln W_T , \quad (2.74)$$

KDE TERMODYNAMICKÁ PRAVDĚPODOBNOST W_T PŘEDSTAVUJE POČET MIKROSTAVŮ, POMOCÍ KTERÝCH LZE REALIZOVAT DANÝ MAKROSTAV.

Kapitola 3

Rozdělení pro systémy identických částic

V předcházející kapitole jsme formálně uvedli Boltzmannovo rozdělení a nezajímali se o systémy, na které se toto rozdělení aplikuje. Protože naším cílem je nalézt molekulární interpretaci chování makroskopických systémů, budeme se nyní zabývat systémy částic (molekul). Obecně to znamená vyřešit N -částicovou Schrödingerovu rovnici, což je ale téměř nemožný úkol. Existuje však mnoho reálných situací, kdy N -částicový Hamiltonián můžeme napsat jako součet nezávislých Hamiltoniánů. V takovém případě pak i celkovou energii můžeme s dostatečnou přesností napsat jako sumu nezávislých energií, což ve svém důsledku umožní (značně zjednoduší) výpočet partiční funkce. Asi nejtypičtějším případem, kdy celkovou energii můžeme psát ve tvaru součtu nezávislých příspěvků, je řídký plyn. V tomto případě jsou molekuly plynu po většinu doby daleko od sebe, takže jejich vzájemné působení můžeme zanedbat.

3.1 Boltzmannova statistika

Budeme předpokládat, že částice plynu spolu neinteragují a tedy že ke specifikaci celého systému postačí specifikovat stav každé částice, tj. pro soubor N částic zadat soubor kvantových čísel $\{n_1, \dots, n_N\}$ charakterizujících energetický stav částic $1, 2, \dots, N$, a že celkovou energii E_{n_1, n_2, \dots, n_N} můžeme považovat za prostý součet energií jednotlivých částic, ε_{n_i} (značených pro jednoduchost v předcházející kapitole jenom jako ε_i),

$$E_{n_1, n_2, \dots, n_N} = \varepsilon_{n_1} + \dots + \varepsilon_{n_N} . \quad (3.1)$$

Jenom si musíme ještě uvědomit, že každá částice tohoto systému má své vlastní spektrum energií, takže např. ε_{n_1} je jenom jedna z hodnot z celého spektra hodnot energií částice 1.

Podle (2.49) je v tomto případě partiční funkce mnohonásobná suma,

$$Z = \frac{1}{N!} \sum_{\{n_1\}} \dots \sum_{\{n_N\}} e^{-\beta(\varepsilon_{n_1} + \dots + \varepsilon_{n_N})} = \frac{1}{N!} \sum_{\{n_1\}} \dots \sum_{\{n_N\}} \prod_{i=1}^N e^{-\beta\varepsilon_{n_i}}, \quad (3.2)$$

kde v jednotlivých členech sčítáme přes všechny stavy příslušné částice, tj. soubor $\{n_i\}$. Protože jednotlivé členy v součinu jsou vzájemně nezávislé, zredukuje se tento vztah (součet součinu) na součin součtů přes jednotlivé částice, tj.

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\sum_{\{n_1\}} e^{-\beta\varepsilon_{n_1}} \right) \dots \left(\sum_{\{n_N\}} e^{-\beta\varepsilon_{n_i}} \right). \quad (3.3)$$

Cvícení 3.1. Přesvědčte se, že vztah (3.3) opravdu odpovídá sumě součinů v rov. (3.2).

Každá závorka v (3.3) představuje partiční funkci individuální částice,

$$z = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta\varepsilon_{n_i}}, \quad (3.4)$$

a tak pro uvažovaný systém částic vede (3.3) k výsledku

$$Z = \frac{1}{N!} z^N. \quad (3.5)$$

■ V případě, že zkoumaný systém není tvořen částicemi jednoho druhu, ale skládá se z N_1 částic typu 1, N_2 částic typu 2, ..., pak partiční funkce bude dána vztahem

$$Z = \frac{1}{N_1! \dots N_k!} z_1^{N_1} \dots z_k^{N_k}, \quad (3.6)$$

kde $N_1 + N_2 + \dots + N_k = N$.

Otázka nyní zní, zda výše uvedený formální postup je správný.

Předpokládejme, že částice i a j jsou stejného druhu a jejich stavy jsou charakterizovány kvantovými čísly n_i, n_j . Pak tyto částice budou přispívat k partiční sumě (3.3) faktorem

$$\sum_{n_i, n_j} e^{-\beta\varepsilon_{n_i}} e^{-\beta\varepsilon_{n_j}}.$$

Pro $n_i \neq n_j$ budeme mít vždy dva totožné členy,

$$e^{-\beta\varepsilon_{n_i}} e^{-\beta\varepsilon_{n_j}} + e^{-\beta\varepsilon_{n_j}} e^{-\beta\varepsilon_{n_i}} = 2e^{-\beta\varepsilon_{n_i}} e^{-\beta\varepsilon_{n_j}},$$

zatímco pro $n_i = n_j$ budeme mít pouze jeden člen,

$$e^{-\beta\varepsilon_{n_i}} e^{-\beta\varepsilon_{n_i}} .$$

Vzhledem ke kombinatorickému faktoru $1/N!$ budou tedy stavy s $n_i \neq n_j$ započteny do celkové sumy správně (stav $e^{-\beta\varepsilon_{n_i}} e^{-\beta\varepsilon_{n_j}}$ se musí započítat pouze jednou!), ovšem pro $n_i = n_j$ bude příspěvek těchto členů potlačen. Vidíme tedy, že výsledek (3.5), resp. (3.6) je pouze *přibližný* a že faktor $1/N!$ představuje přehnanou korekci („overcorrection“) na identitu částic. Protože chyba vzniká u příspěvků od částic se stejným souborem kvantových čísel, je zřejmé, že výsledků (3.5) a (3.6) lze použít pouze v případě, kdy pravděpodobnost, že částice budou současně na stejných energetických hladinách, je zanedbatelná. A to je právě např. případ řídkého plynu za ne příliš nízkých teplot.

■ Abychom objasnili, proč právě řídký plyn splňuje podmínky pro platnost vztahů (3.5) a (3.6), uvažujme jednu částici o hmotnosti m v krychli o hraně L . Ze základního kurzu kvantové mechaniky víme, že energie této částice v 3-rozměrném případě je dána vztahem (viz Dodatek G, rov. (F.14))

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) . \quad (3.7)$$

Diskrétní spektrum hodnot n_α má za důsledek i diskrétní hodnoty energie $\varepsilon_{n_x n_y n_z}$, což je zejména patrné pro malé hodnoty n_α . Pro velké hodnoty n_α budou relativní změny energie $\varepsilon_{n_x n_y n_z}$ (při jednotkových změnách n_α) již velmi malé, tj. spektrum energií $\varepsilon_{n_x n_y n_z}$ se v oblasti velkých hodnot jeví jako kvazispojité. Uvažujme nyní všechny energetické stavy $\varepsilon_{n_x n_y n_z}$, pro které $\varepsilon_{n_x n_y n_z} \leq \varepsilon$, tj.

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \leq \frac{2mL^2\varepsilon}{h^2} \equiv R^2 . \quad (3.8)$$

Rovnice (3.8) je rovnice koule se středem v počátku a o poloměru R (viz obr. XX, na kterém je ukázán dvojrozměrný případ). Naším úkolem je určit počet stavů mezi ε a $\varepsilon + \Delta\varepsilon$. Za tímto účelem spočítáme nejdříve celkový počet stavů, $G(\varepsilon)$, s energií od nuly do ε , což ovšem není nic jiného než spočítat počet mřížkových bodů v kouli o poloměru R . Protože vzdálenost mezi mřížkovými body je jedna (n_α jsou celá čísla), je $G(\varepsilon)$ rovno objemu koule o poloměru R ,

$$G(\varepsilon) = \frac{4\pi L^3}{3h^3} (2m\varepsilon)^{3/2} , \quad (3.9)$$

a tedy pro počet stavů s energií mezi ε a $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ platí

$$g(\varepsilon)\Delta\varepsilon = G(\varepsilon + \Delta\varepsilon) - G(\varepsilon) = \frac{dG(\varepsilon)}{d\varepsilon} \Delta\varepsilon = 2\pi \left(\frac{2mL^2}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \Delta\varepsilon . \quad (3.10)$$

Uvažujme nyní typický plyn za pokojové teploty, tedy $T = 300$ K, $m = 10^{-22}$ g, $L = 10$ cm a $\varepsilon = \frac{3}{2} k_B T$ (viz ekvipartiční teorém). Vezmeme-li za $\Delta\varepsilon$ slupku o velikosti jednoho procenta ε , tj. $\Delta\varepsilon = 0.01\varepsilon$, pak ze vztahu (3.10) dostaneme hodnotu řádově 10^{28} , což je stále mnohem, mnohem víc než počet částic v jednom molu, 10^{23} versus 10^{23} . Jinými slovy, pro plyn za normální teploty a tlaku je počet kvantových stavů mnohonásobně

větší než počet částic, a je proto nanejvýš pravděpodobné, že každá částice bude v jiném kvantovém stavu a tedy případy, že dvě částice (či více částic) budou ve stejném stavu, lze oprávněně zanedbat.

Nyní je snad zřejmé, proč se vztahům (3.5), resp. (3.6), říká Boltzmannova statistika ideálního plynu. Z jistých (historických) důvodů lze v některých učebnicích nalézt tvrzení, že Boltzmannova statistika je rozdělení pro systém „klasických“ částic. Toto však není pravda! V partiční funkci jedné částice vystupuje energie částice, která se skládá z různých příspěvků, z nichž většina se popisuje kvantově, např. rotace nebo vibrace víceatomových molekul. Boltzmannova statistika je prostě rozložení pro systém částic, pro které platí, že „počet stavů \gg počet částic“. V jiném pojetí výkladu statistické fyziky se Boltzmannova statistika chápe jako rozdělení pro nerozlišitelné částice.

3.2 Boseova-Einsteinova a Fermiho-Diracova statistika

Nyní musíme uvažovat případ, kdy předpoklady, za kterých platí Boltzmannova statistika, neplatí, tj. kdy neplatí nerovnost „počet stavů \gg počet částic“. Jinými slovy, že počet částic na stejné energetické hladině již není zanedbatelný. Tento problém také úzce souvisí s tzv. degenerací energetických hladin, tj. případem, kdy částice s rozdílnou sadou kvantových čísel mají stejnou energii.

Uvažujme tedy případ, že na energetické hladině ϵ_i se může nacházet velké množství částic, které mají stejnou energii, ale liší se dalšími kvantovými čísly. Např. projekcí hybnosti apod. Označme jako g_i počet "podhladin" odpovídajících energii ϵ_i ; veličinu g_i budeme nazývat degenerací. Úloha nyní zní: kolika způsoby můžeme n_i částic rozdělit na g_i podhladin? Tento počet je dán vztahem (B.8),

$$W_i \equiv W_i(n_i, g_i) = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!}. \quad (3.11)$$

■ K tomuto výsledku můžeme dospět také následující úvahou úvahou. Je-li $g_i=1$, je $W_i \equiv W(n_i, 1) = 1$. Bude-li $g_i = 2$, pak $W(n_i, 1) = n_i + 1$. Dále, je-li $g_i = 3$, je

$$W_i(n_i, 3) = W_i(n_i, 2) + W_i(n_i - 1, 2) + \dots + W_i(1, 2) + W_i(0, 2) = \frac{(n_i + 2)!}{n_i!2!}$$

Budeme-li takto pokračovat, dostaneme výsledek (3.11).

Protože g_i je obecně veliké číslo, lze jedničku jak v čitateli, tak i jmenovateli ve vztahu (3.11) zanedbat a pro celkový počet možností rozdělení pro N částic pak dostaneme

$$W_{tot} = \prod_{(i)} \frac{(n_i + g_i)!}{n_i!g_i!}. \quad (3.12)$$

Toto je základní výchozí vztah pro další postup a odvození různých rozdělení (statistik), jejichž konkrétní tvar (a použití) závisí právě na vzájemném poměru velikostí n_i a g_i .

■ Pověsimně si, že za předpokladu $n_i \ll g_i$ můžeme výraz (3.12) upravit následovně:

$$W_{tot} = \prod_{(i)} \frac{\overbrace{(n_i + g_i)(n_i + g_i - 1) \cdots (g_i + 1)}^{n_i \text{ členů}}}{n_i! g_i!} g_i (g_i - 1) \cdots 2 \cdot 1 . \quad (3.13)$$

Vzhledem k předpokladu $n_i \ll g_i$ lze v prvních n_i členech v čitateli faktor n_i zanedbat a tím dostaneme jednoduchý přibližný vztah

$$W_{tot} \approx \prod_{(i)} \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} , \quad (3.14)$$

což ovšem není nic jiného, než výchozí vztah pro odvození nám již známého kanonického rozdělení:

$$n_i = A g_i e^{-\beta \epsilon_i} . \quad (3.15)$$

Jediný rozdíl oproti vztahu (2.4) (kromě $N!$ v čitateli, což je konstanta) je v tom, že se zde vyskytuje faktor g_i , tj. že nyní uvažujeme i možnost degenerace hladin.

Protože nás nyní zajímá případ, kdy neplatí nerovnost $n_i \ll g_i$, musíme při hledání maximálního počtu mikrostavů vyjít přímo z rov. (3.12). Po zlogaritmování a použití Stirlingovy formule dostaneme:

$$\ln W_{tot} = \sum_{(i)} [(n_i + g_i) \ln(n_i + g_i) - n_i \ln n_i - g_i \ln g_i] . \quad (3.16)$$

Použijeme-li nyní (podobně jako při odvození Boltzmannova rozdělení, viz podkapitola 2.2) Lagrangeových multiplikátorů pro započtení vazbových podmínek,

$$\sum n_i = N \quad (3.17)$$

a

$$\sum n_i \epsilon_i = E , \quad (3.18)$$

dostaneme

$$\ln \left(\frac{n_i + g_i}{n_i} \right) + \alpha - \beta \epsilon_i = 0 , \quad (3.19)$$

a tedy pro střední počet částic ve svazku i , jehož degenerace je g_i , vyjde

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{-\alpha + \beta \epsilon_i} - 1} , \quad (3.20)$$

což je Boseovo-Einsteinovo (B-E) rozložení pro bosony (částice s celočíselným spinem), tj. částice, kdy v jednom energetickém stavu může být libovolný počet částic.

Nyní nám zbývá uvažovat případ fermionů, tj. částic podléhajících Fermiho vylučovacímu principu (v systému nemohou být dvě částice ve stejném stavu), tj. na jedné hladině ve svazku může být maximálně jedna částice. Toto je triviální kombinatorická úloha rozmístění n_i nerozlišitelných částic po nejvýše jedné do g_i škatulek, resp. úloha, při které z g_i škatulek vybíráme (neuspořádané) skupiny n_i škatulek, které budou obsahovat právě po jedné z n_i (nerozlišitelných) částic. Pro celkový počet takových n_i -členných kombinací z g_i prvků platí (viz Dodatek B)

$$W_i = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (3.21)$$

a tedy pro celý systém

$$W_{tot} = \prod_{(i)} \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} . \quad (3.22)$$

Použitím známého postupu k nalezení maximálního členu dostáváme výsledek

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{-\alpha + \beta \epsilon_i} + 1} \quad (3.23)$$

známý pod jménem Fermiho-Diracovo (F-D) rozdělení.

K úplnosti nyní schází už jenom interpretovat význam parametrů α a β . Začneme tím, jak B-E a F-D rozložení souvisí se známou Boltzmannovou statistikou. Bude-li jak v rov. (3.20), tak i v rov. (3.23) platit, že $g_i \gg n_i$, pak jmenovatel musí být nutně ohromné číslo. Jedničku můžeme v tom případě zanedbat a dostaneme, že

$$\frac{n_i}{g_i} \rightarrow e^{\alpha - \beta \epsilon_i} , \quad (3.24)$$

což ovšem není nic jiného než Boltzmannova statistika, jak se ostatně dalo očekávat. Parametr β tedy ztotožníme se známým parametrem $\beta = 1/k_B T$.

S parametrem α to už není tak jednoduché. Uvažujme systém fermionů s konstantním počtem N částic. Vyjádříme-li počet fermionů pomocí obsazení hladin, tj.,

$$N = \int_0^{+\infty} \frac{g(\epsilon) d\epsilon}{e^{\alpha} e^{\epsilon/k_B T} + 1} , \quad (3.25)$$

pak z tohoto vztahu plyne, že α musí být nějakou funkcí teploty, aby byla konstantnost integrálu zaručena. Pišme tedy, formálně,

$$e^{-\alpha} = e^{-\mu/k_B T} . \quad (3.26)$$

Už také víme, že parametr α je spojen s počtem částic. Nyní použijeme argumentaci analogickou té, která byla použita pro získání parametru β (jestliže dva izolované termodynamické systémy jsou v kontaktu, pak mezi nimi bude energie proudit do té doby, než

se vyrovnají teploty): Jestliže dva izolované termodynamické systémy budou v kontaktu a mohou si vyměňovat částice, pak k této výměně (proudění) bude docházet tak dlouho, dokud se nevyrovnají chemické potenciály v obou systémech. Veličinu μ v rov. (3.26) tedy ztotožníme s chemickým potenciálem.

Vraťme se ještě k rozdělení pro bosony. V případě bosonů je ve jmenovateli minus jednička. Aby tento výraz měl smysl, musí být exponenciála větší než jedna a tedy pro bosony musí platit

$$\beta(\mu - \epsilon_i) > 0 \quad (3.27)$$

pro všechna i a tedy $\mu < 0$.

SOUHRN

PRO KVANTOVÝ SYSTÉM IDENTICKÝCH ČÁSTIC, JEJICHŽ INTERAKCE JE ZANEDBATELNÁ, TJ. IDEÁLNÍ KVANTOVÝ PLYN, LZE Z HLEDISKA STATISTIK UČINIT TYTO ZÁVĚRY:

- O POUŽITÍ KONKRÉTNÍ STATISTIKY ROZHODUJE POMĚR DOSTUPNÝCH STAVŮ ENERGIE A POČTU ČÁSTIC.
- V PŘÍPADĚ, ŽE POČET DOSTUPNÝCH HLADIN ENERGIE g_i JE SROVNATELNÝ S POČTEM ČÁSTIC, MUSÍME BRÁT V ÚVAHU JEJICH KVANTOVÝ CHARAKTER.
- PRO STŘEDNÍ POČET ČÁSTIC S ENERGIÍ ϵ_i A ŘÍDÍCÍCH SE KVANTOVOU STATISTIKOU PLATÍ, ŽE

$$\frac{\langle n_i \rangle}{g_i} = \frac{1}{e^{-\beta(\mu - \epsilon_i)} \pm 1} \quad (3.28)$$

KDE ZNAMÉNKO PLUS PLATÍ PRO FERMIONY A MINUS PRO BOSONY.

- PRO BOSONY JE $\mu < 0$.
- JE-LI $g_i \ll n_i$, PAK ROZDĚLENÍ PRO KVANTOVÉ ČÁSTICE PŘECHÁZÍ NA BOLTZMANNOVU STATISTIKU,

$$n_i = A g_i e^{-\beta \epsilon_i} . \quad (3.29)$$

- PODMÍNKU $g_i \ll n_i$ SPLŇUJE ŘÍDKÝ PLYN.

Kapitola 4

Aplikace statistických rozdělení

Až doposud byly veškeré úvahy vedeny na obecné rovině a nestarali jsme se o žádné konkrétní systémy. Obecně je jakýkoliv klasický systém s potenciální energií U definován svým Hamiltoniánem (viz poznámka v části 2.2), tj. součtem kinetické energie E_{kin} a potenciální energie U :

$$\mathcal{H}(1, \dots, N) = E_{\text{kin}}(1, \dots, N) + U(1, \dots, N) \quad , \quad (4.1)$$

kde $(1, \dots, N)$ značí závislost na proměnných molekul $1, 2, \dots, N$. Tomu také odpovídá faktorizace celkové partiční funkce,

$$\begin{aligned} Z &= \gamma h^{-3N} \int \exp[-\beta E_{\text{kin}}] d^3\mathbf{p}_1 d^3\mathbf{p}_2 \dots d^3\mathbf{p}_N \int \exp[-\beta U] d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N \\ &= Q_N h^{-3N} \int \exp[-\beta E_{\text{kin}}] d^3\mathbf{p}_1 d^3\mathbf{p}_2 \dots d^3\mathbf{p}_N \quad . \end{aligned} \quad (4.2)$$

kde

$$Q_N = \gamma \int \exp[-\beta U] d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N \quad , \quad (4.3)$$

γ je známý kombinatorický faktor, Q_N konfigurační integrál. Rozhodující veličinou, který obecně určuje chování systému (a složitost výpočtů), je potenciální energie U . V této kapitole uvedeme několik základních (jednoduchých) případů.

4.1 Klasický ideální plyn

Z molekulárního hlediska rozumíme ideálním plynem systémem stejných částic, jejichž vzájemnou interakci lze zanedbat. Tedy $U = 0$ v rov. 4.1) a zbývá pouze E_{kin} . Dále, v důsledku nerozlišitelnosti částic, je $\gamma = 1/N!$. Podle vztahu (3.5) se pak problém určení termodynamických funkcí ideálního plynu redukuje na určení energetického spektra jednotlivých částic (tj. molekul) plynu. Zde si musíme uvědomit, že molekula je složitý útvar složený z dalších částic, jejichž pohyb samozřejmě také přispívá k E_{kin} . Je-li tedy molekula složena řekněme z n_a atomů, pak máme celkem $3n_a$ stupňů volnosti. Z nich 3 připadají na translaci molekuly jako celku, 3 (resp. 2, nebo 0) na její rotaci a zbytek na tzv. vnitřní stupně volnosti (tedy na pohyby atomů či jiných stavebních prvků uvnitř molekuly). Protože přesné řešení Schrödingerovy rovnice tohoto problému není známé, musíme se uchýlit k dalším aproximacím.

ZÁKLADNÍ ZJEDNODUŠENÍ SPOČÍVÁ V PŘEDPOKLADU, ŽE POHYB MOLEKULY JAKO CELKU (JEJÍ TRANSLACE A ROTACE) A POHYBY ODPOVÍDAJÍCÍ VNITŘNÍM STUPŇŮM VOLNOSTI (NAPŘ. VIBRACE) SE VZÁJEMNĚ NEOVLIVŇUJÍ A MŮŽEME JE PROTO STUDOVAT ZCELA ODDĚLENĚ.

Můžeme tedy psát

$$\epsilon = \epsilon_{\text{transl}} + \epsilon_{\text{rot}} + \epsilon_{\text{vib}} + \epsilon_{\text{el}} , \quad (4.4)$$

kde jednotlivé členy značí postupně translační, rotační, vibrační a elektronovou energii jedné molekuly. Jednotlivé příspěvky k celkové energii ϵ molekuly pak závisí na typu molekul. Např. v případě jednoatomových molekul (molekuly inertních plynů) odpadají příspěvky rotační a vibrační.

Výše uvedenému rozkladu energie odpovídá partiční funkce

$$z = \sum e^{-\beta[\epsilon_{\text{transl}} + \epsilon_{\text{rot}} + \epsilon_{\text{vib}} + \epsilon_{\text{el}}]} , \quad (4.5)$$

kde sčítáme přes všechny možné stavy energií. Tento vztah má tedy stejnou strukturu jako rov. (4.2), takže zcela analogicky dostaneme

$$z = \left(\sum e^{-\beta\epsilon_{\text{transl}}} \right) \left(\sum e^{-\beta\epsilon_{\text{rot}}} \right) \left(\sum e^{-\beta\epsilon_{\text{vib}}} \right) \left(\sum e^{-\beta\epsilon_{\text{el}}} \right) = z_{\text{transl}} z_{\text{rot}} z_{\text{vib}} z_{\text{el}} . \quad (4.6)$$

Celková partiční funkce ideálního plynu Z pak v důsledku faktorizace bude mít tvar

$$Z = \frac{1}{N!} z^N \quad (4.7)$$

a pro Helmholtzovu volnou energii F plynu danou podle (2.33) logaritmem partiční funkce Z pak s užitím Stirlingovy formule (C.1) dostáváme

$$\beta F = -\ln \frac{z^N}{N!} = (\ln N! - N \ln z) = N \ln N - N - N \ln z \quad (4.8)$$

a tedy

$$\beta F/N = \ln N - 1 + \beta(f_{\text{transl}} + f_{\text{rot}} + f_{\text{vib}} + f_{\text{el}}) . \quad (4.9)$$

Další aproximace při výpočtu příspěvků f_i pak spočívají v míře použití (kvazi)klasické aproximace. Pro translační část lze téměř vždy použít klasickou mechaniku, někdy ji lze použít i pro rotační část (i když kvantový aspekt rotace může být důležitý), ale asi těžko ji použijeme pro vibrační a již nikdy ne pro elektronovou část. Z tohoto důvodu se v následující části budeme také zabývat pouze prvními třemi příspěvky.

4.1.1 Translační partiční funkce

Všechny tři stupně volnosti charakterizující translaci molekuly jsou vzájemně nezávislé, a tak příspěvek translace k partiční funkci se rozpadá na součin ekvivalentních příspěvků. Je-li molekula uzavřena v nádobě tvaru kvádru o hranách délky L_α , můžeme podle (F.14) pro energii ϵ_{n_α} související s pohybem ve směru osy x_α ($\alpha = 1, 2, 3$) psát

$$\epsilon_{n_\alpha} = \frac{h^2}{8mL_\alpha^2} \cdot n_\alpha^2 \quad (n_\alpha = 1, 2, \dots), \quad (4.10)$$

kde m je hmotnost molekuly. Odpovídající příspěvek k partiční funkci je

$$z_{\text{transl}, \alpha} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta h^2 n^2 / 8mL_\alpha^2} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n_\alpha^2 / n_{\text{max}}^2} , \quad (4.11)$$

kde jsme zavedli označení

$$n_{\text{max}} = L_\alpha \sqrt{8mk_B T / h} . \quad (4.12)$$

Významné příspěvky k $z_{\text{transl}, \alpha}$ dostaneme v případě, kdy zlomek v argumentu exponenciály je menší než jedna nebo kolem jedné, tj. pro $n_\alpha \approx n_{\text{max}}$. Pro $n_\alpha \gg n_{\text{max}}$ jdou jednotlivé členy velmi rychle k nule a můžeme je zanedbat.

Cvičení 4.1. Přesvědčte se, že pro molekulu v objemu 1 cm^3 za teploty 300 K je n_{max} řádově 10^9 .

Pro další postup je podstatné, jak se mění energie, jdeme-li od jedné hladiny ke druhé, tj. jak významné je kvantování energie. Relativní změnu (pokles) v příspěvku k $z_{\text{transl}, \alpha}$ při změně n_α o jedničku lze přibližně odhadnout ze vztahu

$$-\frac{1}{e^{-n_\alpha^2 / n_{\text{max}}^2}} \cdot \frac{d}{dn_\alpha} e^{-n_\alpha^2 / n_{\text{max}}^2} = 2n_\alpha / n_{\text{max}}^2 . \quad (4.13)$$

Pro malá n_α je podle (4.13) relativní změna příspěvků k z v podstatě nulová, což odpovídá tomu, že jednotlivé členy jsou prakticky rovny jedné. Pro n_α řádově přibližně rovno n_{\max} je poměrný pokles řádu $1/n_{\max}$, což je ovšem taky ještě velmi malé číslo (viz hodnota n_{\max}). Relativní rozdíly mezi jednotlivými členy začnou být významné až pro $n_\alpha \gg n_{\max}$, ale v tomto případě jsou již vlastní členy v podstatě nulové. Chování jednotlivých členů v (4.11) lze shrnout takto:

PRO CELOU OBLAST HODNOT KVANTOVÝCH ČÍSEL n_α SE HODNOTY ČLENŮ V $z_{\text{transl},\alpha}$ MĚNÍ S NARŮSTAJÍCÍM n_α VELMI POMALU, A PROTO LZE SUMACI NAHRADIT INTEGRACÍ.

Z fyzikálního hlediska lze tedy energetické spektrum translačního pohybu považovat za kvazispojité. Tedy

$$z_{\text{transl},\alpha} = \int_1^\infty e^{-(n_\alpha/n_{\max})^2} dn_\alpha \approx n_{\max} \int_0^\infty e^{-x^2} dx = L_\alpha \sqrt{2\pi m k_B T} / h . \quad (4.14)$$

Celková translační partiční funkce z_{transl} je dána součinem tří těchto příspěvků $z_{\text{transl},\alpha}$, kde $\alpha = 1, 2, 3$, takže

$$z_{\text{transl}} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V = \Lambda^{-3} V , \quad (4.15)$$

kde $V = L_x L_y L_z$ je celkový objem krabice a

$$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2} , \quad (4.16)$$

je tzv. de Broglieova vlnová délka.

■ Nahrazení sumace v (4.11) integrací odpovídá zanedbání kvantového charakteru translace a jeho nahrazení klasickou limitou. Oprávněnost tohoto kroku je zajištěna ohromnou hodnotou veličiny n_{\max} , což odpovídá (1) vysoké teplotě, (2) velké hmotnosti a nebo (3) velikému objemu. Z jiného pohledu, toto jsou přesně podmínky, kdy de Broglieova vlnová délka Λ je mnohem menší než charakteristické mezimolekulární vzdálenosti. Ostatně mezi Λ a n_{\max} existuje velmi úzký vztah: $n_{\max} \Lambda = (2L_\alpha) / \sqrt{\pi}$.

Známe-li z_{transl} , můžeme nyní určit příspěvek translace k Helmholtzově volné energii:

$$\beta f_{\text{transl}} = \ln(\Lambda^3 / V) . \quad (4.17)$$

Toto je také jediný příspěvek, který závisí na objemu systému; ostatně ono si lze těžko představit, že by rotace volné molekuly či její vibrace závisely na velikosti krabice, ve které se molekula nachází. Po dosazení do (4.9) pak pro celkovou Helmholtzovu volnou energii plynu F_{transl} dostaneme výsledek

$$\beta F_{\text{transl}} / N = \ln(\rho \Lambda^3) - 1 , \quad (4.18)$$

kde $\rho = N/V$ je číselná hustota plynu.

Ze standardního termodynamického vztahu pro tlak $P = -(\partial F/\partial V)_{T,N}$ po zderivování (4.18) dostaneme

$$\beta P/\rho = 1 \quad , \quad (4.19)$$

resp.

$$PV = Nk_B T \quad , \quad (4.20)$$

což není nic jiného než stavová rovnice ideálního plynu, jak jsme ostatně mohli očekávat. Podobně můžeme z (4.18) s užitím termodynamických relací (viz Příloha A) určit příspěvky translace k dalším termodynamickým funkcím:

$$\begin{aligned} E_{\text{transl}}/N &= \frac{3}{2}k_B T \quad , \\ S_{\text{transl}}/Nk_B &= -\ln \rho + \frac{5}{2} - \ln \Lambda^3 \quad , \\ \beta G_{\text{transl}}/N &= \beta \mu = \ln \rho + \ln \Lambda^3 \quad , \end{aligned} \quad (4.21)$$

a rovněž určit i tepelné kapacity,

$$C_{V,\text{transl}} = \frac{3}{2}Nk_B \quad C_{P,\text{transl}} = \frac{5}{2}Nk_B \quad . \quad (4.22)$$

V případě plynu tvořeného víceatomovými molekulami je z_{transl} jenom jedním z příspěvků k celkové partiční funkci. Ovšem v případě jednoatomových molekul, kdy nemáme ani rotace ani vibrace, představuje z_{transl} kompletní popis a můžeme se zajímat i o jiné vlastnosti než jen o stavovou rovnici.

■ Jako příklad uvedeme rovnici adiabaty. Uvažujme isoentropickou expanzi (tj. proces s $\Delta S = 0$) plynu ze stavu (V_1, T_1) do stavu (V_2, T_2) . Z výše uvedeného vztahu pro entropii dostaneme

$$\ln V_1 + \frac{3}{2} \ln T_1 = \ln V_2 + \frac{3}{2} \ln T_2 \quad , \quad (4.23)$$

z čehož plyne, že $VT^{3/2} = \text{const}$. Jestliže zkombinujeme tento výsledek se stavovou rovnicí (4.19) dostaneme známou rovnici adiabaty:

$$PV^{5/3} = \text{const} \quad (4.24)$$

4.1.2 Rotační partiční funkce

Nahlížíme-li na molekulu jako na prostorové těleso, tak k její celkové energii musí přispívat i rotace. Protože zde se již neobejdeme bez výsledků kvantové mechaniky, omezíme naše úvahy pouze na nejjednodušší případ – dvouatomové molekuly.

V případě dvouatomových molekul dává kvantová mechanika pro energii nesymetrického setrvačnicku (tj. soustavy složené ze dvou hmotných bodů s konstantní vzdáleností d a konajících otáčivý pohyb kolem těžiště) výsledek (viz Dodatek G)

$$\epsilon_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi I} l(l+1), \quad (4.25)$$

kde I je moment setrvačnosti a l je kvantové číslo, $l \geq 0$. Stupeň degenerace kvantových hladin je $g_{\text{rot}} = 2l + 1$. Rotační partiční funkce je pak dána sumou

$$\begin{aligned} z_{\text{rot}} &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left[-\frac{\beta l(l+1)h^2}{8\pi^2 I}\right] \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left[-\frac{l(l+1)\theta_{\text{rot}}}{T}\right], \end{aligned} \quad (4.26)$$

kde $\theta_{\text{rot}} = h^2/8\pi^2 k_B I$ je tzv. rotační teplota. Tato teplota je pro běžné látky velmi malá.

Cvičení 4.2. Přesvědčte se, že pro molekulu oxidu uhelnatého CO je přibližně $\theta_{\text{rot}} < 0.1\text{K}$.

Protože za běžných teplot je $\theta_{\text{rot}} \ll T$, lze proto použít obvyklé argumentace o možnosti záměny sumace za integraci, což vede k výsledku

$$z_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} = \frac{T}{\sigma \theta_{\text{rot}}}, \quad (4.27)$$

kde faktor σ vzniká v důsledku symetrie molekuly; pro homonukleární molekulu je $\sigma = 2$, pro heteronukleární $\sigma = 1$. Nyní zbývá už jenom použít tohoto výsledku v obecných výrazech pro termodynamické funkce a dostaneme následující příspěvky od rotačního stupně volnosti:

$$\beta F_{\text{rot}}/N = \beta G_{\text{rot}}/N = -\ln\left(\frac{T}{\sigma \theta_{\text{rot}}}\right) \quad (4.28)$$

$$\beta U_{\text{rot}}/N = 1 \quad (4.29)$$

$$S_{\text{rot}}/N k_B = 1 + \ln\left(\frac{T}{\sigma \theta_{\text{rot}}}\right) \quad (4.30)$$

$$C_{V,\text{rot}}/N k_B = C_{V,\text{rot}}/N k_B = 1 \quad (4.31)$$

Cvičení 4.3. Je-li rotační partiční funkce dána vztahem (4.27), přesvědčte se, že výše uvedené výrazy pro termodynamické funkce jsou správně.

4.1.3 Vibrační partiční funkce

Podobně jako v případě rotací, omezíme naše úvahy pouze na dvouatomové molekuly. V tomto případě existuje jediná vazba mezi atomy a soustava má pouze jeden vibrační stupeň volnosti.

Není-li teplota soustavy příliš vysoká, lze kmitavý pohyb ve vazbě dvouatomové molekuly považovat za harmonické vibrace. Pro takový lineární harmonický oscilátor dává kvantová mechanika (viz. rov. (F.18)) výsledek

$$\epsilon_{\text{vib},i} = \left(\frac{1}{2} + n_i\right) h\nu ; \quad n = 0, 1, \dots , \quad (4.32)$$

kde n_i je kvantové číslo a ν je frekvence charakterizující danou molekulu. Odčítáme-li energii od nejnižšího stavu, tj. $\epsilon_{\text{vib},0} = \frac{h\nu}{2}$, po dosazení (4.32) do (4.5) dostaneme pro vibrační část partiční funkce

$$z_{\text{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-\beta n h\nu] = (1 + \exp[-\beta h\nu] + \dots) , \quad (4.33)$$

což není ovšem nic jiného než součet nekonečné geometrické řady s kvocientem $\exp[-\beta h\nu]$:

$$z_{\text{vib}} = \frac{1}{1 - \exp[-x]} \quad (4.34)$$

kde

$$x = \beta h\nu . \quad (4.35)$$

A nakonec, obvyklým způsobem po dosazení této partiční funkce do známých vztahů, dostaneme vibrační příspěvky k termodynamickým funkcím:

$$\beta F_{\text{vib}}/N = \beta G_{\text{vib}}/N = \ln[1 - e^{-x}] \quad (4.36)$$

$$\beta U_{\text{vib}}/N = \beta H_{\text{vib}}/N = \frac{x}{e^x - 1} \quad (4.37)$$

$$S_{\text{vib}}/Nk_B = \frac{x}{e^x - 1} - \ln[1 - e^{-x}] \quad (4.38)$$

$$C_{V,\text{vib}}/Nk_B = C_{p,\text{vib}} = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (4.39)$$

Cvičení 4.4. Je-li vibrační partiční funkce dána vztahem (4.34), přesvědčte se, že výše uvedené výrazy pro termodynamické funkce jsou správné.

SOUHRN

- V IDEÁLNÍM PLYNU JSOU PŘÍSPĚVKY OD VNITŘNÍCH STUPŇŮ VOLNOSTI K TERMODYNAMICKÝM FUNKCÍM NEZÁVISLÉ NA CHOVÁNÍ MOLEKULY JAKO CELKU (TJ. JEJÍ TRANSLACI A ROTACI).

- PŘÍSPĚVKY OD VNITŘNÍCH STUPŇŮ VOLNOSTI K TERMODYNAMICKÝM FUNKCÍM JSOU DÁNY VLASTNOSTMI IZOLOVANÉ ČÁSTICE.
- TRANSLAČNÍ POHYB LZE VŽDY POPSAT KLASICKOU MECHANIKOU.
- ROTACI MOLEKULY A JEJÍ VIBRACI MUSÍME POPISOVAT KVANTOVOU MECHANIKOU.

Úlohy k řešení

Cvičení 4.5. Vypočtete de Brogliovu vlnovou délku pro atom argonu při teplotě 290 K a porovnejte ji se střední meziatomovou vzdáleností při tlaku 1 bar.

Cvičení 4.6. Ukažte se, že k výsledku (4.15) pro z_{transl} se také dostaneme, jestliže hned od začátku použijeme klasického popisu, tj.

$$\varepsilon_{\alpha} = \frac{p_{\alpha}^2}{2m},$$

a při integraci správně započítáme počet stavů v elementu $dx_{\alpha}dp_{\alpha}$ objemu fázového prostoru, viz rov. (2.38).

Cvičení 4.7. Vypočtete translační partiční funkci molekul dusíku při teplotě 300K v objemu 30 litrů. Molární hmotnost dusíku je 28.01 g/mol.

Cvičení 4.8. Vypočtete molární translační entropii plynného zinku a chlorovodíku při teplotě 290 K a tlaku 1 baru. Molární hmotnosti jsou, respektive, 65.37 a 36.46 g/mol.

Cvičení 4.9. Vypočítejte moment setrvačnosti molekuly dusíku a pak spočítejte jeho rotační teplotu. Délka vazby N–N je 1.13 Å a molekulová hmotnost dusíku je 28.01 g/mol.

Cvičení 4.10. Použijte výsledku z předcházejícího příkladu a vyčíslete rotační partiční funkci dusíku a pak příspěvky rotace k termodynamickým funkcím.

Cvičení 4.11. Určete moment setrvačnosti lineární molekuly OCS, jestliže molekulové hmotnosti jsou 12.0 (C), 16.0 (O), 32.1 (S) g/mol a délky vazeb jsou 1.16 Å pro C–O a 1.56 Å pro C–S.

Cvičení 4.12. Pro lineární molekulu N₂O je $\theta_{\text{rot}} = 0.602$ K. Zjistěte její moment setrvačnosti, je-li $M_w = 44.01$ g/mol a poté vypočtete její translační a rotační entropie při teplotě 295.0 K a tlaku 1 bar.

Cvičení 4.13. Plyny CO a N₂ mají přibližně stejnou molekulovou hmotnost a momenty setrvačnosti. Porovnejte jejich translační a rotační entropie při téže teplotě a tlaku.

Cvičení 4.14. Vysvětlete, proč v případě lineárních víceatomových molekul máme $3n - 5$ vibračních stupňů volnosti a v případě obecných molekul pak $3n - 6$ vibračních stupňů volnosti, kde n je celkový počet atomů v molekule.

Cvičení 4.15. Ukažte, že v limitě vysokých teplot příspěvky vibračních stupňů volnosti k vnitřní energii (a tedy i k tepelné kapacitě) přecházejí na výsledek daný ekvipartičním teorémem.

Cvičení 4.16. Vysvětlete, proč rotační i vibrační příspěvky k termodynamickým funkcím, které se liší pouze o člen PV , jsou totožné.

4.2 Ideální krystal

Předcházející případ ideálního plynu odpovídá limitnímu případu kdy potenciální energie částic $U \rightarrow 0$. Nyní budeme uvažovat jiný limitní případ, kdy se $U(1, 2, \dots, N)$ rozpadá na jednočásticové příspěvky. Na rozdíl od tekutin, jejichž molekuly se mohou v důsledku relativně nízké hustoty pohybovat v celém objemu systému, vysoká hustota pevných látek způsobuje, že její molekuly jsou ‘chyceny’ v malé omezené části prostoru. Tato ‘klec’ je vytvořena silným potenciálovým polem sousedních částic. Z rozptylových experimentů se dozvídáme, že se částice většinu času vyskytují v blízkosti jistých rovnovážných poloh, které vytvářejí více či méně pravidelnou strukturu. Abstrakcí těchto poznatků se dostaneme k pojmu ideální krystal, což je systém pravidelně uspořádaných bodů, které jsou obsazeny právě jednou částicí. Tato představa je přitom tím pravdivější, čím nižší je teplota.

Jediný pohyb, který v tomto modelu částice (atomy) konají, jsou vibrace kolem uzlových bodů (pozor! Zde se jedná o vibrace molekuly jako celku a nikoliv pouze o vibrace intramolekulární, uvažované v předcházející kapitole o ideálním plynu). Celková energie takového krystalu se tedy skládá ze dvou částí: (1) z energie, kdy všechny atomy jsou ve svých rovnovážných polohách (energie mřížky U_0) a (2) vibrační energie. Dále také $\gamma = 1$ a konfigurační partiční funkci ideálního krystalu můžeme tedy zapsat ve tvaru

$$Q = e^{-\beta U_0} \sum_{\{N\}} e^{-\beta U_{\text{vib}}(1,2,\dots,N)} , \quad (4.40)$$

kde se sčítá přes všechny možné soubory $\{N\}$ vibrací N molekul. Abychom mohli tuto druhou část nějakým způsobem vyjádřit, zavedeme si tři zjednodušující předpoklady definující tzv. Einsteinův model:

1. vibrace jednotlivých atomů jsou nezávislé
2. vibrace jsou izotropní
3. vibrace jsou harmonické

Z předpokladu 1 plyne, že

$$U(1, 2, \dots, N) = u(1) + u(2) + \dots + u(N) \quad (4.41)$$

kde $u(i)$ je energie molekuly v i -tém uzlu. Obecně máme $3N - 6$ vibračních stupňů volnosti, ale protože N je ohromné číslo, lze psát $3N - 6 \doteq 3N$ a tedy každá molekula přispívá třemi stupni volnosti. A dále, protože vibrace jsou izotropní (předpoklad 2), všechny tři stupně jsou ekvivalentní. Dáme-li toto vše dohromady dostaneme, že konfigurační funkci (4.40) můžeme zapsat ve tvaru

$$Q = e^{-\beta U_0} z_{\text{vib}}^{3N}, \quad (4.42)$$

kde q_{vib} je konfigurační partiční funkce jednorozměrného harmonického oscilátoru,

$$z_{\text{vib}} = \sum e^{-\beta u_{\text{harm.osc.}}} \quad (4.43)$$

Po dosazení explicitního vyjádření energie harmonického oscilátoru do této rovnice, sečtení řady a dosazení výsledku do (4.42) dostaneme partiční funkci a odtud pak libovolné termodynamické funkce krystalu.

■ Nyní bychom mohli už postupovat stejně, jako v kapitole o vibračních příspěvcích u ideálního plynu. Je však poučné začít vypočtem (4.43) s užitím klasické mechaniky.

Klasická mechanika dává pro energii klasického oscilátoru výsledek

$$u_{\text{harm.osc.}} = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \quad (4.44)$$

kde m je hmotnost molekuly a ω její frekvence oscilací. Pro q_{vib} tedy dostaneme

$$z_{\text{vib}} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} \beta m \omega^2 x^2} dx = \left(\frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.45)$$

Příspěvek vibrací k Helmholtzově volné energii tedy je

$$\beta F_{\text{vib}}/N = \frac{3}{2} \ln[\pi \beta m \omega^2], \quad (4.46)$$

ze kterého nejdříve vypočteme vnitřní energii ze vztahu (A.7) a poté tepelnou kapacitu při konstantním objemu:

$$C_V = 3Nk_B \quad (4.47)$$

Toto je výsledek (známý pod názvem Dulongův-Petitův zákon), který bychom dostali okamžitě za použití ekvipartičního teorému. To znamená, že se shoduje s experimentálními daty pouze za vysokých teplot a říká nám tedy, že za těchto podmínek konverguje klasická mechanika ke správnému výsledku. Při nižších teplotách ji však nelze použít.

Správný postup za použití kvantové mechaniky je stejný jako při výpočtu vibračního příspěvku dle rov. (4.33) a vede k výsledku

$$z_{\text{vib}} = \left(\frac{e^{-\Theta_E/(2T)}}{1 - e^{-\Theta_E/T}} \right)^3, \quad (4.48)$$

kde $\Theta_E = h\nu/k_B$ je tzv. Einsteinova charakteristická teplota a ν je frekvence oscilátoru. Po výjádření celkové partiční funkce můžeme nyní určit termodynamické vlastnosti Einsteinova krystalu. Asi nejzajímavější takovou vlastností je tepelná kapacita C_V , která sehrála důležitou úlohu jak ve vývoji statistické fyziky, tak i při podpoře kvantové teorie. Za použití standardních termodynamických vztahů pro C_V dostaneme tento výsledek:

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{-\Theta_E/(2T)}}{(1 - e^{-\Theta_E/T})^2}. \quad (4.49)$$

Snadno se přesvědčíme, že pro $T \gg \Theta_E$ konverguje tento výsledek ke klasické Dulongově-Petitově hodnotě. A naopak, pro $T \ll \Theta_E$ je

$$C_V \rightarrow 3Nk_B(\Theta_E/T)^2 e^{\Theta_E/T} \quad (4.50)$$

Odtud plyne, že pro $T \rightarrow 0$ také $C_V \rightarrow 0$, což numericky souhlasí s experimentem.

Cvičení 4.17. Dokažte správnost výsledků (4.49) a (4.50).

I když výsledek (4.49) dává správnou limitu pro $T \rightarrow 0$, rychlost, jak C_V jde k nule, je kvalitativně špatná. Z experimentu je totiž známo, že pro nízké teploty ubývá tepelná kapacita s třetí mocninou teploty, tj.

$$C_V \approx T^3 \quad \text{pro } T \rightarrow 0$$

■ Tento problém teoreticky vyřešil tzv. Debyeův model, který již neuvažuje vibrace jednotlivých molekul za nezávislé, ale na molekuly nahlíží jako na soustavu spřažených oscilátorů. Výpočetní detaily Debyeova modelu jdou již za rámec tohoto Úvodu, a proto odkazujeme čtenáře např. na monografii [2], str.63-67.

SOUHRN

- NEJEDNODUŠŠÍM MODELEM KRYSTALU JE TZV. EINSTEINŮV MODEL, VE KTERÉM VIBRACE JEDNOTLIVÝCH MOLEKUL JSOU NA SOBĚ VZÁJEMNĚ NEZÁVISLÉ.
- PŘI POPISU VIBRACÍ MOLEKUL KLASICKOU MECHANIKOU DOSTANEME PRO TEPELNOU KAPACITU POUZE SPRÁVNOU VYSOKOTEPLTNÍ LIMITU.
- KVANTOVÝ POPIS DÁVÁ SPRÁVNĚ LIMITNÍ VÝSLEDKY JAK ZA VYSOKÝCH, TAK I NÍZKÝCH TEPLOT, NIKOLIV ALE SPRÁVNOU TEPLTNÍ ZÁVISLOST C_V PRO TEPLoty JDOUCÍ K NULE.
- PŘESNĚJŠÍ VÝSLEDKY PRO TEPELNOU KAPACITU DOSTANEME Z TZV. DEBYEOVA MODELU, VE KTERÉM JIŽ NEUVAŽUJEME VIBRACE JEDNOTLIVÝCH MOLEKUL ZA NEZÁVISLÉ, ALE NA MOLEKULY NAHLÍŽÍME JAKO NA SOUSTAVU SPŘAŽENÝCH OSCILÁTORŮ.

Úlohy k řešení

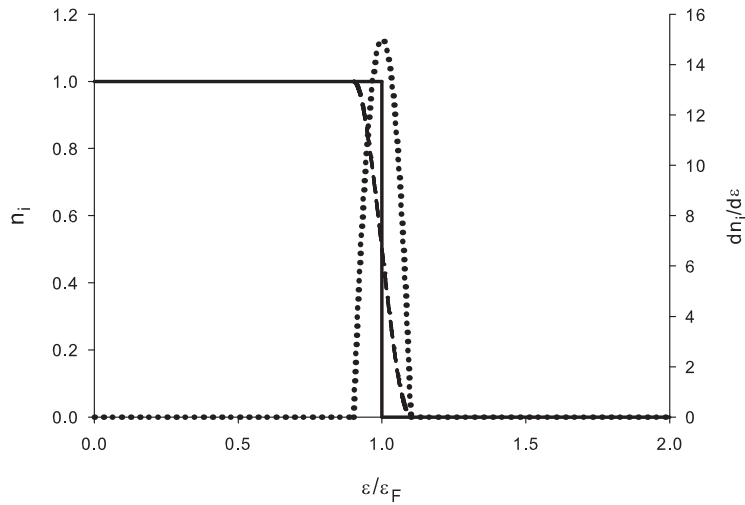
Cvičení 4.18. Ze vztahu (4.49) vyjádřete explicitně závislost tepelné kapacity C_V na teplotě pro $T \rightarrow 0$.

4.3 Elektronový plyn

Již od začátku minulého století je známo, že v kovech nejsou v uzlových bodech mřížky neutrální atomy (molekuly), ale ionty, zatímco volné elektrony vytvářejí ‘elektronový plyn’. K tepelné kapacitě kovů by tedy měly přispívat jak vibrace iontů, tak i tento plyn. Budeme-li na chvíli předpokládat, že za vysokých teplot bude i elektronový plyn podléhat Boltzmannově statistice, pak by podle ekvipartičního teorému elektronový plyn přispíval hodnotou $3/2Nk_B$ a celková tepelná kapacita by tedy měla být $(3 + 3/2)Nk_B = 9/2Nk_B$. Tento výsledek je však v rozporu s experimentem, který ukazuje, že i pro kovy je C_V za běžných teplot dáno pouze kmity iontů v uzlech mříže. Otázka zní, proč?

Abychom mohli použít Boltzmannovu statistiku, musí být $\exp[\beta\mu] \ll 1$. Budeme-li pro orientační odhad uvažovat ideální jednoatomový plyn, pak ze vztahu (4.21) dostaneme (pro $N \approx N_A$), že

$$e^{\beta\mu} = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \frac{N}{V} \approx 10^6 . \quad (4.51)$$



Obrázek 4.1: Fermiho rozdělení při $T = 0$ (plná čára) a při normální teplotě (čárkovaná čára) a jeho derivace (tečkovaná čára)

Je tedy $\exp[\beta\mu] \gg 1$ a musíme použít Fermiho-Diracovo rozdělení.

Cvičení 4.19. Uvažujte typický kov a dokažte správnost odhadu (4.51). *Řešení.* Měď má hustotu cca $w = 10\text{g/cm}^3$. Pro hmotnost jedné molekuly, je-li v objemu V celkem N molekul, tedy dostáváme $m = wV/N$.

Podívejme se nyní, co se bude dít s elektronovým plynem, budeme-li snižovat teplotu, $T \rightarrow 0$. Z analýzy vztahu (3.23) dostaneme, že musí platit $\mu > 0$, neboť jinak by obsazenost hladin byla nulová pro všechny energie. Je také vidět, že za této podmínky bude pro $T \rightarrow 0$ $n_i/g_i = 0$ pro $\epsilon > \mu$ a $n_i/g_i = 1$ pro $\epsilon < \mu$, viz. obr. 4.1. Za teploty $T = 0$ obsadí elektrony nejnižší hladiny, vzhledem k Fermiho vylučovacímu principu vždy po dvou (každá s různým spinem) na jedné hladině. Energie ϵ pro kterou $\epsilon = \mu$ se ve fyzice kovů nazývá Fermiho mez, $\mu = \epsilon_F$. Její hodnotu určíme z podmínky konečného počtu elektronů, N :

$$N = 2 \int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) d\epsilon, \quad (4.52)$$

kde $g(\epsilon)$ je hustota stavů a faktor 2 udává, že na jedné hladině jsou dvě částice. Pro volné částice v objemu V je počet energetických buněk ve fázovém prostoru v intervalu hybností $(p, p + dp)$ roven $(4\pi V/h^3)p^2 dp$ a tedy

$$g(\epsilon) d\epsilon = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon. \quad (4.53)$$

Dosadíme-li tento výsledek do rov. (4.52), pak po integraci dostaneme, že

$$N = \frac{8\pi V}{3h^3} (2m\epsilon_F)^{3/2}, \quad (4.54)$$

a odtud

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} . \quad (4.55)$$

Fermiho mez tedy závisí pouze na hustotě elektronů. Lze ukázat, že pro typické kovy za normálních podmínek platí

$$\epsilon_F/k_B \approx 10^5 \text{K} . \quad (4.56)$$

Fermiho energie je tedy o dva či tři řády větší než termální energie $k_B T$ při pokojové teplotě (cca 300 K), a tedy rozložení energií elektronového plynu se bude jenom minimálně lišit od rozložení při $T = 0$, viz. obr. 4.1.

Abychom mohli určit příspěvek elektronového plynu k tepelné kapacitě kovu, musíme nyní zjistit, jak se změní energetické spektrum plynu, budeme-li kov zahřívat (dodávat energii). Přesný výpočet je poněkud náročný a zdlouhavý, kvalitativní závislost na teplotě lze však relativně snadno odhadnout. Z výše uvedených výsledků plyne, že při dodání tepelné energie $\approx k_B T$ se budou excitovat pouze elektrony u Fermiho meze a rozložení energie bude mít tvar zobrazený na obr. 4.1. Derivace tohoto rozložení bude tedy mít charakter δ -funkce a této vlastnosti využijeme při výpočtu střední energie za konečné teploty:

$$\langle E \rangle = 2 \int_0^{+\infty} \epsilon g(\epsilon) n_{\text{FD}}(\epsilon) d\epsilon , \quad (4.57)$$

kde $n_{\text{FD}}(\epsilon)$ značí Fermi-Diracovo rozložení (3.23). Zavedeme-li funkci

$$\Phi(\epsilon) = \int_0^\epsilon 2xg(x) dx , \quad (4.58)$$

pak po integraci per partes v (4.57) dostaneme

$$\langle E \rangle = - \int_0^{+\infty} \Phi(\epsilon) \frac{dn_{\text{FD}}}{d\epsilon} d\epsilon . \quad (4.59)$$

Nyní můžeme využít toho, že derivace Fermiho rozložení je nenulová pouze v malém okolí energie ϵ_{FD} a tedy že funkce Φ přispívá k integrálu svými hodnotami pouze v tomto okolí ϵ_F . Můžeme proto tuto funkci rozvést v řadu a dostaneme

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{j!} \left[\frac{d^j \Phi}{d\epsilon^j} \right]_{\epsilon=\epsilon_F} \int_0^{+\infty} \frac{dn_{\text{FD}}}{d\epsilon} (\epsilon - \epsilon_F)^j d\epsilon \\ &= \text{const}_1 + \text{const}_2 T^2 + \dots \end{aligned} \quad (4.60)$$

Cvičení 4.20. Použijte transformace $x = \beta(\epsilon - \epsilon_F)$ a toho, že funkce $n_{\text{FD}}(x)/dx$ je sudá,

a dokažte správnost tohoto výsledku.

Za nízkých teplot bude tedy tepelná kapacita elektronového plynu úměrná teplotě, tj.

$$C_V \propto T , \quad (4.61)$$

což také odpovídá experimentálním pozorováním.

■ Při zkoumání vlastností elektronového plynu jsme až doposud zanedbávali interakce elektronů s elektrony a také elektronů s atomy v uzlech mřížky. Pokud se týká této poslední interakce, jde o interakci elektronů s fonony (kvanty kmitů mřížky), která je zodpovědná za vznik supravodivosti.

SOUHRN

- CHARAKTERISTIKOU, KTERÁ URČUJE CHOVÁNÍ ELEKTRONOVÉHO PLYNU, JE TZV. FERMIHO TEPLOTA.
- ZA NORMÁLNÍCH TEPLOT LZE ELEKTRONOVÝ PLYN POVAŽOVAT ZA ÚPLNĚ DEGENEROVANÝ.
- ČÍM VĚTŠÍ JE HUSTOTA ELEKTRONOVÉHO PLYNU, TÍM VÍCE SE JEHO CHOVÁNÍ BLÍŽÍ K IDEÁLNÍMU.

Úlohy k řešení

Cvičení 4.21. Za pomoci vztahu $\epsilon = p^2/2m$ dokažte správnost výsledku (4.53).

Cvičení 4.22. Uvažujte sodík a měď za teploty $T = 300\text{K}$ a dokažte správnost odhadu (4.56).

Cvičení 4.23. Použití konkrétní statistiky závisí na hustotě částic. Jaký je rozdíl mezi reálným (řidkým) plynem a elektronovým plynem?

4.4 Reálný plyn

V podkapitole 4.1 jsme si zavedli ideální plyn jako systém, ve kterém nepůsobí (či lze zanedbat) mezimolekulární interakce. Protože interakce mezi reálnými molekulami ubývají velmi rychle k nule s rostoucí mezimolekulární vzdáleností (viz. níže), můžeme ideální plyn ekvivalentně definovat jako nekonečně zředěný plyn. Reálné plyny mají sice konečnou hustotu, ale za normálních podmínek (tj. za tlaku 1 baru a teploty 25 °C) je jejich hustota velmi malá.

Cvičení 4.24. Ukažte, že za normálních podmínek má methan hustotu 0,676 kg/m³.

Z matematického (resp. makroskopického) hlediska můžeme proto ideální plyn považovat za nulté přiblížení reálného plynu, jehož stavovou rovnici lze pak psát ve tvaru rozvoje v mocninách malého parametru, viriální rozvoj v hustotě částic plynu ρ má tvar:

$$\frac{PV}{Nk_B T} = 1 + B_2(T)\rho + B_3(T)\rho^2 + \dots \quad (4.62)$$

Tomuto vztahu se říká viriální rozvoj stavové rovnice a funkce B_i , se nazývají viriální koeficienty. Tento popis chování reálného plynu je znám už od konce 19. století a viriální koeficienty byly (a stále jsou) předmětem intenzivního experimentálního zájmu.

Protože odchylky od ideálního chování plynu jsou způsobeny vzájemnou mezimolekulární interakcí, musíme nyní ve výchozím vztahu (4.1) uvažovat i člen U_{pot} .

■ Mezimolekulární interakce.

Působí-li mezi částicemi systému interakce, pak celkovou vnitřní energii můžeme obecně zapsat ve tvaru

$$U = \sum_{i < j} u_{ij} + \sum_{i < j < k} u_{ijk} + \dots \quad (4.63)$$

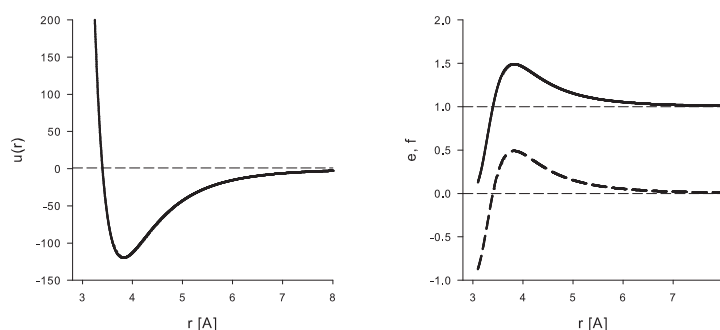
kde první člen představuje příspěvek od všech dvojic systému, druhý člen od všech trojic bez párových příspěvků atd. Jak z důvodů jednoduchosti, tak i z důvodu, že naše současné znalosti o vícečásticových interakcích jsou mizivé, používá se téměř výlučně aproximace tzv. párové aditivity, tj., celková interakční energie se předpokládá ve tvaru

$$U = \sum_{i < j} u_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad (4.64)$$

kde u je mezimolekulární interakční potenciál mezi částicemi i a j ve vzdálenosti $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$.

Jakékoliv neutrální částice (atomy, molekuly) se musí na velkých vzdálenostech přitahovat (jinak by se vše rozpadlo) a naopak na malých vzdálenostech odpuzovat (jinak by došlo ke kolapsu hmoty). Pro přitažlivou interakci na velkých vzdálenostech mezi dvěma neutrálními částicemi dává kvantová mechanika výsledek

$$u(r) \propto -\frac{1}{r^6},$$



Obrázek 4.2: Párový mezimolekulární potenciál argonu (levý graf) a odpovídající Boltzmannova (plná čára) a Mayerova (čárkovaná čára) funkce (pravý graf).

kde r je mezičásticová vzdálenost. Na malých vzdálenostech pak odpudivé interakce, jež mají původ v elektrostatickém odpuzování elektronových oblaků a Pauliho vylučovacím principu, jsou velmi strmé (tj. velmi rychle ubývají se vzdáleností) a tedy i krátkodosahové. Významná mezičásticová interakce působí tedy pouze v oblasti několika málo násobků velikosti atomů či molekul (cca $r < 1 \text{ nm}$ pro malé a středně velké molekuly). Jednoduchým analytickým a nejpoužívanějším vyjádřením křivky na obr. (??) je tzv. Lennard-Jonesův potenciál,

$$u_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (4.65)$$

V teoretických výpočtech se pro jednoduchost používá často tzv. potenciál pravoúhlé jámy,

$$\begin{aligned} &= +\infty && \text{pro } r < \sigma \\ u_{\text{SW}}(r) &= -\epsilon && \text{pro } \sigma < r < \lambda\sigma \\ &= 0 && \text{pro } r > \lambda\sigma. \end{aligned} \quad (4.66)$$

který kvalitativně správně vystihuje charakter mezimolekulárních interakcí.

Cvičení 4.25. Diskutujte fyzikální význam parametrů σ a ϵ v rov. (4.65) a parametru λ v rov. (4.66).

I když lze obecně viriální rozvoj formálně odvodit bez znalosti funkce $u(r)$, znalost konkrétních vlastností mezimolekulárního potenciálu je důležitá pro další zjednodušující aproximace a konkrétní výpočty. A jak uvidíme dále, rovnice 4.62 má nejen praktický význam, ale i zásadní význam z hlediska statistické fyziky. Tuto rovnici lze totiž rigorózně odvodit z partiční funkce a nalézt tak přímý vztah mezi mezimolekulární interakcí $u(r)$ a experimentálně měřitelnými makroskopickými veličinami.

Výchozím vztahem pro získání popisu řídkého (reálného) plynu je, jako obvykle, konfigurační integrál, který za předpokladu párové aditivity lze vyjádřit následovně:

$$Q_N = \int \dots \int \exp[-\beta \sum_{i < j} u_{ij}] d\{N\} = \int \dots \int \prod_{i < j} \exp[-\beta u_{ij}] d\{N\}, \quad (4.67)$$

kde jsme použili označení $d\{N\}$ pro vyznačení integrace přes polohové vektory všech N částic systému. Protože $u(r) \rightarrow 0$ pro velká r bez ohledu na skutečný tvar potenciálu u , jdou jednotlivé členy v součinu v rov. (4.67) k jedničce pro velká r , a tak je tato forma poněkud nevýhodná jak z matematického, tak i fyzikálního hlediska. Elementární trik, který odstraní tento problém, spočívá v nahrazení exponenciální funkce párového potenciálu funkcí, která jde k nule s rostoucí mezičásticovou vzdáleností. Touto funkcí je tzv. Mayerova funkce f ,

$$f(r) = e^{-\beta u(r)} - 1, \quad (4.68)$$

kteřá nabývá významných nenulových hodnot pouze pro malé vzdálenosti a s rostoucí vzdáleností rychle klesá k nule, viz obr. (??). Pomocí Mayerovy funkce lze pak konfigurační partiční funkci vyjádřit následovně:

$$Q_N = \int \dots \int \prod_{i<j} (1 + f_{ij}) d\{N\} = \int \dots \int \left[1 + \sum_{i<j} f_{ij} + \sum_{i<j,k<l} f_{ij} f_{kl} + \dots \right] d\{N\}, \quad (4.69)$$

kde f_{ij} je Mayerova funkce mezi částicemi i a j , tedy $f_{ij} = f(r_{ij})$. Toto vyjádření partiční funkce je výchozím bodem pro tzv. klastrový rozvoj, který umožňuje vyjádřit rigorózně jak termodynamické, tak i strukturní funkce systému (ne nutně řídkého!) ve tvaru rozvoje v mocninách hustoty. Pro určení korekce nejnižšího řádu k ideálnímu plynu lze však zvolit jednodušší postup.

V rov. (4.69) dá první člen po integraci příspěvek V^N . Dále, první suma představuje součet přes všechny páry v systému. Tyto páry jsou nezávislé a tak jejich příspěvek je totožný. Tedy

$$\begin{aligned} \sum_{i<j} \int \dots \int f_{ij} d\{N\} &= \frac{V^{N-2} N(N-1)}{2} \int \int f(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \\ &= \frac{1}{2} V^{N-1} N(N-1) \int_{(V)} f(r_{12}) d\mathbf{r}_{12}, \end{aligned} \quad (4.70)$$

kde jsme provedli transformaci od proměnných $[\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2]$ k proměnným $[\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{12}]$, což nám pak umožnilo vyintegrovat přes proměnnou \mathbf{r}_1 , na které nyní integrand nezávisí. Další sumy v rov. (4.69) obsahují vždy součiny alespoň dvou Mayerových funkcí. Aby příspěvky od těchto členů byly významné (nenulové) je nutné aby všechny částice vyskytující se v tomto členu tvořily jakýsi klastr (kompaktní oblak). Bude-li jenom jedna jediná částice vzdálená od ostatních, pak její Mayerova funkce půjde k nule a tedy i příspěvek takového členu bude v podstatě nulový. Protože nás zajímá pouze nejnižší korekce k ideálnímu (tj. nekonečně zředěnému) plynu, tedy pro případ, kdy pravděpodobnost toho, že se v nějaké oblasti prostoru vyskytne najednou více částic je prakticky nulová, zanedbáme všechny další členy v rov. (4.69). Pro partiční funkci tak dostaneme výsledek

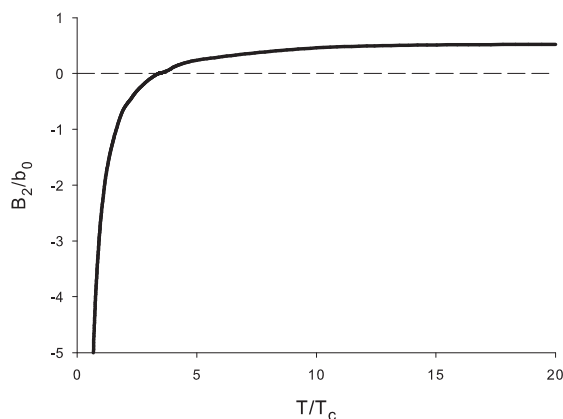
$$Q = V^N + V^{N-1} N(N-1)b = V^N \left(1 + \frac{N^2}{V} b \right), \quad (4.71)$$

kde b je teplotně závislá konstanta,

$$b = \frac{1}{2} \int_{(V)} f(r_{12}) d\mathbf{r}_{12} = 2\pi \int_{(V)} f(r_{12}) r_{12}^2 dr_{12}. \quad (4.72)$$

Cesta ke stavové rovnici ve tvaru (4.62) je nyní přímočará. Z termodynamiky víme, že $P = -(\partial F / \partial V)_T$ a protože $\beta F = -\ln Q$, dostaneme za použití výsledku (4.71) pro Q

$$-\beta F = N \ln V + \ln \left(1 + \frac{N^2}{V} b \right) \quad (4.73)$$



Obrázek 4.3: Redukovaný 2. viriální koeficient argonu. $b_0 = 49.8\text{cm}^3/\text{mol}$ a $T_c = 150.9\text{K}$.

a po zderivování pak

$$\frac{\beta P}{\rho} \equiv \frac{PV}{Nk_B T} = 1 - b\rho \frac{1}{1 + \frac{N^2}{V}} \approx 1 - b\rho \quad (4.74)$$

Porovnáme-li nyní tento výraz s rov. (4.62) dostaneme pro 2. viriální koeficient výsledek

$$B_2 = -2\pi \int [e^{-\beta u(r)} - 1] r^2 dr \quad (4.75)$$

což je *exaktní* výsledek.

Charakteristická teplotní závislost 2. viriálního koeficientu na teplotě pro nízkomolekulární nepolární látky je ukázána na obr. (??). Za nízkých teplot, kdy dominují přitažlivé síly, je 2. viriální koeficient záporný. Se zvyšující se teplotou se B_2 zvětšuje, nabývá pak nevýrazného kladného maxima a pak jde postupně pomalu k nule (v teoretickém případě modelových potenciálů). Teplota, při které $B(T) = 0$, se nazývá Boylova teplota, T_B . Při této teplotě se reálný (zředěný) plyn chová jako ideální. Pro nepolární látky je přibližně $T_B \approx 3T_c$, kde T_c je kritická teplota.

SOUHRN

- CHOVÁNÍ REÁLNÝCH PLYNŮ LZE POPSAT VIRIÁLNÍM ROZVOJEM.
- ZA NORMÁLNÍCH PODMÍNEK VYKAZUJÍ REÁLNÉ PLYNY JENOM MALÉ ODCHYLKY OD IDEÁLNÍHO CHOVÁNÍ.
- KĚREKCI NA NEIDEALITU REÁLNÝCH PLYNŮ LZE ODHADNOUT POMOCÍ 2. VIRIÁLNÍHO KOEFICIENTU.

Úlohy k řešení

Cvičení 4.26. Navrhněte, z jakých experimentálních dat a jak určit viriální koeficienty.

Cvičení 4.27. Vypočítejte 2. viriální koeficient pro model tuhých koulí,

$$\begin{aligned} u_{\text{HS}}(r) &= +\infty && \text{for } r < \sigma \\ &= 0 && \text{for } r > \sigma . \end{aligned} \tag{4.76}$$

a pro model pravoúhlé jámy.

Cvičení 4.28. Analyzujte kvalitativně chování B_2 pro potenciály v předcházejícím příkladu a vysvětlete jejich chování pro $T \rightarrow +\infty$.

Příloha A

Přehled základních termodynamických vztahů

Výchozím vztahem pro získání termodynamických potenciálů a relací mezi různými termodynamickými veličinami je spojená formulace 1. a 2. věty termodynamické:

$$dU = T dS - p dV , \quad (\text{A.1})$$

kde symboly značí po řadě vnitřní energii, teplotu, entropii, tlak a objem. Každý z termodynamických potenciálů představuje veličinu charakterizující termodynamický systém za daných podmínek (nezávislých proměnných), tedy v tomto případě $U = U(S, T)$.

Jestliže chceme popsat systém dvojicí proměnných $[T, V]$, pak přechodem od proměnných $[S, V]$ k $[T, V]$ v rov. (A.1) dostaneme

$$dF = -S dT - p dV , \quad (\text{A.2})$$

kde $F = U - TS$ je Helmholtzova volná energie. A podobně, je-li systémem nezávislých proměnných teplota a tlak (což jsou přirozené experimentální podmínky), pak odpovídající termodynamickou funkcí je Gibbsova funkce G , $G = F + pV$:

$$dG = -S dT + V dp . \quad (\text{A.3})$$

A konečně, přejdeme-li k proměnným $[S, p]$, pak

$$dH = T dS + V dp , \quad (\text{A.4})$$

kde $H = G + TS$ je entalpie.

Další užitečné relace plynou přímo z faktu, že v rovnicích (A.1) – (A.4) jde o *totální* diferenciály a tedy např. z rov. (A.2) plyne, že:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (\text{A.5})$$

a

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T . \quad (\text{A.6})$$

Odtud snadno odvodíme další užitečné vztahy, pro vnitřní energii,

$$U = F - T \left(\frac{dF}{dT} \right)_V = \frac{d(F/T)}{d(1/T)} = \frac{d(\beta F)}{d\beta} , \quad (\text{A.7})$$

kde $\beta = 1/k_B T$ a k_B je Boltzmannova konstanta, a pro kompresibilitní faktor (bezrozměrnou stavovou rovnicí),

$$z \equiv \frac{\beta p}{\rho} = \rho \frac{d(\beta F/N)}{d\rho} , \quad (\text{A.8})$$

kde $\rho = N/V$ je hustota.

Dále platí, že jsou-li výše uvedené vztahy totální diferenciály, pak smíšené druhé partiální derivace si musí být rovny, což vede k řadě dalších užitečných relací. Tedy např. z rov. (A.2) dostaneme

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V . \quad (\text{A.9})$$

Je vidět, že množství vztahů, které lze odvodit výše uvedeným postupem mezi termodynamickými funkcemi, je skutečně mnoho. Pro úplnost jenom ještě uveďme definice a různá vyjádření tepelných kapacit:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (\text{A.10})$$

Z vyjádření diferenciálu entropie jakožto proměnných T a V dostaneme

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} , \quad (\text{A.11})$$

což lze ještě přepsat na

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV . \quad (\text{A.12})$$

Analogicky lze dostat vztah mezi S a C_p :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} , \quad (\text{A.13})$$

a

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp . \quad (\text{A.14})$$

Příloha B

Základy kombinatoriky

Základním pojmem v kombinatorice je k -tice prvků (skupina, soubor), kde k je přirozené číslo. Jestliže v k -tici záleží na pořadí prvků, mluvíme o uspořádaných k -ticích, pokud na pořadí nezáleží, pak mluvíme o neuspořádaných k -ticích. Dále rozlišujeme skupiny bez opakování, tj. pokud se každý prvek v k -tici může vyskytnout nejvýše jednou; v opačném případě mluvíme o skupinách s opakováním.

Základním pravidlem (nástrojem) kombinatoriky je pravidlo součinu.

Pravidlo součinu.

Počet všech uspořádaných k -tic, $U(k)$, jejichž první člen lze vybrat n_1 způsoby, druhý n_2 způsoby, \dots , k -tý člen n_k způsoby, je dán vztahem

$$U(k) = n_1 \cdot n_2 \cdot \dots \cdot n_k . \quad (\text{B.1})$$

▷ **CVIČENÍ.** Z nabídky v cukrárně si můžeme vybrat čtyři různé druhy zmrzlin a tři polevy. Kolik různých kombinací zmrzlin s polevou si můžeme objednat?

Řešení.

Můžeme si vybrat čtyři různé zmrzliny, tedy $n_1 = 4$. A k tomu tři různé polevy, tedy $n_2 = 3$. Celkový počet možných kombinací zmrzliny a polevy je $U(2) = 4 \cdot 3 = 12$.

Pravidlo součinu můžeme použít také v případě, kdy k -krát opakujeme výběr z určitých prvků a zajímá nás, kolik různých pořadí může vzniknout.

▷ **CVIČENÍ.** Kolik různých uspořádání trojic čísel můžeme dostat, když hodíme třikrát po sobě obyčejnou šestihranou hrací kostkou?

Řešení.

Při prvním hodu vybíráme ze šesti možností, tedy $n_1 = 6$. Při druhém opět ze šesti možností, tedy $n_2 = 6$ atd. V našem případě tři vrhů je $U(3) = 6 \cdot 6 \cdot 6 = 216$.

Variace a permutace.

k -člennou variací z n prvků, $V(k, n)$, rozumíme uspořádanou k -tici, $k < n$, sestavenou z těchto prvků tak, se v ní každý prvek vyskytuje nejvýše jednou.

Je-li $k = n$, pak mluvíme o permutaci, $P(n) = V(n, n)$.

▷ **CVIČENÍ.** V košíku máme jedno jablko, jednu hrušku, jednu švestku a jednu broskev. Kolika způsoby si můžeme vybrat jeden druh ovoce ke snídani, jeden k obědu a jeden k večeři?

Řešení.

Ke snídani máme 4 možnosti vybrat si jedno ovoce; k obědu nám zbývají k výběru už jen tři a k večeři pak už jenom dva druhy. Podle pravidla součinu máme tedy celkem $4 \cdot 3 \cdot 2 = 24$ možností.

Obecně platí, že

Počet $V(k, n)$ všech k -členných variací z n prvků je

$$V(k, n) = n \cdot (n - 1) \cdot \dots \cdot (n - k + 1) \quad (\text{B.2})$$

Poznámka.

Pro každé přirozené číslo n definujeme funkci faktoriál,

$$n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (n - 1) \cdot n ; \quad 0! = 1 \quad (\text{B.3})$$

Tedy $P(n) = n!$ S užitím faktoriálu můžeme vztah pro $V(k, n)$ psát ve tvaru

$$V(k, n) = \frac{n!}{(n - k)!} \quad (\text{B.4})$$

DEFINICE: k -členná kombinace z n prvků je NEUSPOŘÁDANÁ k -tice sestavená z těchto prvků tak, že se v ní každý prvek vyskytuje nejvýše jednou.

Rozdíl mezi variací a kombinací je tedy v tom, že u kombinace nezáleží na pořadí vybraných prvků.

TVRZENÍ: Počet $K(k, n)$ všech k -členných kombinací z n prvků je

$$K(k, n) = \frac{1}{k!} V(k, n) = \frac{n!}{k!(n - k)!} = \binom{n}{k} \quad (\text{B.5})$$

kde výraz za posledním rovnítkem je binomický koeficient n nad k .

▷ **CVIČENÍ.** Tenisový svaz má na seznamu celkem 18 sběračů míčků. Kolik různých čtveřic může vybrat na jedno utkání?

Řešení.

Vybere jednoho sběrače, tj. svaz má 18 možností. Druhého sběrače vybírá už jenom z množiny 17, třetího ze 16 a čtvrtého z 15 možností. Protože všechny volby jsou nezávislé, pak podle pravidla součinu lze sestavit celkem $18 \cdot 17 \cdot 16 \cdot 15 = \frac{18!}{14!}$ různých čtveřic. Tento výsledek odpovídá situaci, kdy by záleželo na pořadí sběračů ve čtveřici. Protože ale na pořadí sběračů ve čtveřici nezáleží, musíme tento výsledek podělit celkovým množstvím možných uspořádání sběračů ve čtveřici, tj. počtem permutací. Konečný výsledek je tedy $K(4, 18) = \frac{18!}{4!14!}$

DEFINICE: k -členná variace s opakováním z n prvků je uspořádaná k -tice sestavená z těchto prvků tak, že se v ní každý prvek vyskytuje maximálně k -krát.

TVRZENÍ: Počet $V'(k, n)$ všech k -členných variací s opakováním z n prvků je

$$V'(k, n) = n^k \quad (\text{B.6})$$

Správnost tohoto vyjádření $V'(k, n)$ si snadno ověříme pomocí pravidla součinu.

▷ **CVIČENÍ.** SPZ vozidel v jisté zemi sestávají z uspořádané trojice písmen následované uspořádanou čtveřicí číslic. Uvažujme, že na každé z prvních tří pozic může být libovolné ze 23 písmen. Kolik různých SPZ může být vydáno?

Řešení.

Máme k dispozici $V'(3, 23) = 23^3$ trojic písmen a $V'(4, 10) = 10^4$ čtveřic číslic a tedy podle pravidla součinu existuje $V'(3, 23) \cdot V'(4, 10) = 121670000$ různých SPZ.

▷ **CVIČENÍ.** Mějme pět košíků s květinami, přičemž v každém košíku je pouze jeden druh. Každý kolemjdoucí si může udělat kytici ze tří kytěk, přičemž je jedno, ze kterého košíku si je bere. Kolik různých kytic se dá takto vytvořit?

Řešení.

V tomto případě zřejmě nezáleží na pořadí, v jakém si návštěvník jednotlivé květiny vybere. Vzhledem k tomu, že v kytici se mohou (ale nemusí) vyskytovat 3 nebo 2 stejné květiny, nelze ke správnému výsledku dospět vydělením počtu $V'(3, 5) = 5^3$ uspořádaných trojic permutací $3!$ podobně, jako při přechodu od variací $V(k, n)$ ke kombinacím $K(k, n)$ bez opakování. Označme a, b, c, d, e pořadí jednotlivé druhy květin a přiřaďme kytici a, b, d posloupnost $*/**/*$

a podobně kytici b, c, e posloupnost $/***/*$,

resp. kytici a, c, c posloupnost $*/**/*$,

tj. lomítka nám oddělují jednotlivé druhy květin, hvězdičky zobrazují, kolik daného druhu květin kytice obsahuje. Máme tedy $3 + (5 - 1) = 7$ znaků. Každé ze $7!$ permutací těchto znaků přísluší kytice, avšak záměnou 4

lomítek nebo 3 hvězdiček dostáváme stejné kytice. Počet různých kytic tedy bude $\frac{7!}{3! \cdot 4!}$. Popsaný výběr kytic představuje 3-členné kombinace s opakováním z 5-ti prvků.

DEFINICE: k -členná kombinace s opakováním z n prvků je NEUSPOŘÁDANÁ k -tice sestavená z těchto prvků tak, že se v ní každý prvek vyskytuje maximálně k -krát.

TVRZENÍ: Počet $K'(k, n)$ všech k -členných kombinací s opakováním z n prvků je

$$K'(k, n) = \frac{(n + k - 1)!}{k! \cdot (n - 1)!} = \binom{n + k - 1}{k} \quad (\text{B.7})$$

▷ **CVIČENÍ.** Ověřte formuli (B.7) postupem užitým v předchozím cvičení o počtu kytic.

■ **Tvrzení:** Z obdobné kombinatorické úvahy je patrné, že celkový počet možných rozdělení n energetických kvant mezi N částic je

$$W_{\text{tot}} = \frac{(N + n - 1)!}{(N - 1)!n!} \quad (\text{B.8})$$

Úkol: Ukažte, že počet všech možných uspořádání N prvků do skupin po n_1, \dots, n_k prvcích, kde

$$\sum_{i=1}^k n_i = N,$$

je

$$W = \frac{N!}{n_1!n_2! \dots n_k!} \quad (\text{B.9})$$

Příloha C

Stirlingova formule

Stirlingova formule:

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad \text{pro } N \gg 1. \quad (\text{C.1})$$

Nástin odvození:

$$\ln N! = \sum_{k=1}^N \ln k.$$

Uvažujme nyní Riemannův integrál z funkce $\ln k$ na intervalu $\langle 1, N \rangle$. Pro dělení $D = \{1, 2, 3, \dots, N\}$ tohoto intervalu jsou dolní a horní integrální součet dány vztahy

$$s(D) = \sum_{k=1}^{N-1} \ln k, \quad S(D) = \sum_{k=2}^N \ln k = \sum_{k=1}^N \ln k.$$

Protože

$$s(D) \leq \int_1^N \ln k \, dk \leq S(D)$$

a pro velmi velká N hodnota sčítance $\ln N$, o který se liší $s(D)$ od $S(D)$, je zanedbatelná, můžeme tedy psát

$$\ln N! = \sum_{k=1}^N \ln k \approx \int_1^N \ln k \, dk = N \ln N - N,$$

resp.

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N. \quad (\text{C.2})$$

Příloha D

Gaussovy integrály

Často potřebujeme ve statistické fyzice znát tzv. *Gaussův integrál*

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad , \quad (\alpha > 0). \quad (\text{D.1})$$

Jeho derivací podle parametru α dostaneme další potřebný integrál

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}. \quad (\text{D.2})$$

Podobně postupujeme při výpočtu dalších integrálů

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx$$

pro přirozené $n > 1$.

Příloha E

Vázaný extrém

Ve fyzice se někdy setkáváme s úlohou hledání extrému funkce $z = f(x, y)$ s tzv. vazebnou podmínkou $g(x, y) = 0$. Postupujeme tak, že sestrojíme tzv. *Lagrangeovu funkci*

$$F(x, y) = f(x, y) + \lambda g(x, y), \quad (\text{E.1})$$

kde λ (tzv. *Lagrangeův součinitel*) je jisté dosud neznámé číslo. Pro každý bod křivky $g(x, y) = 0$ je zřejmě $F(x, y) = f(x, y)$. Má-li funkce $z = f(x, y)$ v bodě (x_0, y_0) křivky $g(x, y) = 0$ lokální extrém na této křivce, pak existuje taková konstanta λ_0 , že pro Lagrangeovu funkci jsou v bodě (x_0, y_0) splněny rovnice

$$\frac{\partial F}{\partial x}(x_0, y_0) = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial y}(x_0, y_0) = 0, \quad g(x_0, y_0) = 0. \quad (\text{E.2})$$

Vázané extrémy tedy budeme hledat tak, že vyřešíme tuto soustavu rovnic pro neznámé x_0, y_0, λ_0 . Uvedené rovnice představují pouze nutné podmínky pro existenci extrému. V daném bodě (x_0, y_0) bychom ještě měli prověřit hodnoty druhého diferenciálu obdobně, jako se to řeší při hledání extrému funkce více proměnných.

Pozn. Pro přesnost uveďme, že výše uvedený postup je matematicky opodstatněný za předpokladu, že funkce $f(x, y)$ a $g(x, y)$ mají totální diferenciál v okolí bodu křivky $g(x, y) = 0$ a v každém bodě této křivky je alespoň jedna z derivací $\frac{\partial g}{\partial x}, \frac{\partial g}{\partial y}$ různá od nuly. Tyto předpoklady jsou při našich úvahách ve fyzice většinou splněny.

Příloha F

Elementy kvantové mechaniky

V kvantové mechanice každé mechanické veličině A přiřazujeme nějaký operátor \hat{A} . Každý takový operátor zobrazuje libovolnou funkci f (prvek Hilbertova prostoru) na jinou funkci g (z téhož prostoru). Otázka je, jak konkrétní mechanické veličině přiřadit příslušný operátor. V tzv. souřadnicové reprezentaci pro základní mechanické veličiny, tj. souřadnice a hybnost, platí následující relace:

$$x_i \rightarrow \hat{x}_i = x_i, \quad (\text{F.1})$$

$$p_i \rightarrow \hat{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}. \quad (\text{F.2})$$

Působení operátoru i -té souřadnice spočívá tedy v pouhém násobení touto souřadnicí, i -té složce hybnosti je pak přiřazen uvedený operátor. Operátory dalších mechanických veličin dostaneme podle tzv. principu korespondence (s klasickou mechanikou) tak, že v klasických vztazích nahradíme souřadnice a složky hybnosti právě uvedenými operátory. Tak např. pro Hamiltonián částice s hmotností m ve vnějším poli s potenciální energií $U(\mathbf{r})$ dostáváme

$$H \rightarrow \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\mathbf{r}), \quad (\text{F.3})$$

kde Δ je Laplaceův operátor, v kartézské soustavě souřadné $[x_1, x_2, x_3]$

$$\Delta = \frac{\partial}{\partial x_1^2} + \frac{\partial}{\partial x_2^2} + \frac{\partial}{\partial x_3^2}. \quad (\text{F.4})$$

Veškerou informaci o pohybu částice v kvantové fyzice pak dává vlnová funkce $\varphi(\mathbf{r}, t)$, jež je řešením obecné Schrödingerovy rovnice

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \hat{H} \varphi, \quad (\text{F.5})$$

a jejíž čtverec, $\varphi^2(\mathbf{r}, t)$, udává hustotu pravděpodobnosti nalezení částice v okolí bodu \mathbf{r} . Pokud pole U nezávisí na čase, tj. ve stacionárním případě, můžeme separovat proměnné a potom

$$\varphi_n(\mathbf{r}, t) = \psi_n(\mathbf{r})e^{-\frac{E_n}{\hbar}t}, \quad (\text{F.6})$$

přičemž prostorová část vlnové funkce je řešením tzv. bezčasové Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H}\psi_n(\mathbf{r}) = E_n\psi_n(\mathbf{r}), \quad (\text{F.7})$$

kde E_n jsou vlastní čísla operátoru \hat{H} příslušné funkci $\psi_n(\mathbf{r})$. Obecně, množina všech vlastních hodnot nějakého operátoru \hat{A} , tzv. spektrum operátoru, představuje soubor všech měřitelných hodnot veličiny A (přitom operátory fyzikálních veličin musí být hermitovské, aby jejich vlastní hodnoty byly reálné).

Podle principu neurčitosti (viz rov. (2.36)) víme, že nemůžeme současně určit (změřit) přesně polohu a hybnost částice. V obecném případě pak o současné měřitelnosti libovolných veličin A a B rozhoduje to, zda jejich operátory komutují, tj. jestli platí komutativnost jejich součinu:

$$\hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A} \quad (\text{F.8})$$

Jen tehdy, když operátory \hat{A} a \hat{B} spolu komutují, existují společné vlastní stavy (vlastní funkce) ψ_n , ve kterých můžeme ostře naměřit vlastní hodnoty veličin A a B .

F.1 Kvantová částice v krabici

Uvažujme jednorozměrný pohyb kvantové částice podél osy x ve vnějším poli, jehož potenciál $U(x)$ je nulový na intervalu $\langle 0, a \rangle$ a nekonečný vně tohoto intervalu. Jedná se tedy o stacionární případ. Pohyb částice je pak omezen jen na uvedený interval, ve kterém vlnová funkce $\psi(x)$ splňuje rovnici

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x). \quad (\text{F.9})$$

Jedná se o obyčejnou homogenní lineární diferenciální rovnici druhého řádu s konstantními koeficienty, jejíž řešení má tvar

$$\psi(x) = A_1 e^{-kx} + A_2 e^{+kx}, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (\text{F.10})$$

Z hraniční podmínky $\psi(0) = 0$ plyne, že $A_2 = -A_1$, tj.

$$\psi(x) = C \sin(kx). \quad (\text{F.11})$$

Druhá hraniční podmínka $\psi(a) = 0$ je splněna pouze pro diskrétní hodnoty parametru k ,

$$k_n = \frac{\pi n}{a}, \quad (\text{F.12})$$

a tedy vlnová funkce má tvar stojatých vln

$$\psi_n(x) = C \sin(k_n x) = C \sin\left(\frac{\pi n}{a} x\right), \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (\text{F.13})$$

Pro energii dostáváme z (F.10) a (F.12) diskrétní hodnoty

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2 = \frac{h^2}{8ma^2} n^2. \quad (\text{F.14})$$

Pravděpodobnost dw_n nalezení částice v intervalu $\langle x, x + dx \rangle$

$$dw_n = |\psi_n(x)|^2 dx, \quad (\text{F.15})$$

tedy například pro $n = 1$ bude největší hustota pravděpodobnosti $\frac{dw}{dx} = |\psi_1(x)|^2$ pro $x = \frac{a}{2}$. Z normovací podmínky

$$1 = \int dw_n = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi_n(x)|^2 dx = C^2 \int_{-\infty}^{\infty} \sin^2\left(\frac{\pi n}{a} x\right) dx$$

dostaneme $C = \sqrt{\frac{2}{a}}$, a tedy

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi n}{a} x\right) \quad (\text{F.16})$$

F.2 Kvantový harmonický oscilátor

Kvantovým harmonickým oscilátorem nazýváme jednorozměrný pohyb kvantové částice v poli $U(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$. Vlnovou funkci v tomto případě nalezneme řešením Schrödinge-rovy rovnice

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \psi(x) = E \psi(x). \quad (\text{F.17})$$

Fyzikálně přípustné řešení (kvadraticky integrabilní a omezená vlnová funkce v celém oboru) existuje pouze pro diskrétní hodnoty energie

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega, \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (\text{F.18})$$

Vlnová funkce základního stavu ($n = 0$) má tvar

$$\psi_0(x) = e^{\frac{-m\omega x^2}{2\hbar}}. \quad (\text{F.19})$$

Snadno vidíme, že tuto funkci jsme mohli získat z funkce

$$u_0(y) = e^{-\frac{y^2}{2}} \quad (\text{F.20})$$

dosazením substituce

$$y = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} x. \quad (\text{F.21})$$

Funkce $\psi_n(x)$ pro $n > 1$ získáme stejnou substitucí z funkcí $u_n(y)$, které jsou dány rekurentním vztahem

$$u_n(y) = \left(\frac{\partial}{\partial y} - y\right) u_{n-1}(x). \quad (\text{F.22})$$

Povšimněme si například, že zatímco v klasické fyzice je v rovnovážné poloze harmonického oscilátoru nejmenší pravděpodobnost zastihnout částici (částice zde má největší rychlost a proto zde setrvává nejkratší dobu), u kvantového oscilátoru v základním stavu je v tomto bodě pravděpodobnost výskytu největší. Klasická částice je lokalizovaná v okolí rovnovážné polohy, pravděpodobnost nalezení kvantové částice je nenulová i ve velkých vzdálenostech.

F.3 Kvantování momentu hybnosti

Podle výše uvedeného principu korespondence platí pro moment hybnosti

$$\mathbf{L} \rightarrow \hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}, \quad (\text{F.23})$$

a tedy např. pro složku z

$$\hat{L}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right). \quad (\text{F.24})$$

Snadno se můžeme přesvědčit, že složky momentu hybnosti spolu nekomutují, a tudíž nemůžeme současně změřit všechny složky momentu hybnosti. Ovšem kvadrát momentu hybnosti,

$$\hat{\mathbf{L}}^2 \equiv \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \quad (\text{F.25})$$

již komutuje se složkami, tj. např.

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z] = 0. \quad (\text{F.26})$$

Existují tedy stavy, ve kterých můžeme ostře změřit velikost momentu hybnosti a jednu ze složek; obvykle za ni bereme složku \hat{L}_z . Schrödingerova rovnice se výhodně řeší ve

sférických souřadnicích r, ϑ, φ , ve kterých mají operátory $\hat{\mathbf{L}}^2$ a \hat{L}_z tvar

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right), \quad (\text{F.27})$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (\text{F.28})$$

Ukazuje se, že pro společné vlastní funkce $Y_{lm} \equiv Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ lze psát

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y_{lm} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}, \quad (\text{F.29})$$

$$\hat{L}_z Y_{lm} = m\hbar Y_{lm}. \quad (\text{F.30})$$

kde při vlastní hodnotě l může vlastní hodnota m nabývat hodnot

$$m = -l, (-l+1), (-l+2), \dots, (l-2), (l-1), l. \quad (\text{F.31})$$

Sousední hodnoty kvantového čísla m se liší o jednotku a protože jejich spektrum je symetrické podle počátku, jsou jen dvě možné větve hodnot vlastního čísla l :

$$l = 1, 2, 3, \dots, \quad (\text{F.32})$$

nebo

$$l = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots. \quad (\text{F.33})$$

Vlastní funkce Y_{lm} pro celočíselné hodnoty l a m , odpovídající "orbitálnímu" pohybu elektronu v atomu vodíku, jsou známé kulové, resp. sférické funkce z teorie řešení parciálních diferenciálních rovnic. Jejich explicitní tvar lze nalézt v každé učebnici kvantové mechaniky nebo rovnic matematické fyziky.

Částice mají vedle orbitálního momentu hybnosti ještě vlastní moment hybnosti (tzv. spin), který však již nemá původ v krouživém pohybu částice. Ukazuje se, že celočíselné hodnoty spinu odpovídají bosonům, zatímco poločíselné odpovídají fermionům, tj. částicím, pro které platí Pauliho princip.

Literatura

- [1] Boublík T.: *Statistická termodynamika*, Academia, Praha 1996
- [2] Hála E., Boublík T.: *Úvod do statistické termodynamiky*, Academia, Praha 1969
- [3] Hill T. L., *Statistical mechanics*, McGraw-Hill, New York 1956.
- [4] Huang K.: *Statistical mechanics*, John Wiley, New York 1963.
- [5] Mayer J. E., Mayer M. G.: *Statistical mechanics*, Wiley, New York 1940.
- [6] McQuarrie D.: *Statistical mechanics*, Harper & Row, New York 1976.
- [7] Kvasnica J.: *Statistická fyzika*, Academia, Praha 1983.
- [8] Landau L.D., Lifšic E.M.: *Statističeskaja fizika*, Nauka, Moskva 1976, resp. překlad Landau L.D., Lifshitz E.M.: *Statistical Physics*, Third Edition, Butterworth-Heinemann, 1980
- [9] Tolman R. C.: *Statistical mechanics*, Oxford University Press, Oxford 1938.
- [10] Widom B.: *Statistical mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge 2002.



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Název: Elementární úvod do statistické fyziky
Autoři: prof. RNDr. Ivo Nezbeda, DrSc.
doc. RNDr. Dušan Novotný, CSc.
Recenzenti: prof. RNDr. Karel Procházka, DrSc.
prof. RNDr. Jiří Kolafa, CSc.
Vydavatel: Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem
Místo a rok vydání: Ústí nad Labem, 2013
Vydání: první
Náklad: 150 výtisků
Rozsah: 78 stran
Tisk: Tiskárna L. V. Print
ISBN: 978-80-7414-527-8 (brož.), 978-80-7414-898-9 (online: pdf)