

$$\blacktriangleright \quad \rho(x) = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \exp[-\lambda x^2]; \quad \lambda(T) \equiv \frac{m\omega}{\hbar} \operatorname{th}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right). \quad (3.88)$$

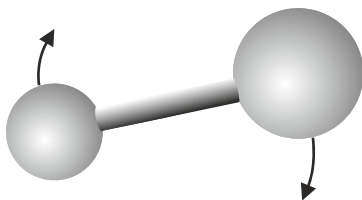
Tuto dnes slavnou formuli odvodil Felix v roce 1932. Formule má velký význam v teorii kmitů krystalové mříže. Odvodme, tak jako v minulých případech, limitu při nízkých a vysokých teplotách:

$$1) \quad T \ll T_V: \quad \rho(x) \rightarrow \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \exp\left[-\frac{m\omega x^2}{\hbar}\right] = \psi_0^2(x).$$

$$2) \quad T \gg T_V: \quad \rho(x) \rightarrow \sqrt{\frac{m\omega^2}{2\pi k_B T}} \exp\left[-\frac{m\omega^2 x^2}{2k_B T}\right].$$

První případ odpovídá opět ryze kvantovému řešení, jde o hustotu pravděpodobnosti oscilátoru v základním kvantovém stavu. Příklad vysokých teplot dává klasický výsledek (3.82).

3.5.2 Kvantový rotátor



Prozkoumejme nyní vlastnosti rotující částice s nenulovým momentem hybnosti \mathbf{L} a nenulovým momentem setrvačnosti J . Může jít například o rotující dvouatomovou molekulu nebo nějaký podobný systém. Nejprve odvodíme partiční sumu pro systém tvořený jedinou molekulou. Standardní translační vztah $p^2/2m$ u rotačních pohybů přejde v analogický vztah $L^2/2J$:

$$\varepsilon = \frac{L^2}{2J} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2J}; \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

Využili jsme vztah (2.149) pro kvantování velikosti momentu hybnosti. Nesmíme zapomenout, že každý takový energetický stav je degenerován, vyskytuje se $2l+1$ krát, jednotlivé stavy se stejnou energií se liší magnetickým kvantovým číslem, které nabývá hodnot $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$. Proto v partiční sumě musíme každý Boltzmannův faktor vzít v úvahu tolikrát, kolikrát je daný stav degenerován:

$$z = \sum_{l=0}^{\infty} g_l \exp\left[-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2J k_B T}\right] = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left[-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2J k_B T}\right].$$

Poprvé se setkáváme s řadou, která není analyticky řešitelná. Tuto řadu můžeme sečíst jen numericky nebo v limitě nízkých či vysokých teplot. Oblast nízkých a vysokých teplot je dána argumentem exponenciály. Je-li argument roven jedné, dostáváme cha-

rakteristickou teplotu, při níž je tepelná energie rovna rotační energii. Vyjdeme-li ze vztahu $\hbar^2 \approx 2J k_B T$, dostaneme pro tzv. *rotační teplotu* vztah

$$\blacktriangleright \quad T_R = \frac{\hbar^2}{2k_B J}. \quad (3.89)$$

Rotační teplota je pro daný systém, podobně jako vibrační teplota, zcela charakteristickou veličinou. Hodnoty rotačních a vibračních teplot některých plynů naleznete v následující tabulce:

| plyn | rotační teplota | vibrační teplota |
|----------------|-----------------|------------------|
| H ₂ | 85 K | 6100 K |
| HCl | 15 K | 4140 K |
| N ₂ | 3 K | 3340 K |
| O ₂ | 2 K | 2230 K |

Pokusme se sečíst řadu pro partiční sumu alespoň v limitě nízkých a vysokých teplot:

Nízké teploty

Při nízkých teplotách ($T \ll T_R$) exponenciály v řadě s rostoucím l prudce klesají, členy řady velmi rychle konvergují, a proto stačí vzít v úvahu první dva členy řady:

$$z = 1 + 3 \exp\left[-\frac{\hbar^2}{J k_B T}\right] = 1 + 3 \exp(-2T_R / T).$$

Standardním postupem určíme termodynamické veličiny v limitě nízkých teplot:

$$Z = [1 + 3 \exp(-2T_R / T)]^N,$$

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln[1 + 3 \exp(-2T_R / T)].$$

Druhý člen je malý, proto můžeme provést Taylorův rozvoj do prvního řádu $\ln(1+x) \sim x$ a pro volnou energii máme jednodušší formuli

$$F \approx -3N k_B T \exp(-2T_R / T).$$

Nyní nalezneme entropii a vnitřní energii

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = 3N k_B \exp(-2T_R / T) + 6N k_B \frac{T_R}{T} \exp(-2T_R / T),$$

$$U = F + TS = 6N k_B T_R \exp(-2T_R / T).$$

Vysoké teploty

Při vysokých teplotách ($T \gg T_R$) je obsazeno mnoho stavů s velkým l a součet můžeme nahradit integrací:

$$z = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left[-l(l+1) \frac{T_R}{T}\right] \approx \int_0^{\infty} (2x+1) \exp\left[-x(x+1) \frac{T_R}{T}\right] dx.$$

V integrálu provedeme substituci $\xi = x(x+1)$:

$$z \approx \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{T}{T_R} \xi\right] d\xi = \frac{T}{T_R}.$$

Standardním postupem určíme termodynamické veličiny v limitě vysokých teplot:

$$Z = (T/T_R)^N,$$

$$F = -k_B T \ln Z = -Nk_B T \ln(T/T_R),$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk_B [1 + \ln(T/T_R)],$$

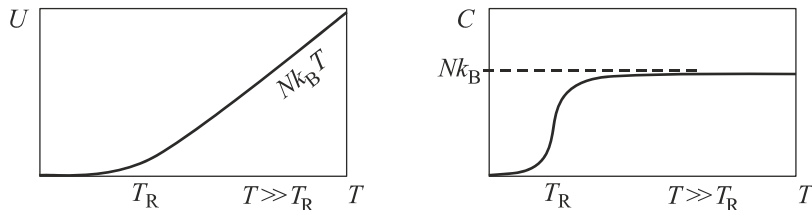
$$U = F + TS = Nk_B T.$$

Jak jsme mohli očekávat, dostáváme v limitě vysokých teplot klasické výsledky. Sepišme na závěr výsledky v limitě nízkých i vysokých teplot do přehledné tabulky:

| $T \ll T_R$ | $T \gg T_R$ |
|--|-----------------------------|
| $Z = [1 + 3 \exp(-2T_R/T)]^N$ | $Z = (T/T_R)^N$ |
| $F \doteq -3Nk_B T \exp(-2T_R/T)$ | $F = -Nk_B T \ln(T/T_R)$ |
| $S = 3Nk_B \exp(-2T_R/T) +$ $+ 6Nk \frac{T_R}{T} \exp(-2T_R/T)$ | $S = Nk_B [1 + \ln(T/T_R)]$ |
| $U = 6Nk_B T_R \exp(-2T_R/T)$ | $U = Nk_B T$ |

(3.90)

Situace je obdobná jako u oscilátoru. Do rotační teploty není systém schopen absorbovat teplo. Jeho stupně volnosti jsou „zamrzlé“. Nad rotační teplotou přispívá k tepelné kapacitě každý rotátor hodnotou Boltzmannovy konstanty.



Obr. 107: Průběh vnitřní energie a tepelné kapacity pro kvantový rotátor.

U dvouatomárních molekul jsou rotační teploty podstatně nižší než vibrační. Při postupném zahřívání plynu se nejprve uvolní rotační stupně volnosti a teprve později vibrační stupně volnosti.

► **Příklad 55:** Určete nejpravděpodobnější rotační kvantové číslo pro kvantový rotátor (stav s nejvyšším zastoupením).

Řešení: Pravděpodobnost, že se systém nachází ve stavu s vedlejším kvantovým číslem l je dána výše odvozenou formulí

$$w_l = A(2l+1) \exp\left[-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2Jk_B T}\right] = A(2l+1) \exp\left[-l(l+1)\frac{T_R}{T}\right].$$

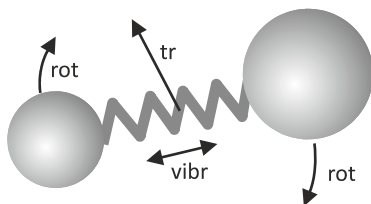
Při nízkých teplotách systém nerotuje, pravděpodobnost je téměř nulová. Při vysokých teplotách nalezneme standardním postupem maximum (s proměnnou l budeme zacházet jako se spojitou proměnnou):

$$\frac{\partial w_l}{\partial l} = 0 \quad \Rightarrow \quad l_{\max} = \sqrt{\frac{T}{2T_R}} - \frac{1}{2} \approx \sqrt{\frac{T}{2T_R}}.$$

Z vypočteného vztahu můžeme zjistit typická vedlejší kvantová čísla rotujících molekul při dané teplotě. ►

3.5.3 Dvuatomární plyn

Uvažujme nyní systém složený z N dvuatomových molekul s rozlišitelnými atomy (jinak bychom se museli zabývat symetrií vlnových funkcí). Tak se chová řada plynů. Energie jedné molekuly bude složena z translační energie, vibrační energie, rotační energie a energie dalších (například jaderných) stupňů volnosti.



Partiční suma pro jednu molekulu bude *součinem* partičních sum jednotlivých stupňů volnosti a termodynamické veličiny budou *součtem* odpovídajících členů:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_{\text{tr}} + \varepsilon_{\text{vib}} + \varepsilon_{\text{rot}} + \varepsilon_{\text{nuc}} + \dots \\ z &= \sum e^{-\beta(\varepsilon_{\text{tr}} + \varepsilon_{\text{vib}} + \varepsilon_{\text{rot}} + \dots)} = \\ &= \int e^{-\beta\varepsilon_{\text{tr}}} d\Gamma \cdot \sum e^{-\beta\varepsilon_{\text{vib}}} \cdot \sum e^{-\beta\varepsilon_{\text{rot}}} \dots = \\ &= z_{\text{tr}} \cdot z_{\text{vib}} \cdot z_{\text{rot}} \dots \end{aligned}$$

Celková partiční suma pro N částic potom bude:

$$Z = z_{\text{tr}}^N \cdot z_{\text{vib}}^N \cdot z_{\text{rot}}^N \dots$$

Základní termodynamické veličiny jsou podle své definice aditivní a bude pro ně platit

$$\begin{aligned}
 F &= -k_{\text{B}}T \ln Z = F_{\text{tr}} + F_{\text{vib}} + F_{\text{rot}} + \dots, \\
 S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = S_{\text{tr}} + S_{\text{vib}} + S_{\text{rot}} + \dots, \\
 U &= F + TS = U_{\text{tr}} + U_{\text{vib}} + U_{\text{rot}} + \dots, \\
 C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_{\text{tr}} + C_{\text{vib}} + C_{\text{rot}} + \dots.
 \end{aligned}$$

Zkoumejme nyní příspěvek k tepelné kapacitě jednotlivých stupňů volnosti:

Translační stupně volnosti

$$U_{\text{tr}} = \frac{3}{2} N k_{\text{B}} T \quad \Rightarrow \quad c \equiv \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} k_{\text{B}}.$$

Translační stupně volnosti přispívají k měrné tepelné kapacitě plynu (tepelná kapacita vztažená na počet částic) konstantní hodnotou.

Vibrační stupně volnosti

$$U_{\text{vib}} = \frac{N \hbar \omega}{2} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar \omega}{2 k_{\text{B}} T} \right) \quad \Rightarrow \quad c \equiv \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = k_{\text{B}} \left(\frac{\hbar \omega}{2 k_{\text{B}} T} \right)^2 \operatorname{sh}^{-2} \left(\frac{\hbar \omega}{2 k_{\text{B}} T} \right).$$

Na následujících obrázcích jsou vykresleny vypočtené průběhy. Při nízkých teplotách je vnitřní energie dána nulovými kmity ($N\hbar\omega/2$), při vysokých teplotách je lineární funkcí teploty. K přechodu mezi oběma průběhy dochází v okolí vibrační teploty. Při nízkých teplotách vibrační stupně volnosti nepřispívají k měrnému teplu. Říkáme, že při teplotách výrazně nižších, než je vibrační teplota jsou vibrační stupně volnosti „zamrzlé“. Při vysokých teplotách přispívají vibrační stupně volnosti k měrnému teplu konstantní hodnotou. Provedeme-li limity malých a velkých teplot, dostaneme:

$$\begin{aligned}
 T \ll T_V &\quad \Rightarrow \quad U = N \hbar \omega / 2, & C = 0, & c = 0; \\
 T \gg T_V &\quad \Rightarrow \quad U = N k_{\text{B}} T, & C = N k_{\text{B}}, & c = k_{\text{B}}.
 \end{aligned}$$

Každý vibrační stupeň volnosti přidává při vysokých teplotách k tepelné kapacitě plynu hodnotu k_{B} . Jak už víme, Boltzmannovu konstantu můžeme interpretovat jako tepelnou kapacitu jedné vibrující molekuly.

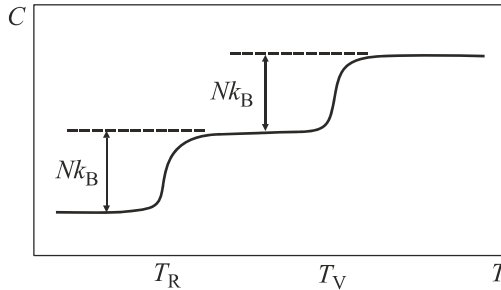
Rotační stupně volnosti

Pro rotační stupně volnosti neznáme analytický průběh vnitřní energie a tepelné kapacity při konstantním objemu. Známe ale hodnoty v limitě nízkých a vysokých teplot vzhledem k rotační teplotě, viz (3.90):

$$\begin{aligned}
 T \ll T_{\text{R}} &\quad \Rightarrow \quad U = 6 N k_{\text{B}} T_{\text{R}} \exp(-2T_{\text{R}} / T), & C = 0, & c = 0; \\
 T \gg T_{\text{R}} &\quad \Rightarrow \quad U = N k_{\text{B}} T, & C = N k_{\text{B}}, & c = k_{\text{B}}.
 \end{aligned}$$

Vidíme, že rotační stavy přispívají k měrnému teplu stejným způsobem jako vibrační stavy, příspěvek se projeví při teplotách vyšších než je rotační teplota. Při teplotách

nižších jsou rotační stavy opět „zamrzlé“. Každý rotační stav přispěje k tepelné kapacitě opět hodnotou Boltzmannovy konstanty. Výsledný průběh měrné tepelné kapacity má schodovitý charakter:



Obr. 109: Tepelná kapacita dvouatomárního plynu.

Při zvyšování teploty přibývají další stupně volnosti, každý „rozmrzlý“ stupeň volnosti přispěje k měrné tepelné kapacitě hodnotou k_B . Každý translační stupeň volnosti přispívá k měrné tepelné kapacitě nezávisle na teplotě hodnotou $k_B/2$, tj. celkem $3k_B/2$. O rotačních a vibračních spektrech se můžete dočíst další detaily v učebnici [38].

Poznámka: U kyanu HCN odpovídá přechod mezi druhou a první rotační hladinou vlnové délce 1,3 mm, což koresponduje s vlnovým maximem reliktního záření. Právě reliktní záření proto způsobuje rotační excitace mezihvězdného kyanu. Rotační teplota kyanu je 15 K.

3.5.4 Anharmonický oscilátor

Velmi zajímavá situace nastane, pokud v Taylorově rozvoji potenciální energie v okolí minima je důležitý i třetí (asymetrie minima) nebo dokonce čtvrtý člen. Nyní již nejde o harmonické oscilace, ale o anharmonický oscilátor s energií ve tvaru

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} + a_3 x^3 + a_4 x^4. \quad (3.91)$$

Za předpokladu vysoké teploty ($k_B T \gg \hbar\omega$) můžeme počítat klasickou partiční sumu pro N nezávislých oscilátorů. Za nízké teploty by se problém musel řešit kvantově. Pro jeden oscilátor máme:

$$\begin{aligned} z &\equiv \int e^{[-\beta E]} \frac{dp dx}{2\pi\hbar} = \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int \exp \left[- \left(\frac{p^2}{2mk_B T} + \frac{m\omega^2 x^2}{2k_B T} + \frac{a_3 x^3}{k_B T} + \frac{a_4 x^4}{k_B T} \right) \right] dp dx = \\ &= \frac{\sqrt{2\pi mk_B T}}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[- \frac{m\omega^2 x^2}{2k_B T} \right] \exp \left[- \frac{a_3 x^3}{k_B T} - \frac{a_4 x^4}{k_B T} \right] dx \end{aligned} \quad (3.92)$$

Je třeba poznamenat, že jakkoli malý anharmonický člen třetího řádu vede k nekonečnému integrálu (3.92). Konvergenci zajišťuje přítomnost členu čtvrtého řádu s $a_4 > 0$. Nyní budeme předpokládat, že anharmonické členy jsou malé ve srovnání s harmonickým a provedeme rozvoj druhé exponenciály do druhého řádu v argumentu:

$$z \approx \frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{m\omega^2 x^2}{2k_B T}\right] \left(1 - \frac{a_3 x^3}{k_B T} - \frac{a_4 x^4}{k_B T} + \frac{1}{2k_B^2 T^2} (a_3 x^3 + a_4 x^4)^2\right) dx.$$

Jde o součet Gaussových integrálů s různými mocninami x násobícími základní exponenciálu. Integrály s lichými mocninami jsou nulové, ponecháme proto jen sudé členy do šestého řádu v x :

$$z \approx \frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{m\omega^2 x^2}{2k_B T}\right] \left(1 - \frac{a_4 x^4}{k_B T} + \frac{a_3^2 x^6}{2k_B^2 T^2} + \dots\right) dx$$

Po triviálním výpočtu za pomoci vztahu (G2), nebo v programových prostředích MATLAB, Mathematica atp., dostaneme

$$\begin{aligned} z &\approx \frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m\omega^2}} \left(1 - 3\frac{a_4 k_B T}{m^2 \omega^4} + \frac{15}{2} \frac{a_3^2 k_B T}{m^3 \omega^6} + \dots\right) \Rightarrow \\ z &\approx \frac{k_B T}{\hbar\omega} - 3\frac{a_4 k_B^2 T^2}{\hbar m^2 \omega^5} + \frac{15}{2} \frac{a_3^2 k_B^2 T^2}{\hbar m^3 \omega^7} + \dots \Rightarrow \\ Z &\approx \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega} - 3\frac{a_4 k_B^2 T^2}{\hbar m^2 \omega^5} + \frac{15}{2} \frac{a_3^2 k_B^2 T^2}{\hbar m^3 \omega^7} + \dots\right)^N. \end{aligned} \quad (3.93)$$

Nyní určíme standardním způsobem termodynamické veličiny

$$F = -k_B T \ln Z = -Nk_B T \ln \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega} - 3\frac{a_4 k_B^2 T^2}{\hbar m^2 \omega^5} + \frac{15}{2} \frac{a_3^2 k_B^2 T^2}{\hbar m^3 \omega^7} + \dots\right), \quad (3.94)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \Rightarrow$$

$$S \approx Nk_B \ln \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega} - 3\frac{a_4 k_B^2 T^2}{\hbar m^2 \omega^5} + \frac{15}{2} \frac{a_3^2 k_B^2 T^2}{\hbar m^3 \omega^7} + \dots\right) + Nk_B \frac{1 - 6\frac{a_4 k_B T}{m^2 \omega^4} + 15\frac{a_3^2 k_B T}{m^3 \omega^6} + \dots}{\left(1 - 3\frac{a_4 k_B T}{m^2 \omega^4} + \frac{15}{2} \frac{a_3^2 k_B T}{m^3 \omega^6} + \dots\right)},$$

$$U = F + TS = Nk_B T \frac{1 - 6\frac{a_4 k_B T}{m^2 \omega^4} + 15\frac{a_3^2 k_B T}{m^3 \omega^6} + \dots}{\left(1 - 3\frac{a_4 k_B T}{m^2 \omega^4} + \frac{15}{2} \frac{a_3^2 k_B T}{m^3 \omega^6} + \dots\right)} \Rightarrow,$$

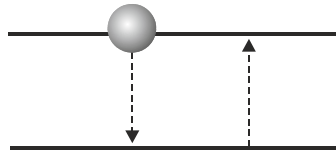
$$U \approx Nk_B T \left(1 - 3 \frac{a_4 k_B T}{m^2 \omega^4} + \frac{15}{2} \frac{a_3^2 k_B T}{m^3 \omega^6} + \dots \right), \quad (3.95)$$

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} \approx Nk_B + Nk_B^2 \left(\frac{15 a_3^2}{m^3 \omega^6} - \frac{6 a_4}{m^2 \omega^4} \right) T + \dots. \quad (3.96)$$

Vidíme, že anharmoničnost vibrací v krystalech nebo molekulách vede k narušení Du-longova Petitova zákona. V tepelné kapacitě se objevuje lineární a případně i kvadratický člen v teplotě.

Poznamenejme, že pokud položíme čtvrtou mocninu x v rozvoji energie (3.91) přesně rovnou nule, nebude integrál (3.92) konvergovat a systém bude nestabilní, při rostoucí výchylce z rovnováhy půjde potenciální energie k nekonečné hodnotě. Pokud budeme předpokládat, že čtvrtá mocnina x v rozvoji je byť jen velmi malá, zajistíme konvergenci integrálu i stabilitu zkoumaného systému.

3.5.5 Dvouhladinový systém



Nalezneme chování kvantového systému s dvěma blízkými energetickými hladinami $\varepsilon_0 = 0$ a $\varepsilon_1 = \varepsilon$ s degeneračními faktory g_0 a g_1 . Partiční suma pro jednu částici bude mít jen dva členy

$$z = g_0 + g_1 \exp(-\beta\varepsilon). \quad (3.97)$$

Nyní budeme postupovat standardně:

$$Z = \left[g_0 + g_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \right]^N, \quad (3.98)$$

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln \left[g_0 + g_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \right], \quad (3.99)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N k_B \ln \left[g_0 + g_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \right] + \frac{N\varepsilon/T}{\left[1 + g \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \right]}; \quad g \equiv \frac{g_0}{g_1}, \quad (3.100)$$

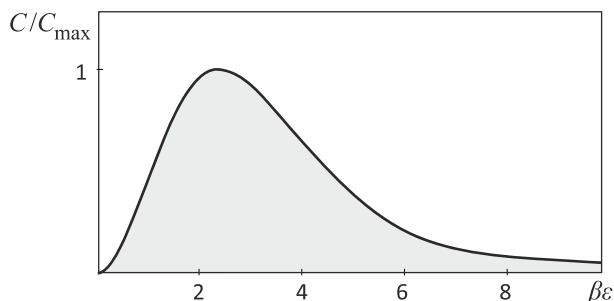
$$U = F + TS = \frac{N\varepsilon}{\left[1 + g \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \right]}, \quad (3.101)$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{Ng \varepsilon^2}{k_B T^2} \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{\left[1 + g \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\right]^2}, \quad (3.102)$$



$$c_V = \frac{C_V}{N} = \frac{g \varepsilon^2}{k_B T^2} \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{\left[1 + g \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\right]^2}. \quad (3.103)$$

Dostali jsme velmi známý vztah pro příspěvek dvouhladinového systému k měrnému teplu. Příspěvek konverguje k nule v oblasti nízkých i vysokých teplot. To znamená, že existuje teplota, při které je příspěvek k měrnému teplu maximální. Maximum je možné určit numericky, pro $g = 1$ vychází $c_{\max} \sim 0,34 k_B$.



Obr. 111: Tepelná kapacita dvouhladinového systému.

Více se o tepelných kapacitách, rotačních a vibračních spektrech a vztahu mezi termodynamikou, statistickou fyzikou a chemií dozvíte z online učebnice [41]. Zajímavé informace o spektroskopii rotačních a vibračních stavů naleznete také v publikaci [42].

