

TF3: STATISTICKÁ FYZIKA



STUDIJNÍ TEXT PRO ZVÍDAVÉ

PETR KULHÁNEK

PŘEDMLUVA

Chceme-li popisovat chování velkého souboru mnoha stejných systémů (klasickým příkladem je plyn složený z mnoha stejných molekul), můžeme v podstatě použít jen čtyři přístupy:

- 1) chování prohlásíme za „boží zázrak“ a dále nezkoumáme.
- 2) na základě výsledků jednoduchých experimentů se snažíme nalézt zákony, kterými se soubor řídí. Například zjistíme, že v uzavřené nádobě roste tlak s rostoucí teplotou či rostoucím počtem částic a naopak tlak plynu klesá, budeme-li zvětšovat rozměry nádoby. Kombinací těchto vztahů můžeme nalézt stavovou rovnici. Vždy však musíme mít na mysli, že jde o odvození na základě experimentů, bez zkoumání podstaty jevů samotných a ne vždy budeme zcela rozumět, kdy odvozené zákony přesně platí. Tímto přístupem se zabývá *termodynamika* a nazývá se popisný, odvozený ze zkušenosti, neboli *fenomenologický*.
- 3) pokusíme se vypočítat trajektorii každé částičky tvořící soubor ze základních zákonů, například z Hamiltonových rovnic. Tento postup musí nutně selhat u souborů mnoha částic, kde je takový popis nad naše možnosti. Můžeme ale použít různé numerické metody, nepopisovat všechny systémy ze souboru a podobně.
- 4) zákony popisující chování souboru jako celku se pokoušíme odvodit teoreticky ze znalosti chování jednotlivých členů systému statistickými metodami. Získané výsledky mají pravděpodobnostní charakter, ale u souborů mnoha částic to vůbec není na závadu, spíše naopak. Tímto přístupem se zabývá *statistická fyzika*.

Soubor systémů popisovaný metodami statistické fyziky může být velmi rozmanitý. Může jít o jednoduchý monoatomární plyn, o neutronovou hvězdu složenou z neutronů či o feromagnetikum složené z mnoha elementárních magnetků (spinů). Systémy popisovaného souboru mohou být jak klasické, tak kvantové. Již v kvantové teorii jsme se zmínili o mimořádně důležitosti harmonického oscilátoru, a proto i v této části budeme věnovat pozornost souboru kvantových harmonických oscilátorů.

Samozřejmě si odvodíme jednoduché zákony ideálního plynu, stavovou rovnici, ze statistického hlediska se seznámíme s pojmem entropie. Stejně tak ale budeme studovat kvantové systémy fermionů a bosonů nebo mnoha elementárních kvantových rotátorů (například rotujících molekul).

Přeji všem hodně úspěchů při studiu této mimořádně krásné a elegantní partie fyziky, s jejímiž počátky jsou spjata jména takových velikánů, jako byli například Ludwig Boltzmann či Josiah Gibbs nebo v kvantové statistice Enrico Fermi, Paul Dirac, Satyendra Bose a Albert Einstein.

Aktuální verzi učebního testu a hyperlink na nahrávky přednášek z roku 2015 naleznete na serveru www.aldebaran.cz v sekci Studium.

6. 10. 2015, Petr Kulhánec

OBSAH

3 STATISTICKÁ FYZIKA	5
3.1 (M) NĚCO Z MATEMATIKY	5
3.1.1 UŽITEČNÉ VZTAHY	5
3.1.2 PFAFFOVY DIFERENCIÁLNÍ FORMY	5
3.2 VYBRANÉ PARTIE Z TERMODYNAMIKY	9
3.2.1 PRVNÍ A DRUHÁ VĚTA TERMODYNAMICKÁ	9
3.2.2 TERMODYNAMICKÉ POTENCIÁLY	10
3.3 ZÁKLADNÍ POJMY STATISTICKÉ FYZIKY	13
3.3.1 SLOVNÍČEK POJMŮ	13
3.3.2 ERGODICKÝ PROBLÉM	16
3.3.3 LIOUVILLŮV TEORÉM	17
3.4 GIBBSŮV KANONICKÝ SOUBOR	20
3.4.1 ODVOZENÍ ROZDĚLENÍ	20
3.4.2 KONSTANTY ROZDĚLENÍ	21
3.4.3 PARTIČNÍ SUMA	23
3.5 JEDNODUCHÉ PŘÍKLADY	26
3.5.1 IDEÁLNÍ PLYN	26
3.5.2 PRAVDĚPODOBNOSTNÍ ROZDĚLENÍ ČÁSTICE VE VNĚJŠÍM POLI	28
3.5.3 KLASICKÝ OSCILÁTOR	31
3.6 DALŠÍ PŘÍKLADY	33
3.6.1 KVANTOVÝ OSCILÁTOR (VIBRÁTOR)	33
3.6.2 KVANTOVÝ ROTÁTOR	37
3.6.3 DVOUATOMÁRNÍ PLYN	39
3.6.4 ANHARMONICKÝ OSCILÁTOR	41
3.6.5 DVOUHLADINOVÝ SYSTÉM	42
3.7 GRANDKANONICKÝ SOUBOR	44
3.7.1. ODVOZENÍ ROZDĚLENÍ	44
3.7.2 KONSTANTY ROZDĚLENÍ	44
3.7.3 PARTIČNÍ SUMA	46
3.8 FERMIONY A BOSONY	48
3.8.1 FERMIHO-DIRACOVO A BOSEHO-EINSTEINOVO ROZDĚLENÍ	49
3.8.2 SOUBOR FERMIONŮ (BÍLÝ TRPASLÍK, NEUTRONOVÁ HVĚZDA)	51
3.8.3 SOUBOR FOTONŮ (PLANCKŮV VYZAŘOVACÍ ZÁKON)	54
3.9 FLUKTUACE A ENTROPIE	61
3.9.1 FLUKTUACE	61
3.9.2 ENTROPIE	64
3.10 ELEKTRICKY A MAGNETICKY AKTIVNÍ SYSTÉMY	66
3.10.1 ZÁKLADNÍ POJMY	66
3.10.2 MAGNETICKY AKTIVNÍ MATERIÁLY	69
3.10.3 MŘÍŽOVÉ MODEL Y	75
3.11 MONTE CARLO METODY	79
3.11.1 REALIZACE ROZDĚLENÍ	79
3.11.2 MC METODY PRO MŘÍŽOVÉ MODEL Y	84
3.11.3 OPTIMALIZACE A ŘÍZENÉ OCHLAZOVÁNÍ	86
DODATKY	88
VÝPOČET GAUSSOVA INTEGRÁLU	88
VÝPOČET INTEGRÁLU VE STEFANOVĚ-BOLTZMANNOVĚ ZÁKONĚ	88

3 STATISTICKÁ FYZIKA

3.1 (M) NĚCO Z MATEMATIKY

3.1.1 Užitečné vztahy

Na úvod si připomeňme přehled vztahů užitečných ve statistické fyzice. Neučte se je z paměti, ale naučte se je používat. Odvození naleznete v každé základní učebnici matematiky a pro nás není podstatné. Ve vztazích je označeno $n! = n(n-1)\dots 1$; $n!! = n(n-2)(n-4)\dots 1$.

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}; a > 0; n = 1, 2, \dots \quad (\text{V1})$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n-1)!! \sqrt{\pi}}{2^{n+1} a^{(2n+1)/2}}; a > 0; n = 1, 2, \dots \quad (\text{V2})$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}; a > 0; n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{V3})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}; a > 0 \quad (\text{Gaussův integrál}) \quad (\text{V4})$$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}; a > 0 \quad (\text{V5})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2+bx} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{+b^2/4a}; a > 0 \quad (\text{V6})$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} q^n = \frac{1}{1-q}; |q| < 1 \quad (\text{součet geometrické řady}) \quad (\text{V7})$$

$$V_{2N} = \frac{\pi^N}{N!} R^{2N}; \quad (\text{objem koule v sudém počtu dimenzí}) \quad (\text{V8})$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x + 1} dx \cong 5.6822; \quad \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}. \quad (\text{V9})$$

3.1.2 Pfaffovy diferenciální formy

Určitě si vzpomínáte na pojem malého přírůstku funkce více proměnných, neboli diferenciálu. Například k funkci

$$f(x, y) = x^2 + y^2 \quad (3.1)$$

je prvním diferenciálem výraz

$$df = 2x dx + 2y dy. \quad (3.2)$$

Zkusme nyní úlohu obrátit. Představme si, že napíšeme podobný výraz, jako je na pravé straně rovnice (3.2), a budeme se ptát, zda existuje funkce, ke které by výraz byl prvním diferenciálem. Například

$$d\omega_1 = 2x dx + 2y dy, \quad (3.3)$$

$$d\omega_2 = 2y dx + xy dy. \quad (3.4)$$

K prvnímu výrazu taková funkce existuje, jde o funkci (3.1), zatímco k druhému výrazu takovou funkci nikdy nenajdeme. Obecně výrazy tohoto typu nazýváme Pfaffovy diferenciální formy. Jsou pojmenovány podle německého matematika Johanna Friedricha Pfaffa (1765–1825). Obecnou Pfaffovu formu můžeme zapsat ve tvaru

$$d\omega = a_1(x_1, \dots, x_n) dx_1 + \dots + a_n(x_1, \dots, x_n) dx_n \quad (3.5)$$

nebo použijeme-li úspornější sumační konvenci, má zápis jednodušší tvar

$$d\omega = a_k(\mathbf{x}) dx_k. \quad (3.6)$$

Položená otázka tedy je: Kdy je Pfaffova forma ve tvaru úplného diferenciálu nějaké funkce? Odpověď je velmi zajímavá. Všechny diferenciální formy se dělí na dvě veliké skupiny. První z nich není ve tvaru úplného diferenciálu nějaké funkce a tento typ nemá žádné „hezské“ vlastnosti. Druhý typ je ve tvaru úplného diferenciálu nějaké funkce, má mnoho velmi elegantních vlastností a velmi snadno se s ním pracuje. Proto matematici i fyzici vždy dávají přednost diferenciálním formám ve tvaru úplného diferenciálu. Zformulujme nyní tzv. větu o pěti ekvivalencích:

Věta o pěti ekvivalencích: Necht' má diferenciální forma $d\omega = a_k dx_k$ koeficienty, které mají spojitě derivace do druhého řádu včetně. Potom jsou následující tvrzení ekvivalentní:

- 1) Existuje funkce $f(x_1, \dots, x_n)$ taková, že forma je jejím prvním diferenciálem, tj. koeficienty formy jsou parciálními derivacemi této funkce:

$$a_k = \frac{\partial f}{\partial x_k}. \quad (3.7)$$

- 2) Existuje funkce ϕ taková, že křivkový integrál mezi dvěma body je jen rozdílem koncové a počáteční hodnoty této funkce (nazýváme ji potenciálem diferenciální formy):

$$\int_A^B a_k dx_k = \phi(B) - \phi(A). \quad (3.8)$$

- 3) Křivkový integrál mezi dvěma body nezávisí na křivce (cestě integrace):

$$\int_{\gamma} a_k dx_k \quad \text{nezávisí na křivce } \gamma. \quad (3.9)$$

- 4) Křivkový integrál po jakékoli uzavřené křivce z diferenciální formy je nulový:

$$\oint a_k dx_k = 0. \quad (3.10)$$

- 5) Koeficienty formy splňují relace:

$$\frac{\partial a_k}{\partial x_l} = \frac{\partial a_l}{\partial x_k} \quad \text{pro } \forall k, l. \quad (3.11)$$

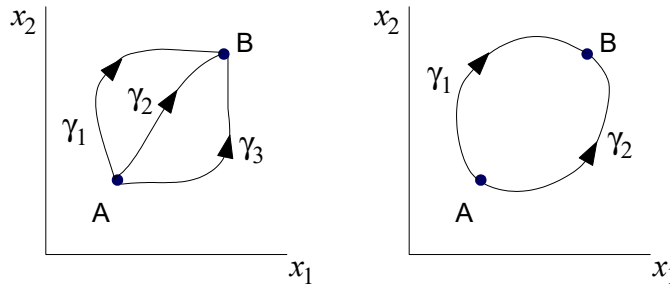
Poznámky:

- Máme-li diferenciální formu, buď pro ni platí všechny vlastnosti vyjmenované ve větě o pěti ekvivalencích, nebo žádná z nich. Neexistuje nic mezitím.
- V důkazu věty by stačilo dokázat jen implikace „kruhem“ $1 \Rightarrow 2 \Rightarrow \dots \Rightarrow 5 \Rightarrow 1$. Tím je možné se od každého tvrzení dostat ke kterémukoli dalšímu. Celý důkaz zde provádět nebudeme, omezíme se jen na některé části.
- Páté tvrzení je vlastně návodem jak poznat „správné“ diferenciální formy, tj. formy ve tvaru úplného diferenciálu. Ověříme-li, že platí vlastnost 5), platí už i všechny vlastnosti ostatní.

- Ve fyzice bychom řekli, že koeficienty a_k diferenciální formy tvoří konzervativní pole, jde například o pole gravitační. Křivkový integrál z gravitační síly má význam vykonané mechanické práce. Ta nezávisí na cestě mezi dvěma body, po uzavřené křivce je nulová, existuje potenciální energie a vykonaná práce je rozdílem potenciální energie v koncovém a počátečním bodě. I poslední podmínka je snadno interpretovatelná. Převědeme-li oba členy na levou stranu,

$$\frac{\partial a_k}{\partial x_l} - \frac{\partial a_l}{\partial x_k} = 0 \quad \text{pro } \forall k, l,$$

nejde o nic jiného, než o podmínku, že rotace pole je nulová a jde tedy o nevírové pole.



Důkaz: Naznačme nyní důkaz některých implikací věty o pěti ekvivalencích:

Implikace 1 $\Rightarrow$ 2:

Zkusme najít ve fázovém prostoru $(x_1, \dots, x_n)$ integrál z diferenciální formy ve tvaru úplného diferenciálu mezi dvěma body A a B:

$$\int_A^B d\omega = \int_A^B a_k dx_k \stackrel{(1)}{=} \int_A^B \frac{\partial f}{\partial x_k} dx_k = \int_A^B df = f(B) - f(A).$$

Je-li diferenciální forma ve tvaru úplného diferenciálu, potom jsou koeficienty dány parciálními derivacemi funkce f a výsledný integrál je pouze rozdílem hodnot funkce f v počátečním a koncovém bodě. Hledaným potenciálem diferenciální formy je tak sama funkce f .

Implikace 2 $\Rightarrow$ 3:

Záleží-li hodnota integrálu jen na koncové a počáteční hodnotě funkce f , nezávisí potom na integrační křivce. Je zcela lhostejné, zda integrujeme po křivce γ_1 , γ_2 , nebo γ_3 na obrázku.

Implikace 3 $\Rightarrow$ 4:

Uzavřenou křivku v pravé části obrázku si představíme jako součet dvou jednotlivých křivek. Musíme ale dávat pozor na orientaci křivky, která mění znaménko křivkového integrálu:

$$\oint d\omega = \int_{\gamma_1} d\omega + \int_{-\gamma_2} d\omega = \int_{\gamma_1} d\omega - \int_{\gamma_2} d\omega \stackrel{(3)}{=} 0.$$

Implikace 1 $\Rightarrow$ 5:

Důkaz je velmi jednoduchý a je založen na záměnnosti druhých derivací funkce f :

$$\frac{\partial a_k}{\partial x_l} \stackrel{(1)}{=} \frac{\partial}{\partial x_l} \left(\frac{\partial f}{\partial x_k} \right) = \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\partial f}{\partial x_l} \right) = \frac{\partial a_l}{\partial x_k}.$$

● **Příklad 1:** Zjistěte, zda je forma $d\omega$ ve tvaru úplného diferenciálu:

$$d\omega = 2xy dx + x^2 dy.$$

Z podmínky (5) věty o pěti ekvivalencích nalezneme „křížové“ derivace

$$a_x = 2xy; \quad a_y = x^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial a_x}{\partial y} = 2x; \quad \frac{\partial a_y}{\partial x} = 2x.$$

Obě derivace jsou si rovné, a diferenciální forma je proto ve tvaru úplného diferenciálu. Snadno ověříte, že jde o úplný diferenciál funkce

$$f(x, y) = x^2 y.$$

■ **Příklad 2:** Zjistěte, zda je forma $d\omega$ ve tvaru úplného diferenciálu:

$$d\omega = \frac{x}{y} dx + dy.$$

Pro „křížové“ derivace máme:

$$a_x = \frac{x}{y}; \quad a_y = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial a_x}{\partial y} = -\frac{x}{y^2}; \quad \frac{\partial a_y}{\partial x} = 0.$$

Derivace si rovný nejsou, a proto diferenciální forma není ve tvaru úplného diferenciálu a neexistuje funkce f taková, že by forma byla jejím prvním diferenciálem. ■

Ne všechny diferenciální formy, které nejsou ve „správném“ tvaru je však třeba zatratit. Některé z nich lze snadno „spravit“. Formu z příkladu 2 lze opravit vynásobením funkcí y :

$$d\sigma = y d\omega = y \left(\frac{x}{y} dx + dy \right) = x dx + y dy.$$

Nová diferenciální forma zjevně má potenciál a je diferenciálem funkce $(x^2 + y^2)/2$. Pokud zjistíme, že diferenciální forma není ve tvaru úplného diferenciálu, můžeme se pokusit najít tzv. integrační faktor μ , aby nová forma

$$d\sigma = \mu(x_1, \dots, x_n) d\omega \tag{3.12}$$

již byla ve tvaru úplného diferenciálu. To se ale bohužel ne vždy musí podařit, zejména u diferenciálních forem mnoha proměnných je hledání integračního faktoru mimořádně obtížné. Pro diferenciální formy s počtem proměnných do tří ale existuje integrační faktor vždy:

Věta: Pro $n < 3$ existuje vždy integrační faktor Pfaffovy diferenciální formy.

Důkaz: Zkoumejme, zda je nová forma $d\sigma = \mu(x_1, \dots, x_n) a_k(x_1, \dots, x_n) dx_k$ ve tvaru úplného diferenciálu. Hledáme tedy funkci f , již je nová forma úplným diferenciálem, tj.

$$\frac{\partial f}{\partial x_k} = \mu a_k.$$

To bude možné tehdy, když si budou rovné křížové derivace koeficientů:

$$\frac{\partial \mu a_k}{\partial x_l} = \frac{\partial \mu a_l}{\partial x_k} \quad \text{pro } \forall k, l.$$

Z těchto rovnic je třeba určit integrační faktor. Aby byla úloha řešitelná, musí být jejich celkový počet menší než dimenze prostoru n :

$$\binom{n}{2} < n \quad \Rightarrow \quad \frac{n(n-1)}{2} < n \quad \Rightarrow \quad n < 3.$$

Pro diferenciální formy s více než dvěma proměnnými nemáme obecně existenci integračního faktoru žádným způsobem zaručenu.

Existují i vytríbenější věty, které za určitých podmínek umožňují existenci integračního faktoru ve více dimenzích (například Caratheodóryho princip), ale ty jsou nad rámec této učebnice.

3.2 VYBRANÉ PARTIE Z TERMODYNAMIKY

Tato část není v žádném případě nějakým systematickým výkladem termodynamiky. Jde jen o přehled některých pojmů z tohoto oboru, které budou potřeba k porovnání výsledků termodynamiky a statistické fyziky. V termodynamice budeme hovořit o popisované *soustavě*. Ve statistické fyzice pak budeme důsledně rozlišovat *systém* (jedna popisovaná entita) a *soubor* (velké množství těchto entit).

3.2.1 První a druhá věta termodynamická

První věta termodynamická není nic jiného než zákon zachování energie soustavy:

Vnitřní energie soustavy se může zvýšit dodaným teplem nebo přidáním dalších částic a snížit soustavou vykonanou prací.

$$dU = dQ - dA + dU_N \quad (3.13)$$

Sama vnitřní energie soustavy je úplným diferenciálem. Členy na pravé straně ale úplnými diferenciály nejsou. Plyne to z mnoha experimentů. Dodané teplo dQ je různé po různých cestách ve fázovém prostoru (p, V, T) a závisí tak na cestě. Podobně je to i s dalšími členy na pravé straně. Podívejme se na jednotlivé členy podrobněji:

Práce vykonaná soustavou (dA)

Práce vykonaná soustavou může být nejrůznější povahy: mechanické, elektrické, magnetické, polarizační, elastické, atd. a výsledný výraz je součtem mnoha členů. Prozatím se ale spokojíme jen s výrazem pro mechanickou práci, elektrické a magnetické členy budeme diskutovat později.

$$dA = F dl + \dots = pS dl + \dots = p dV + \dots \quad (3.14)$$

Vnitřní energie spojená se změnou počtu částic (dU_N)

Přicházejí-li do soustavy další částice z vnějšku, roste vnitřní energie soustavy úměrně přírůstku částic:

$$dU_N = \mu dN. \quad (3.15)$$

Koeficient úměrnosti μ se nazývá chemický potenciál soustavy a závisí na typu látky, ze které se soustava skládá. Z matematického hlediska o žádný skutečný potenciál nejde a název má jen historický původ. Obsahuje-li soustava více druhů částic, je přírůstek vnitřní energie spojený se změnou počtu částic dán součtem podobných členů přes všechny druhy částic (používáme sumační konvenci):

$$dU_N = \mu_k dN_k \quad (3.16)$$

Tepelná energie (dQ)

Teplo je jedním z ústředních pojmů termodynamiky a je proto obzvláště nepříjemnou záležitostí, že není ve tvaru úplného diferenciálu. Naštěstí lze ukázat, že vždy existuje integrační faktor, který teplo převede na diferenciální formu ve tvaru úplného diferenciálu. To je obsahem *druhé věty termodynamické*, která se vyskytuje v mnoha podobách. Pro nás bude nejdůležitější tvar:

K diferenciálu tepla existuje integrační faktor. Je jím převrácená hodnota absolutní teploty. Nově vzniklou úplnou diferenciální formu nazýváme entropie a označujeme ji dS :

$$dS \equiv \frac{1}{T} dQ \quad (3.17)$$

- Existují i jiné formulace druhé věty termodynamické, které mají hluboký význam pro termodynamiku, například: *Neexistuje perpetuum mobile druhého druhu (stroj trvale*

a cyklicky konající práci ochlazením teplotní lázně). To, jak spolu obě formulace souvisí, může čtenář nalézt v každé učebnici termodynamiky.

- Ke správnému integračnímu faktoru lze dojít například rozбором Carnotova cyklu, kde se ukazuje, že integrace dQ závisí na cestě integrace, ale integrace veličiny dQ/T je nezávislá na cestě, a je proto úplným diferenciálem.
- To, že převrácená hodnota teploty je správným integračním faktorem diferenciálu tepla, lze také ukázat porovnáním derivací „křížem“ u diferenciálu entropie.
- V termodynamice rovnovážných dějů má entropie význam diferenciálu tepla, který je integračním faktorem opraven na úplný diferenciál. Pro entropii platí všechny tvrzení věty o pěti ekvivalencích: integrál z entropie nezávisí na cestě, integrál po uzavřené křivce (cyklický děj) je nulový, atd. Proto vždy dáváme přednost entropii a místo diferenciálu tepla píšeme:

$$dQ = T dS. \quad (3.18)$$

Po vyjádření všech veličin na pravé straně první věty termodynamické (3.13) získáme tvar, který budeme používat:

$$! \quad dU = T dS - p dV + \mu_k dN_k. \quad (3.19)$$

V posledním členu používáme sumační konvenci, sčítá se přes všechny druhy částic, jejichž počet se může měnit (například v plazmatu elektrony, neutrální částice a ionty).

3.2.2 Termodynamické potenciály

V minulé kapitole jsme se seznámili se dvěma veličinami, které tvoří diferenciální formy ve tvaru úplného diferenciálu. Jde o vnitřní energii a entropii. Existuje však postup, kterým můžeme vytvářet celou řadu dalších, velmi užitečných úplných diferenciálních forem. Zde se zmíníme o entalpii, volné energii, Gibbsově potenciálu a grandkanonickém potenciálu. Právě význam těchto veličin je pro statistickou fyziku velmi důležitý.

Entalpie H

Pravou stranu diferenciálu vnitřní energie (3.19) „zúplníme“ v členu $p dV$. Zapišeme ho jako $d(pV) - V dp$ a první člen převedeme na levou stranu. Tak získáme novou veličinu ve tvaru úplného diferenciálu, tzv. entalpii:

$$\begin{aligned} dU &= T dS - p dV + \mu_k dN_k, \\ dU &= T dS - d(pV) + V dp + \mu_k dN_k, \\ d(U + pV) &= T dS + V dp + \mu_k dN_k. \end{aligned}$$

Pro nově zavedenou veličinu můžeme napsat celou řadu relací. Známe její definici (nalevo v závorce) a také známe její první diferenciál (pravá strana rovnosti). Z tvaru prvního diferenciálu poznáme, na kterých veličinách entalpie závisí. Navíc víme, že jde o úplný diferenciál, tj. parciální derivace entalpie dají koeficienty diferenciální formy na pravé straně:

$$\begin{aligned} H &\equiv U + pV, \\ dH &= T dS + V dp + \mu_k dN_k, \\ H &= H(S, p, N_k), \end{aligned} \quad (3.20)$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, N_k}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, N_k}, \quad \mu_k = \left(\frac{\partial H}{\partial N_k} \right)_{S, p, N_{i \neq k}}.$$

Ze znalosti entalpie můžeme určit teplotu, objem a chemické potenciály soustavy. Z první relace (3.20) můžeme také určit za pomoci entalpie vnitřní energii soustavy:

$$U = H - pV = H - p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right). \quad (3.21)$$

Tato rovnice se nazývá *Gibbsova-Helmholtzova rovnice prvního druhu*. Z vnitřní energie pak můžeme počítat tepelné kapacity soustavy i další veličiny.

- Indexy u parciálních derivací znamenají, že příslušné veličiny jsou při derivování konstantní, zkrátka si jich nevšímáme tak, jak jsme běžně zvyklí. V termodynamice, kde děje závisí na cestě, bývá zvykem tuto cestu explicitně vyznačovat. V našem textu budeme automaticky rozumět, že veličiny, podle kterých se derivace neprovádí, jsou konstantní, a indexy nadále nebudeme psát.
- Písmeno H znamená velké řecké éta (souvisí se slovem enthalpy).

Volná energie F

Budeme postupovat obdobně jako u entalpie, jen nyní ve výrazu (3.19) pro vnitřní energii zúplníme člen $T dS$:

$$\begin{aligned} dU &= T dS - p dV + \mu_k dN_k, \\ d(U - TS) &= -S dT - p dV + \mu_k dN_k. \end{aligned}$$

Opět tak získáváme novou diferenciální formu ve tvaru úplného diferenciálu, kterou nazýváme *volná energie*. Stejně jako u entalpie můžeme kromě definice ihned napsat celou řadu relací:

$$\begin{aligned} F &\equiv U - TS, \\ dF &= -S dT - p dV + \mu_k dN_k, \\ F &= F(T, V, N_k), \\ S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right), \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right), \quad \mu_k = \left(\frac{\partial F}{\partial N_k} \right). \end{aligned} \quad (3.22)$$

Právě volná energie má ve statistické fyzice mimořádný význam. Uvidíme totiž, že tuto veličinu na základě statistických úvah budeme schopni zjistit. Volná energie je funkcí snadno představitelných veličin: teploty, objemu soustavy a počtu částic různých druhů. Poznáme-li tuto funkci, snadno pouhým derivováním určíme entropii soustavy, jejíž intuitivní pochopení často naráží na problémy. Derivováním volné energie podle objemu zjistíme tlak v soustavě, tedy stavovou rovnici, a derivováním podle počtu částic můžeme určit chemické potenciály soustavy. Co více si přát? Snad ještě vnitřní energii, ale ani to není problém. Z definice volné energie $F = U - TS$ určíme $U = F + TS$ a dosadíme již vypočtenou hodnotu entropie:

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right). \quad (3.23)$$

Jde o tzv. *Gibbsovu-Helmholtzovu rovnici druhého druhu*, jež je východiskem k mnoha dalším odvozeným veličinám, které se počítají z vnitřní energie.

❖ **Příklad 3:** Dokažte, že Gibbsovu-Helmholtzovu rovnici (3.23) lze zapsat v jednoduchém tvaru $U = \partial(\beta F)/\partial\beta$, kde $\beta \equiv 1/T$. ▮

Gibbsův potenciál G

Naprosto stejným postupem jako v předchozích případech zúplníme diferenciál vnitřní energie v obou členech $p dV$ a $T dS$. Výsledkem je nová veličina, Gibbsův potenciál, pro který zřejmě platí:

$$\begin{aligned}
G &\equiv U - TS + pV, \\
dG &= -S dT + V dp + \mu_k dN_k, \\
G &= G(T, p, N_k),
\end{aligned} \tag{3.24}$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right), \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right), \quad \mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial N_k}\right).$$

Gibbsův potenciál má velký význam pro chemii a termodynamiku, my ho ve statistické fyzice nevyužijeme. Kulaté závorky znamenají, že veškeré ostatní veličiny (kromě té, podle které se derivuje) jsou drženy konstantní, indexy již nevypisujeme.

Grandkanonický potenciál Ω

Posledním z potenciálů, který pro nás bude mít velký význam, je grandkanonický potenciál. Diferenciál vnitřní energie zúplníme v členech $T dS$ a μdN . Výsledek je:

$$\begin{aligned}
\Omega &\equiv U - TS - \mu_k N_k, \\
d\Omega &= -S dT - p dV - N_k d\mu_k, \\
\Omega &= \Omega(T, V, \mu_k),
\end{aligned} \tag{3.25}$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right), \quad p = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right), \quad N_k = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_k}\right).$$

Ve statistické fyzice souborů s proměnným počtem částic budeme schopni, alespoň teoreticky, určit právě grandkanonický potenciál. Z něho pak již snadno nalezneme entropii soustavy, tlak (stavovou rovnici) a počty jednotlivých částic. Z definice grandkanonického potenciálu potom vypočteme vnitřní energii:

$$U = \Omega + TS + \mu_k N_k = \Omega - T\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right) - \mu_k \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_k}\right), \tag{3.26}$$

která je východiskem k výpočtu mnoha dalších veličin.

3.3 ZÁKLADNÍ POJMY STATISTICKÉ FYZIKY

3.3.1 Slovníček pojmů

Systém

Systémem rozumíme jakoukoli popisovanou entitu. Sadu nezávislých parametrů nutných k popisu nazýváme zobecněné souřadnice. Standardními postupy teoretické mechaniky přiřadíme každé zobecněné souřadnici zobecněnou hybnost. Známe-li počáteční hodnoty souřadnic a hybností, můžeme v klasické fyzice předpovědět trajektorii systému za pomoci Hamiltonových rovnic. Jde-li o kvantový systém, je stav dán vektorem v Hilbertově prostoru a časový vývoj určíme působením evolučního operátoru. V tomto případě má trajektorie pravděpodobnostní charakter a je kvantově „rozmazána“.

Fázový prostor

Fázovým prostorem nazýváme prostor zobecněných souřadnic a hybností (q, p) . Nepíšeme-li indexy, automaticky myslíme celé množiny všech zobecněných souřadnic a hybností. Proč se používají hybnosti namísto rychlostí? Je pro to hned několik důvodů:

- Chceme-li sledovat časový vývoj, používáme Hamiltonovy rovnice pro polohy a hybnosti.
- Svět je na elementární úrovni kvantově rozmazán díky Heisenbergovým relacím neurčitosti. Ty platí opět mezi zobecněnou souřadnicí a jí příslušející zobecněnou hybností.
- Je-li situace symetrická vzhledem k posunutí v některé zobecněné souřadnici, zachovává se příslušná zobecněná hybnost. Tyto dvě veličiny neoddelitelně patří k sobě.
- Poissonovy závorky zobecněných souřadnic a odpovídajících zobecněných hybností jsou rovny jedné, ostatní závorky jsou nulové.
- Ve statistické fyzice uvidíme, že ve fázovém prostoru s osami (q, p) se při statistickém vývoji mnoha systémů zachovává objem a soubor systémů se chová jako nestlačitelná kapalina (Liouvillův teorém), což je pro popis velmi výhodné.

Soubor

Souborem rozumíme velké množství stejných systémů se stejným fázovým prostorem. Systémy mohou mít různé počáteční podmínky a ve fázovém prostoru jsou v daném okamžiku reprezentovány množinou mnoha bodů. Při časovém vývoji systémů se jednotlivé body přesouvají po svých fázových trajektoriích daných Hamiltonovými rovnicemi.

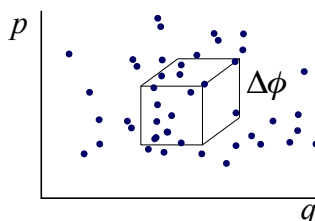
Fázový objem

Ve fázovém prostoru můžeme standardním způsobem zavést elementární objem fázového prostoru jako $2f$ rozměrný diferenciál (f je počet stupňů volnosti)

$$d\phi = dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f = \prod_k dq_k \prod_k dp_k = d^f q d^f p \quad (3.27)$$

Jde o přirozené zobecnění „běžného“ objemu ve třech dimenzích, kde píšeme $dV = dx dy dz$. Konečná oblast Ω fázového prostoru má potom objem

$$\Delta\phi = \int_{\Omega} d\phi = \int_{\Omega} d^f q d^f p. \quad (3.28)$$



● Příklad 4

Zadání: Určete fázový objem, který zaujímají ve fázovém prostoru harmonické oscilátory, jejichž maximální energie je E . Určete také, jaký objem zaujímá jedno kvantum energie harmonického oscilátoru.

Řešení: Z teoretické mechaniky víme, že fázovou trajektorií harmonického oscilátoru je elipsa. Harmonický oscilátor při svém pohybu zachovává energii, proto můžeme rovnici elipsy jednoduše zapsat jako rovnici energetické „nadvlochy“

$$H \equiv \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} = E. \quad (3.29)$$

Na této nadvloše (v tomto případě obyčejné elipse) se nacházejí oscilátory, které mají energii právě E . Uvnitř elipsy leží trajektorie oscilátorů s nižší energií, vně elipsy trajektorie oscilátorů s vyšší energií. Energetická nadvlocha vymezuje ve fázovém prostoru množinu (včetně hranice), v níž se mohou nacházet oscilátory, jejichž energie je menší nebo rovna E . Fázový objem této množiny bude

$$\phi = \int_{\Omega} dx dp; \quad \Omega = \left\{ (x, p) : \frac{m\omega^2 x^2}{2} + \frac{p^2}{2m} \leq E \right\} \quad (3.30)$$

Provedeme-li substituce $\xi = (m\omega^2/2)^{1/2} x$; $\eta = p/(2m)^{1/2}$, zjednoduší se oblast integrace na kruh (dvojměrnou kouli)

$$\phi = \frac{2}{\omega} \int_{\Omega} d\xi d\eta; \quad \Omega = \{ (\xi, \eta) : \xi^2 + \eta^2 \leq E \}. \quad (3.31)$$

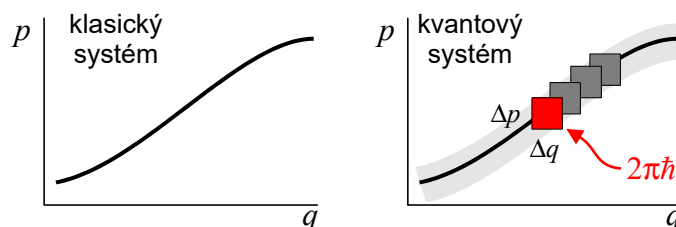
Výsledkem integrálu je objem 2D koule $V_2(E^{1/2})$, v tomto případě jde o obyčejnou plochu kruhu o poloměru $E^{1/2}$:

$$\phi = \frac{2}{\omega} \pi E. \quad (3.32)$$

Energetické spektrum harmonického oscilátoru „skáče“ po kvantech $\Delta E = \hbar\omega$, jednomu kvantu tedy bude příslušet velikost fázového prostoru

►
$$\Delta\phi = \frac{2}{\omega} \pi \Delta E = \frac{2}{\omega} \pi \hbar\omega = 2\pi\hbar. \quad (3.33)$$

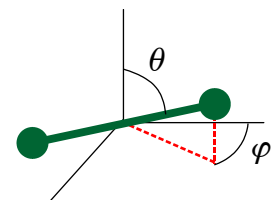
Hodnota $2\pi\hbar$ znamená velikost jednoho (jednorozměrného) stavu ve fázovém prostoru. Současně jde o velikost „pixelu“ rozmazání fázové trajektorie v kvantové teorii.



● Příklad 5

Zadání: Vypočítejte fázový objem, který ohraničuje energetická nadvlocha molekuly chovající se jako tuhá činka.

Řešení: Molekula má celkem 5 stupňů volnosti. Může se pohybovat jako celek (tento pohyb popíšeme souřadnicemi těžiště molekuly x, y, z) a může rotovat ve dvou nezávislých úhlech (popíšeme je úhly θ a φ sférických souřadnic). Fázový prostor má tak 5 souřadnicových os a 5



hybnostních os, je tedy deseti-rozměrný. Molekula o hmotnosti m se ve fázovém prostoru vždy nachází v některém bodě tzv. energetické nadplochy (každý z obou atomů má hmotnost $m/2$ a je vzdálen od těžiště $l/2$)

$$E = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + \frac{1}{2}m\left(\frac{l}{2}\right)^2 (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\phi}^2) = \text{const.}$$

Standardním postupem určíme hamiltonián

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + \frac{2}{ml^2} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right).$$

Nyní se již můžeme pustit do výpočtu objemu oblasti fázového prostoru, kterou uzavírá energetická nadplocha:

$$\begin{aligned} \phi &= \int_{H \leq E} dx dy dz d\phi d\theta dp_x dp_y dp_z dp_\phi dp_\theta \Rightarrow \\ \phi &= \int_V dx dy dz \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_{p_1^2 + \dots + p_5^2 \leq E} \sqrt{2} m^{5/2} l^2 d^5 p \Rightarrow \\ \phi &= 2^{5/2} \pi V m^{5/2} l^2 E^{5/2} V_5(1). \end{aligned}$$

V druhém řádku jsme provedli standardní substituce, podobně jako v předchozím příkladě. Diferenciál páté hybnosti má dvě části, ale integrál první z nich je nulový. Veličina $V_5(1)$ je objem jednotkové pěti-rozměrné koule. ▀

Váhový faktor

Každý stupeň volnosti je v kvantové teorii rozmazán s hodnotou „pixelu“ $2\pi\hbar$, kterou zaujímá jeden kvantový stav (a nemusí jít jen o kvantový oscilátor, pro který jsme tuto hodnotu odvodili). Ve více dimenzích je velikost „základního pixelu“ neboli velikost jednoho kvantového stavu $(2\pi\hbar)^f$ (jde o prostý součin „pixelů“ jednotlivých dimenzí). Velmi výhodné bude zavést bezrozměrný fázový objem výrazem

$$d\Gamma \equiv \frac{d\phi}{(2\pi\hbar)^f}; \quad \Delta\Gamma = \int_\phi \frac{d^f q d^f p}{(2\pi\hbar)^f}. \quad (3.34)$$

Tato bezrozměrná veličina se nazývá váhový faktor, využívá se zejména u kvantových systémů. Jde vlastně o fázový objem vydělený velikostí jednoho kvantového stavu, Γ má tedy význam počtu kvantových stavů obsažených ve fázovém objemu ϕ .

Hustota pravděpodobnosti

Bude-li soubor obsahovat velké množství systémů, můžeme zavést *hustotu počtu systémů* v elementu fázového objemu $\Delta N / \Delta\phi$. Čím bude toto číslo vyšší, tím více je v daném místě systémů a tím vyšší je pravděpodobnost nalézt v dané oblasti nějaký systém. *Hustota pravděpodobnosti* je úměrná hustotě počtu systémů ve fázovém prostoru. Z důvodu normování se někdy hustota pravděpodobnosti dělí ještě celkovým počtem částic. Také je možné využít bezrozměrný fázový objem (váhový faktor) a tak jsou celkem 4 možnosti zavedení a normování hustoty pravděpodobnosti:

$$\begin{aligned}
\rho &\equiv \frac{dN}{d\phi}, & dw &= \rho d\phi, & \int dw &= \int \frac{dN}{d\phi} d\phi = N; \\
\rho &\equiv \frac{1}{N} \frac{dN}{d\phi}, & dw &= \rho d\phi, & \int dw &= \int \frac{1}{N} \frac{dN}{d\phi} d\phi = 1; \\
\rho &\equiv \frac{dN}{d\Gamma}, & dw &= \rho d\Gamma, & \int dw &= \int \frac{dN}{d\Gamma} d\Gamma = N; \\
\rho &\equiv \frac{1}{N} \frac{dN}{d\Gamma}, & dw &= \rho d\Gamma, & \int dw &= \int \frac{1}{N} \frac{dN}{d\Gamma} d\Gamma = 1;
\end{aligned} \tag{3.35}$$

Celková pravděpodobnost je normována buď k jedné (tak tomu je nejčastěji v matematice) nebo k celkovému počtu částic. V této učebnici budeme využívat druhé a čtvrté možnosti normování hustoty pravděpodobnosti (k jedné).

Středování přes fázový prostor

Je-li známa hustota pravděpodobnosti, můžeme průměrovat dynamické proměnné přes fázový prostor. Sečteme hodnoty dynamické proměnné A pro všechny systémy s vahou danou hustotou pravděpodobnosti ρ :

$$\begin{aligned}
\langle A \rangle &\equiv \int A(q, p) dw = \int A(q, p) \rho d\phi && \text{nebo} \\
\langle A \rangle &\equiv \int A(q, p) dw = \int A(q, p) \rho d\Gamma && \text{nebo} \\
\langle A \rangle &\equiv \sum A_n w_n.
\end{aligned} \tag{3.36}$$

První případ platí, použijeme-li fázový prostor, druhý, použijeme-li váhový faktor, třetí pro systém s diskretními stavy, kde prostě sčítáme přes pravděpodobnosti jednotlivých stavů. Pravděpodobnosti splňují normovací podmínku

$$\int dw = 1; \quad \sum_n w_n = 1. \tag{3.37}$$

3.3.2 Ergodický problém

Střední hodnotu dynamické proměnné $A(q, p)$ v souboru mohou v zásadě určit dvojím způsobem. První z možností je středování přes soubor pomocí zavedené hustoty pravděpodobnosti:

$$\langle A \rangle \equiv \int A(q, p) dw = \int A(q, p) \rho d\Gamma. \tag{3.38}$$

Druhou z možností je zvolit si jeden ze systémů souboru a průměrovat veličinu A po dostatečně dlouhou dobu τ :

$$\bar{A} \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} A(q(t), p(t)) dt. \tag{3.39}$$

Samozřejmě by výsledek limity neměl záviset na počátečním čase t_0 . Velmi diskutovanou a velmi starou je otázka, zda obojím způsobem získáme též výsledek:

$$\langle A \rangle \stackrel{?}{=} \bar{A}. \tag{3.40}$$

Tento problém se nazývá ergodický problém, je vyřešen kladně v mnoha jednotlivých případech, ale obecné řešení pro mechanické systémy známo není. V tomto textu budeme středovat veličiny pomocí vztahu (3.38) a budeme doufat, že i průměrování (3.39) by vedlo ke stejnému výsledku.

3.3.3 Liouvillův teorém

Proudění zpravidla popisujeme hustotou a tokem nějaké aditivní veličiny A . Může jít o tok hmotnosti, náboje, tepla, energie a podobně. Hustota a tok jsou definovány vztahy

$$\rho = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta A}{\Delta V}, \quad (3.41)$$

$$\mathbf{j} = \rho \mathbf{u}$$

a tvoří relativistický čtyřvektor $(\rho, \mathbf{j})$ transformující se pomocí Lorentzovy matice. Veličina $\mathbf{u}(t, \mathbf{x})$ je rychlostní pole. Jestliže se při proudění veličina A zachovává, platí rovnice kontinuity

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \mathbf{u} = 0. \quad (3.42)$$

Jde o součet přes časovou i všechny prostorové derivace:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u_k}{\partial x_k} = 0.$$

V našem případě je věc jen nepatrně složitější. Aditivní veličinou je počet systémů v souboru, hustotou je hustota pravděpodobnosti. Tok ale musíme brát ve fázovém prostoru všech souřadnic a hybností

$$\mathbf{j} = (\rho \dot{q}_1, \dots, \rho \dot{q}_f, \rho \dot{p}_1, \dots, \rho \dot{p}_f),$$

stejně tak jako divergence v rovnici kontinuity bude obsahovat derivace přes všechny osy fázového prostoru:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \rho \dot{p}_k}{\partial p_k} = 0.$$

Je jasné, že pokud se systémy ve fázovém prostoru neztrácejí, musí takový zákon zachování počtu systémů platit. Provedme nyní derivace součinů:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} \rho + \frac{\partial \rho}{\partial p_k} \dot{p}_k + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} \rho = 0.$$

Ve třetím a pátém členu využijeme Hamiltonovy rovnice

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}; \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}$$

a dostaneme

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial^2 H}{\partial q_k \partial p_k} \rho + \frac{\partial \rho}{\partial p_k} \dot{p}_k - \frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k} \rho = 0.$$

Díky záměnnosti druhých parciálních derivací se nakonec oba zmíněné členy vyruší. Dostáváme tak rovnici kontinuity ve tvaru

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial \rho}{\partial p_k} \dot{p}_k = 0.$$

Vzhledem k tomu, že $\rho = \rho(t, q_k, p_k)$ dostáváme tak

$$\frac{d\rho}{dt} = 0. \quad (3.43)$$

Hustota pravděpodobnosti se nemění a pravděpodobnost výskytu systémů ve fázovém prostoru se chová jako nestlačitelná kapalina. Rovnice (3.43) se nazývá Liouvillov teorém a má ve statistické fyzice zásadní důležitost.

Poznámka: Rovnici kontinuity můžeme obdobně upravit i u proudění běžné tekutiny:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \mathbf{u} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \partial_k (\rho u_k) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial x_k} u_k + \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \rho = 0.$$

První dva členy dávají úplnou derivaci hustoty a poslední lze upravit za pomoci divergence:

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \operatorname{div} \mathbf{u} = 0$$

Je jasné, že proudění normální tekutiny je nestlačitelné $d\rho/dt = 0$, je-li $\operatorname{div} \mathbf{u} = 0$.

Hustota pravděpodobnosti je podle vztahu (3.43) konstantní. Kolik konstant máme ve výpočtu k dispozici? Počítáme-li zobecněné souřadnice a zobecněné hybnosti z Hamiltonových rovnic, vyjde řešení závislé na počátečním stavu (f polohách a f hybnostech), tj. obsahuje $2f$ integračních konstant pohybu, přesněji $2f - 1$, protože jednu konstantu spotřebujeme na volbu počátku časové osy t_0 :

$$q_k = q_k(t, \alpha_1, \dots, \alpha_{2f-1}),$$

$$p_k = p_k(t, \alpha_1, \dots, \alpha_{2f-1}).$$

Kdybychom získané řešení dokázali beze zbytku invertovat a spočítat tyto integrační konstanty

$$\alpha_k = \alpha_k(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f),$$

získali bychom všechny zákony zachování souboru. Bohužel ne vždy jsou definovány na celém oboru a z mechaniky máme zajištěnu existenci jen sedmi základních zákonů zachování: energie, hybnosti a momentu hybnosti. Má-li být úplná derivace hustoty pravděpodobnosti podle Liouvillova teorému konstantní, je rozumné předpokládat, že je funkcí těchto známých integrálů pohybu:

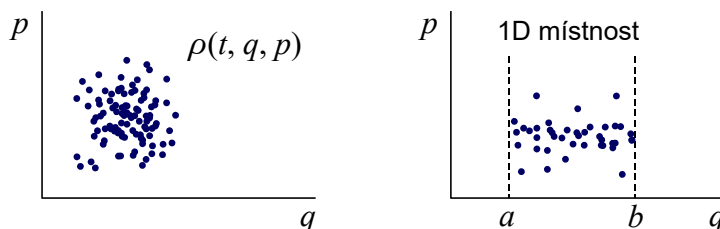
$$\rho = \rho(E, \mathbf{p}, \mathbf{L})$$

Vybereme-li souřadnicový systém pohybující se s těžištěm souboru a rotující spolu s ním, zůstává jediná nenulová veličina, na které může záviset hustota pravděpodobnosti – energie:

!

$$\rho = \rho(E). \quad (3.44)$$

Jde o nejzávažnější důsledek Liouvillova teorému.



Díky nestlačitelnosti „proudící pravděpodobnosti“ se nemění fázový objem zaujímaný vybranou makroskopickou částí systémů. Jestliže systémy zaujímaly na začátku ve fázovém prostoru určitý objem ϕ , bude se tento objem v průběhu časového vývoje různě deformovat, ale jeho velikost se nebude měnit. Tento objem (nebo váhový faktor) tedy bude opět jen funkcí energie systému

!

$$\phi = \phi(E); \quad \Gamma = \Gamma(E). \quad (3.45)$$

To je jen jiná formulace Liouvillova teorému.

Hustota energetických stavů

Pro element pravděpodobnosti můžeme díky Liouvillovu teorému psát

$$dw = \rho d\Gamma = \rho(E) d\Gamma(E) = \rho \frac{d\Gamma}{dE} dE = \rho(E) \gamma(E) dE, \quad (3.46)$$

kde jsme označili

$$\gamma(E) \equiv \frac{d\Gamma}{dE} \quad (3.47)$$

tzv. hustotu energetických stavů (vzpomeňte si, že Γ má význam počtu kvantových stavů v uvažovaném fázovém objemu). U spojitých problémů je hustota energetických stavů spojitou funkcí, mnohdy má však i diskrétní část:

$$\gamma(E) = g(E) + \sum_n g_n \delta(E - E_n). \quad (3.48)$$

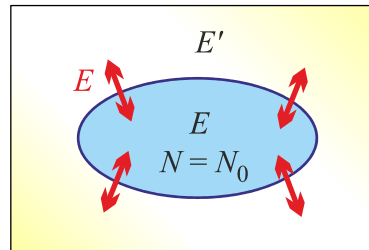
Symbol δ znamená Diracovu distribuci (analogie Kroneckerova delta v prostorech l_2 u prostorů L_2). Koeficienty g_n nazýváme stupeň degenerace stavu n .

3.4 GIBBSŮV KANONICKÝ SOUBOR

3.4.1 Odvození rozdělení

Při odvození použijeme následující předpoklady:

- Systém o N částicích může vyměňovat energii s okolím. Znamená to tedy například možnost výměny tepelné energie přes stěny systému.
- Počet částic systému je konstantní. Systém nevyměňuje částice s okolím, částice v něm nevznikají ani nezanikají.
- Jediným vnějším parametrem je objem systému (je dán vnějšími faktory, tvarem nádoby). Práce obecně může záviset na mnoha vnějších faktorech: $dA = A_k da_k$. Veličiny A_k nazýváme zobecněné síly a veličiny a_k vnější parametry. V našem jednoduchém příkladě máme jediný člen $dA = p dV$.
- Energie vázaná na povrch soustavy $E_{\partial V}$ je zanedbatelná vzhledem k celkové energii soustavy E_V , tj. zanedbáme povrchové jevy.
- Budeme podle Liouvillova teorému předpokládat, že hustota pravděpodobnosti i fázový objem závisí jen na energii soustavy.



Uvedené předpoklady lze jednoduše vyjádřit matematickými vztahy:

$$\begin{aligned}
 (1) \quad & E \neq \text{const}, \\
 (2) \quad & N = \text{const}, \\
 (3) \quad & dA = p dV, \\
 (4) \quad & E_{\partial V} \ll E_V, \\
 (5) \quad & \phi = \phi(E); \quad \rho = \rho(E).
 \end{aligned} \tag{3.49}$$

První věta termodynamická bude pro tuto soustavu mít jednoduchý tvar

$$dU = T dS - p dV. \tag{3.50}$$

Vzhledem k tomu, že počet částic soustavy se nemění, je poslední člen v (3.19) nulový. Proměnné okolí budeme označovat čárkou. Pravděpodobnost, že systém i s okolím nalezneme ve stavu s určitou energií, je dána aditivností energie a multiplikativností fázového objemu:

$$dw_{\text{tot}} = \rho(E_{\text{tot}}) d\Gamma_{\text{tot}} = \rho(E + E') d\Gamma d\Gamma'. \tag{3.51}$$

Pro nezávislé subsystemy se ale pravděpodobnosti násobí a mělo by proto také platit:

$$dw_{\text{tot}} = dw(E) dw(E') = \rho(E) d\Gamma(E) \rho(E') d\Gamma(E') = \rho(E) \rho(E') d\Gamma d\Gamma'. \tag{3.52}$$

Porovnáním obou možností zjistíme, že pro hustotu pravděpodobnosti musí platit vztah

$$\rho(E + E') = \rho(E) \rho(E'). \tag{3.53}$$

V matematice se ukazuje, že existuje jediná funkce s touto vlastností, a tou je obecná exponenciála $\exp[cE]$. Přidáme-li i normovací konstantu, máme tvar

$$\rho(E) = K e^{cE} = e^{c_1 + c_2 E}. \tag{3.54}$$

V exponenciále označíme konstanty lineární kombinace písmeny $\alpha, -\beta$. Volba znaménka je v tuto chvíli nepodstatná, a kdyby nebyla správná, β by vyšlo záporné. Uvidíme, že ve skutečnosti s rostoucí energií systému klesá pravděpodobnost jeho výskytu, a proto je minus před energií správné. Uvedme výraz jak pro spojitý, tak pro diskrétní případ:

$$\rho(E) = e^{\alpha - \beta E}; \quad w_n = e^{\alpha - \beta E_n}. \tag{3.55}$$

Hodnoty konstant α a β odvodíme z podmínky, že statistické výsledky musí limitně přecházet ve známé zákony termodynamiky. V diskrétním případě závisí možné hodnoty energetického spektra na vnějších parametrech systému, v našem případě na objemu zaujímaném systémem, tj. $E_n = E_n(V)$.

3.4.2 Konstanty rozdělení

Určeme nyní konstanty α a β . Nalezneme diferenciál střední hodnoty energie a porovnáme ho s první větou termodynamickou. Odvození je možné provést spojitě nebo diskrétně, například pro střední hodnotu energie můžeme ve spojitém případě psát

$$U = \int E dw = \int E \rho(E) d\Gamma = \int E \rho(E) \gamma(E) dE \quad (3.56)$$

a v diskrétním

$$U = \sum E_n w_n = \sum E_n(V) w_n. \quad (3.57)$$

My se v tomto odvození budeme držet diskrétního případu a naopak některé příští odvození pro změnu povedeme spojitě. Nalezneme tedy diferenciál výrazu (3.57):

$$dU = \sum \left[\left(\frac{\partial E_n}{\partial V} dV \right) w_n \right] + \sum E_n dw_n.$$

Hustota energie n -tého stavu odpovídá tlaku generovanému n -tým stavem (až na znaménko). Tlak je vždy hustotou energie: $p = \Delta F / \Delta S = \Delta F \Delta l / (\Delta S \Delta l) = \Delta E / \Delta V$. Znaménko se volí záporné (síla je minus gradient energie). V druhém výrazu použijeme geniální trik, energii E_n vyjádříme pomocí pravděpodobnosti (3.55):

$$dU = - \sum (p_n w_n dV) + \sum \left(\frac{\alpha}{\beta} - \frac{1}{\beta} \ln w_n \right) dw_n.$$

V součtech ponecháme jen výrazy, přes které se opravdu počítá, ostatní členy vytkneme:

$$dU = - \sum (p_n w_n) dV + \frac{\alpha}{\beta} d \sum w_n - \frac{1}{\beta} \sum (\ln w_n dw_n).$$

V prvním výrazu je střední hodnota parciálních tlaků rovna celkovému tlaku. V druhém výrazu je součet všech pravděpodobností roven jedné a diferenciál jednotky je nulový. Třetí výraz upravíme podle vztahu $f dg = d(fg) - g df$:

$$dU = - p dV - \frac{1}{\beta} d \sum (w_n \ln w_n) + \frac{1}{\beta} \sum (w_n d \ln w_n).$$

Nyní ukažme, že poslední výraz je nulový:

$$\sum (w_n d \ln w_n) = \sum \left(w_n \frac{1}{w_n} dw_n \right) = \sum dw_n = d \sum w_n = d1 = 0.$$

Ze statistických úvah jsme tak konečně dostali výraz pro diferenciál energie, který můžeme porovnat s první větou termodynamickou $dU = -pdV + TdS$:

$$dU = - p dV - \frac{1}{\beta} d \sum (w_n \ln w_n). \quad (3.58)$$

Je zřejmé, že koeficient β musí být úměrný převrácené hodnotě absolutní teploty a suma v druhém výrazu entropii. To platí až na libovolný multiplikativní koeficient, který musí být určen experimentálně:

$$\beta = 1 / (k_B T), \quad (3.59)$$

!

$$S = -k_B \sum (w_n \ln w_n). \quad (3.60)$$

Poznámky:

- Tak jako v každé fyzikální teorii je i ve statistice jedna volitelná konstanta k_B . Nazýváme ji Boltzmannova konstanta a volbou její hodnoty můžeme vytvářet různé statistické teorie. Jen jedna z nich bude ale odpovídat reálné přírodě. Jde o stejnou situaci, jakou jsme poznali v kvantové teorii při zavedení Planckovy konstanty. Po porovnání prvních odvozených vztahů (například stavové rovnice ideálního plynu) se skutečností zjistíme hodnotu Boltzmannovy konstanty

$$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}. \quad (3.61)$$

- Navíc jsme získali statistický výraz pro entropii (3.60), který středuje logaritmus pravděpodobnosti n -tého stavu. Z hlediska statistiky je až na konstanty entropie rovna střední hodnotě logaritmu pravděpodobnosti:

$$S = -k_B \langle \ln w \rangle.$$

- Vztah mezi entropií a pravděpodobností realizace systému odvodil již L. Boltzmann a je znám jako Boltzmannova rovnice ve tvaru

$$S = -k_B \ln P. \quad (3.62)$$

Možná vás překvapí znaménko minus ve vztahu pro entropii. Uvědomíme-li si, že je pravděpodobnost normovaná k jedné, tj. každá dílčí pravděpodobnost je menší než jedna, je logaritmus pravděpodobnosti záporný. Znaménko minus před vztahem tedy zajišťuje nezápornou hodnotu entropie. Porovnáním s první větou termodynamickou jsme zjistili význam koeficientu β v pravděpodobnostním rozdělení. Dalšími úpravami statistické definice entropie a opětovným porovnáním s termodynamikou získáme ještě význam koeficientu α :

$$\begin{aligned} S = -k_B \sum [w_n \ln w_n] &= \left| w_n = e^{\alpha - \beta E_n} \Rightarrow \ln w_n = \alpha - \beta E_n \right| = -k_B \sum [w_n (\alpha - \beta E_n)] = \\ &= -k_B \alpha \sum w_n + k_B \beta \sum E_n w_n. \end{aligned}$$

Interpretace součtů je zjevná a tedy můžeme psát:

$$S = -k_B \alpha + k_B \beta U.$$

Snadno nyní určíme neznámý koeficient α :

$$\alpha = \frac{-S + k_B \beta U}{k_B} = \frac{-S + U/T}{k_B} = \frac{U - TS}{k_B T} = \frac{F}{k_B T}.$$

Získali jsme tak hodnoty obou koeficientů:

$$\alpha = \frac{F}{k_B T}; \quad \beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (3.63)$$

Pravděpodobnostní rozdělení tedy je (pro spojitý i diskrétní případ):

$$\rho(E) = e^{\frac{F-E}{k_B T}}; \quad w_n(E) = e^{\frac{F-E_n}{k_B T}}. \quad (3.64)$$

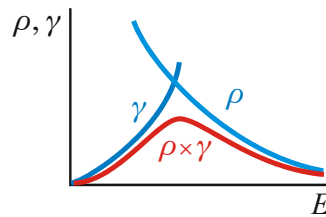
Často výrazy zkracujeme právě pomocí koeficientu $\beta = 1/k_B T$:

$$\rho(E) = e^{\beta(F-E)}; \quad w_n(E) = e^{\beta(F-E_n)}. \quad (3.65)$$

Odvozené vztahy se nazývají Gibbsovo kanonické rozdělení. Je pojmenováno podle významného amerického fyzika Josiaha Gibbse (1839–1903), který se zabýval termodynamikou a statistickou fyzikou. Mimo jiné také zformuloval známé Gibbsovo pravidlo fází platné při změně skupenství. V kvantové teorii máme místo hustoty pravděpodobnosti operátor hustoty $\hat{\rho} = e^{\beta(F-\hat{H})}$.

Poznámka: Ve výrazu pro pravděpodobnost $dw = p d\Gamma = p \gamma dE$ je hustota pravděpodobnosti p exponenciálně klesající funkcí energie. Naopak hustota energetických stavů γ s rostoucí energií roste.

Výsledná hustota pravděpodobnosti proto má maximum v okolí určité charakteristické energie, která je v systému zastoupena s největší pravděpodobností.



3.4.3 Partiční suma

Nyní známe obě dvě konstanty rozdělení a z normovací podmínky můžeme určit volnou energii. A to je právě klíč k úspěchu. Známe-li volnou energii, můžeme jejím derivováním zjistit mnoho informací o systému, například stavovou rovnici. Výpočet volné energie provedeme paralelně v diskrétním i spojitém případě, abyste oba postupy mohli porovnat. V levé části bude diskrétní výpočet, v pravé spojitý:

$$\begin{aligned}
 \sum w_n = 1 & \Rightarrow \int \rho \, d\Gamma = 1 \Rightarrow \\
 \sum e^{\beta(F - E_n)} = 1 & \Rightarrow \int e^{\beta(F - E)} \, d\Gamma = 1 \Rightarrow \\
 \sum e^{-\beta E_n} = e^{-\beta F} & \Rightarrow \int e^{-\beta E} \, d\Gamma = e^{-\beta F} \Rightarrow \\
 \ln\left(\sum e^{-\beta E_n}\right) = -\beta F & \Rightarrow \ln\left(\int e^{-\beta E} \, d\Gamma\right) = -\beta F \Rightarrow \\
 F = -k_B T \ln\left(\sum e^{-\beta E_n}\right); & \quad F = -k_B T \ln\left(\int e^{-\beta E} \, d\Gamma\right).
 \end{aligned}$$

Veličina nacházející se v logaritmu v kulaté závorce se nazývá *partiční funkce* (partiční suma, stavová suma) a je ústřední veličinou statistické fyziky, označujeme ji Z . Vzhledem k tomu, že argument logaritmu by měl být bezrozměrný, je použití váhového faktoru namísto fázového objemu vhodnější. V podstatě každý statistický výpočet začíná určením partiční (stavové) sumy. Popišme si nyní základní konstrukci statistického výpočtu:

Schéma statistického výpočtu:

1. Zjistíme, jakých energií E_n může systém nabývat. V klasickém případě jde o všechny hodnoty energií, které se v systému mohou vyskytnout. V kvantovém případě musíme určit spektrum Hamiltonova operátoru (například řešit Schrödingerovu rovnici).
2. Nalezneme partiční funkci Z jako součet tzv. Boltzmannových faktorů $e^{-\beta E}$ přes celý obor energetického spektra:

$$Z = \sum e^{-\beta E_n}; \quad \text{resp.} \quad Z = \int e^{-\beta E} \, d\Gamma. \quad (3.66)$$

Právě tento krok může být velmi komplikovaný. Často se řeší grafickými či numerickými metodami. Je třeba sečíst skutečně všechny možnosti a na žádnou nezapomenout.

3. Logaritmováním nalezneme volnou energii F :

$$F = -k_B T \ln Z. \quad (3.67)$$

4. Ze znalosti volné energie určíme entropii, tlak (stavovou rovnici) a chemický potenciál systému podle vztahu (3.22):

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

5. Určíme další odvozené veličiny, tj. vnitřní energii a její derivace (například měrná tepla, susceptibilitu atd.). Výchozím bodem může být Gibbsova-Helmholtzova rovnice (3.23) pro výpočet vnitřní energie ze známé volné energie

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right).$$

Význam partiční sumy:

- Partiční suma je součtem všech Boltzmannových faktorů přes možné hodnoty energie

$$Z = \sum e^{-\beta E_n}; \quad \text{resp.} \quad Z = \int e^{-\beta E} d\Gamma.$$

- V kvantové teorii lze partiční sumu zapsat takto:

$$Z = \sum e^{-\beta E_n} = \sum_n \langle n | e^{-\beta \hat{H}} | n \rangle = \text{Tr} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right).$$

Tr znamená stopu (součet diagonálních prvků v nějaké reprezentaci) funkce operátoru uvedeného v závorce. Výsledný výraz je znám jako Slaterova rovnice. Je pojmenovaná podle význačného amerického fyzika Johna Clarka Slatera (1900-1976), který se zabýval především kvantovou teorií.

- Partiční suma má jednoznačný vztah k volné energii a můžeme ji určit z experimentálního měření volné energie:

$$F = -k_B T \ln Z \quad \Rightarrow \quad Z = e^{-\beta F}.$$

- Partiční suma je převrácenou hodnotou normovací konstanty v pravděpodobnostním rozdělení, stačí dosadit za F z předchozího vztahu:

$$\rho(E) = e^{\beta(F-E)} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E}; \quad w_n(E) = e^{\beta(F-E_n)} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}.$$

- Partiční suma je Laplaceovým obrazem hustoty energetických stavů $\gamma(E)$:

$$Z = \int_0^\infty e^{-\beta E} d\Gamma = \int_0^\infty e^{-\beta E} \gamma(E) dE.$$

Naopak, známe-li partiční sumu (například z experimentálního změření volné energie), dostaneme po provedení inverzní Laplaceovy transformace hustotu energetických stavů:

$$\gamma(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} e^{\beta E} Z(\beta) d\beta.$$

Shrňme jednotlivé významy partiční sumy:

$$\begin{aligned} Z &= \sum e^{-\beta E_n}; \\ Z &= \text{Tr} e^{-\beta \hat{H}}; \\ Z &= e^{-\beta F}; \\ Z &= \frac{1}{K}; \\ Z &= \mathcal{L}_\beta(\gamma). \end{aligned} \tag{3.68}$$

Nyní již víme vše, co je třeba k zahájení a někdy i k úspěšnému dokončení statistického výpočtu. V příští kapitole se s tímto postupem seznámíme na jednoduchých příkladech.

● **Příklad 6:** Dokažte, že kanonické rozdělení má maximum při $E_n = \langle E \rangle$.

Řešení: Uvažujme diskrétní kanonické rozdělení

$$w_n(\beta) = A e^{-\beta E_n}.$$

Z normovací podmínky nalezneme normovací konstantu A :

$$\sum w_k = 1 \quad \Rightarrow \quad A = \frac{1}{\sum_k e^{-\beta E_k}} \quad \Rightarrow \quad w_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_k e^{-\beta E_k}}.$$

Tak, jak už víme z dřívějšího, je normovací konstanta rovna převrácené hodnotě partiční sumy. Nyní najdeme podmínku pro maximum vzhledem k parametru β :

$$\frac{\partial w_n}{\partial \beta} = 0 \quad \Rightarrow \quad E_n = \sum_k E_k w_k \quad \Rightarrow \quad E_n = \langle E \rangle.$$

Nejvíce je v systému zastoupen stav odpovídající střední hodnotě energie. ●

3.5 JEDNODUCHÉ PŘÍKLADY

3.5.1 Ideální plyn

Nyní provedeme poprvé kompletní statistický výpočet podle postupu z kapitoly 3.4.3. Systémem bude N stejných klasických částic, které neinteragují ani vzájemně, ani s okolím (potenciální energie je nulová). Souborem by bylo mnoho těchto systémů (systémem je například nádoba naplněná plynem, souborem je mnoho těchto nádob). Rozhodli jsme se tedy popisovat nádobu jako celek, to nám umožní například zjistit tlak v této nádobě. Postupujeme nyní přesně podle dříve uvedeného schématu:

1. Energetické spektrum. Energie systému může nabývat libovolné nezáporné hodnoty a je dána pouze součtem kinetických energií všech částic:

$$E = \sum_{a=1}^N \frac{\mathbf{p}_a^2}{2m}.$$

2. Partiční funkce. Nalezneme partiční funkci jako součet všech Boltzmannových faktorů:

$$Z = \int e^{-\beta E} d\Gamma = \int \exp \left[- \sum_{a=1}^N \frac{\mathbf{p}_a^2}{2mk_B T} \right] \frac{d^{3N}x d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^{3N}},$$

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} V^N \int \exp \left[- \sum_{a=1}^N \frac{\mathbf{p}_a^2}{2mk_B T} \right] d^{3N}p,$$

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} V^N \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[- \frac{\xi^2}{2mk_B T} \right] d\xi \right)^{3N} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} V^N \left(\sqrt{2\pi mk_B T} \right)^{3N},$$

kde jsme rozepsali do složek jednotlivé hybnosti, $3N$ součtů v argumentu exponenciály jsme převedli na součin exponenciál. Integrál se tak stal součinem $3N$ stejných integrálů Gaussova typu (V4). Výsledná partiční suma tedy je

$$Z(T, V, N) = a^N V^N T^{3N/2}; \quad a = (2\pi mk_B)^{3/2} / (2\pi\hbar)^3. \quad (3.69)$$

3. Volná energie. Volnou energii snadno určíme ze vztahu (3.67):

$$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z = -Nk_B T \ln \left(a V T^{3/2} \right).$$

4. Termodynamické veličiny. Určíme nyní entropii a tlak (stavovou rovnici) jako parciální derivace (3.22) volné energie. Chemický potenciál je vzhledem ke konstantnímu počtu částic nepotřebný.

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) = +Nk_B \ln \left(a V T^{3/2} \right) + \frac{3Nk_B}{2}, \quad (3.70)$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right) = \frac{Nk_B T}{V}. \quad (3.71)$$

Provedeme-li limitní přechod k nulové teplotě (tedy k absolutní nule), bude první část ve vztahu (3.70) pro entropii divergovat k $-\infty$. To je dáno tím, že v oblasti nízkých teplot selhává klasický výpočet a bylo by třeba provést výpočet kvantový. Po takovém výpočtu by se první část výrazu s klesající teplotou blížila k nule. První část výrazu (3.70) závisí prostřednictvím koeficientu a na Planckově konstantě. To je proto, že Planckova konstanta určuje velikost jednoho stavu ve fázovém prostoru a entropie jako statistická veličina souvisí s pravděpodobností výskytu určitého stavu. Druhá část vztahu pro entropii má charakter

integrační konstanty $S_0 = 3Nk_B/2$, která je hodnotou entropie při teplotě absolutní nuly (její nenulová hodnota je mimo jiné předmětem třetí věty termodynamické, o které jsme se nezmiňovali). Povšimněte si, že velikost entropie je úměrná počtu částic. To je logické, jde o tepelnou energii vynásobenou integračním faktorem a energie je v počtu částic aditivní. Entropii budeme věnovat samostatnou kapitolu později.

Druhý odvozený vztah (3.71) je stavovou rovnicí ideálního plynu ($pV = Nk_B T$) a na Planckově konstantě samozřejmě nemůže záviset. Tlak je v tomto vztahu klasickým projevem nekvantového plynu. Uveďme i alternativní vyjádření pro stavovou rovnici:

$$p = \frac{Nk_B T}{V}; \quad (3.72)$$

$$p = nk_B T; \quad n \equiv \frac{N}{V}. \quad (3.73)$$

Veličinu n nazýváme koncentrace částic. Stavová rovnice se někdy vyjadřuje i za pomoci univerzální plynové konstanty, pro naše účely nebude takové vyjádření nutné.

5. Vnitřní energie. Vnitřní energii bychom mohli určit přímou integrací z definice $U = \langle E \rangle = \int E dw$, ale rychlejší je využít definici volné energie $F = U - TS$:

$$U = F + TS = -Nk_B T \ln(a VT^{3/2}) + \frac{3Nk_B T}{2} + Nk_B T \ln(a VT^{3/2}) = \frac{3}{2} Nk_B T.$$

Výsledek tedy je

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T; \quad u \equiv \frac{U}{N} = \frac{3}{2} k_B T, \quad (3.74)$$

kde u je energie jedné částice. Vnitřní energie opět nezávisí na Planckově konstantě, povšimněte si, že každý stupeň volnosti systému přispívá k vnitřní energii hodnotou $k_B T/2$. Toto tvrzení je známo jako *ekvipartiční teorém*.

Na závěr vypíšeme všechny odvozené vztahy pro ideální plyn:

$$\begin{aligned} Z &= a^N V^N T^{3N/2}; \quad a = \left(\frac{mk_B}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}, \\ F &= -Nk_B T \ln(a VT^{3/2}), \\ S &= \frac{3Nk_B}{2} + Nk_B \ln(a VT^{3/2}), \\ p &= \frac{Nk_B T}{V}, \\ U &= \frac{3}{2} Nk_B T. \end{aligned} \quad (3.75)$$

Poznámka: Zpravidla se výpočet partiční sumy provádí jen pro systém s jednou jedinou částicí. Partiční sumu jedné částice označujeme malým písmenem z . Jak je z výpočtu vidět, budeme-li mít N nezávislých částic, bude celková partiční suma součinem integrálů partičních sum jednotlivých částic. Pro identické nekvantové částice proto platí

$$Z = z_1 z_2 \dots z_N = z^N \quad (3.76)$$

Partiční suma je multiplikativní v počtu částic, volná energie, entropie, tlak a vnitřní energie jsou naopak aditivní veličiny.

3.5.2 Pravděpodobnostní rozdělení částice ve vnějším poli

Prozkoumejme nyní vlastnosti hustoty pravděpodobnosti částice ve vnějším potenciálním poli $V(x, y, z)$. Souborem je mnoho takovýchto částic. Fázovým prostorem bude n -tice souřadnic a hybností (x, y, z, p_x, p_y, p_z) . Energie systému má tvar

$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + V(x, y, z).$$

Element pravděpodobnosti bude

$$dw = \rho d\phi = e^{\beta(F-E)} d^3x d^3p = K e^{-\beta E} d^3x d^3p.$$

Pokud bychom namísto fázového prostoru využili váhový prostor, budeme mít

$$dw = \rho d\Gamma = e^{\beta(F-E)} \frac{d^3x d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \tilde{K} e^{-\beta E} d^3x d^3p.$$

Z toho je patrné, že obě vyjádření vedou na stejný finální vztah, normovací konstantu musíme v obou případech určit z podmínky $\int dw = 1$. Po dosazení za energii získáváme výsledné pravděpodobnostní rozdělení:

$$dw(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = K \exp \left[-\beta \left(\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + V(x, y, z) \right) \right] d^3x d^3p. \quad (3.77)$$

Vzhledem k vlastnostem exponenciální funkce vidíme, že výsledek lze napsat jako součin pravděpodobnosti pro souřadnice a pro hybnosti, tj. rozdělení souřadnic a hybností je nezávislé

$$dw = dw_1(\mathbf{x}) dw_2(\mathbf{p});$$

$$dw = K_1 \exp \left[-\frac{V(x, y, z)}{k_B T} \right] d^3x \times K_2 \exp \left[-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T} \right] d^3p.$$

V případě vhodného tvaru potenciální energie se může rozdělení rozpadnout dokonce i na násobky pravděpodobností v jednotlivých osách. Pro hybnosti to jde vždy automaticky. V dalším textu budeme obě pravděpodobnosti probírat odděleně, proto je budeme značit jediným symbolem dw .

$$dw(\mathbf{p}) = dw(p_x) dw(p_y) dw(p_z) ;$$

$$dw(\mathbf{p}) = K_x \exp \left[-\frac{p_x^2}{2mk_B T} \right] dp_x \times K_y \exp \left[-\frac{p_y^2}{2mk_B T} \right] dp_y \times K_z \exp \left[-\frac{p_z^2}{2mk_B T} \right] dp_z.$$

Všechny tři elementy pravděpodobnosti jsou dány stejnou funkcí (exponenciálou), proto jsou pravděpodobnosti všech tří projekcí hybností shodné. Konstanty rozdělení můžeme snadno určit z normovací podmínky $\int dw = 1$, která platí pro každou část rozdělení zvlášť.

Barometrická formule

Zabývejme se nyní rozdělením poloh částic v tíhovém poli $V = mgy$. Hmotnost jedné částice je m , výška nad povrchem y . Pravděpodobnost výskytu částice bude

$$dw(x, y, z) = K \exp \left[-\frac{mgy}{k_B T(y)} \right] dx dy dz.$$

Je evidentní, že pravděpodobnost výskytu částice nezávisí na souřadnicích x, z , přes které můžeme integrovat a výsledek integrace zahrnout do normovací konstanty. Zůstane jen pravděpodobnost výskytu částice ve svislém směru:

$$dw(y) = C \exp\left[-\frac{mgy}{k_B T(y)}\right] dy. \quad (3.78)$$

Hustota pravděpodobnosti výskytu částice dw/dy musí být úměrná počtu jedinců v dané oblasti fázového prostoru (v tomto případě jen v objemu), tedy koncentraci $n(y)$ částic nad zemí:

$$n(y) = n_0 \exp\left[-\frac{mgy}{k_B T(y)}\right]. \quad (3.79)$$

Nyní již snadno určí tlak $p = nk_B T$:

$$p(y) = n_0 k_B T(y) \exp\left[-\frac{mgy}{k_B T(y)}\right]. \quad (3.80)$$

Jde o známou Boltzmannovu *barometrickou formuli*, která popisuje pokles tlaku částic s výškou v atmosféře. Známe-li teplotní profil atmosféry, snadno dopočteme výškový profil tlaku.

■ **Příklad 7:** Určete hustotu plynu ve válci o poloměru R a délce L , který rotuje kolem své osy úhlovou rychlostí ω .

Řešení: Potenciální energii jedné rotující částice určíme jako záporně vzatou rotační energii ($T + V = \text{const}$)

$$V(r) = -\frac{J\omega^2}{2} = -\frac{mr^2\omega^2}{2}.$$

Z barometrické formule máme okamžitě koncentraci částic

$$n(r) = n_0 \exp\left[\frac{mr^2\omega^2}{2k_B T}\right]. \quad \bullet$$

Boltzmannovo pravděpodobnostní rozdělení

Zabývejme se nyní rozdělením jedné složky hybnosti či rychlosti. Pro konkrétnost uvažujme projekci hybnosti či rychlosti do osy x , mohli bychom však zvolit libovolnou osu:

$$dw(p_x) = K \exp\left[-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right] dp_x$$

Určeme nejprve konstantu rozdělení z normovací podmínky (integrace podle vztahu V4):

$$\begin{aligned} \int dw(p_x) &= 1 \quad \Rightarrow \\ \int_{-\infty}^{+\infty} K \exp\left[-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right] dp_x &= 1 \quad \Rightarrow \\ K \sqrt{2\pi mk_B T} &= 1 \quad \Rightarrow \\ K &= \frac{1}{\sqrt{2\pi mk_B T}}. \end{aligned}$$

Boltzmannovo rozdělení v hybnostech či rychlostech má tedy charakter Gaussova balíku $y = A \exp(-\alpha x^2)$:

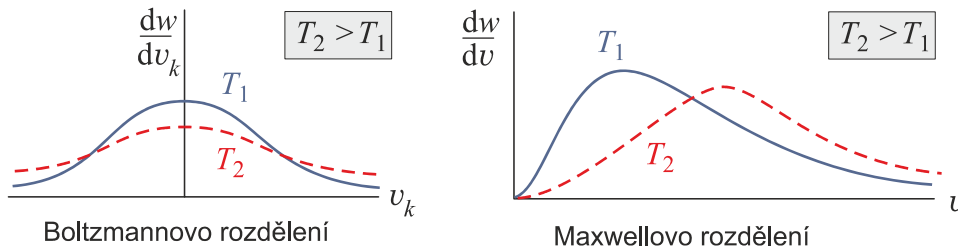
!

$$dw(p_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \exp\left[-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right] dp_x ; \quad (3.81)$$

!

$$dw(v_x) = \frac{m}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \exp\left[-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right] dv_x . \quad (3.82)$$

Nejpravděpodobnější projekcí hybnosti nebo rychlosti je nulová hodnota, to je dáno chaotičností pohybu. Čím vyšší je teplota, tím vyšší je podíl částic s vysokými rychlostmi. Kladné i záporné projekce jsou zastoupeny stejně, rozdělení je symetrické. Plocha pod rozdělením je vždy rovna jedné, tj. celkové pravděpodobnosti výskytu částice.

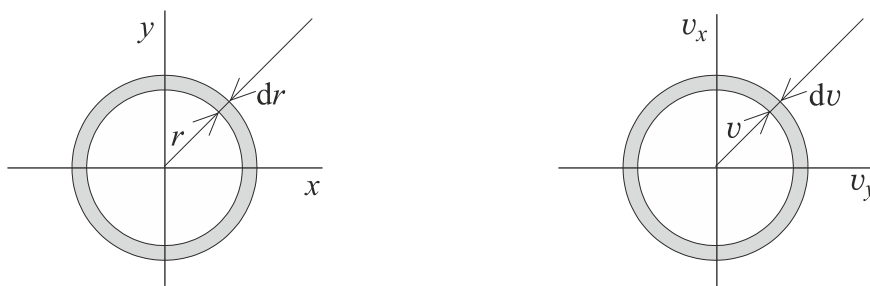


Maxwellovo pravděpodobnostní rozdělení

V tomto odstavci se budeme zabývat rozdělením velikosti celkové rychlosti částice, tzv. Maxwellovým rozdělením. Nejprve napíšeme rozdělení ve všech třech rychlostech, které je součinem rozdělení v jednotlivých osách:

$$dw(\mathbf{v}) = dw(v_x) dw(v_y) dw(v_z) = \frac{m^3}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right] dv_x dv_y dv_z .$$

Přejdeme-li v prostoru (x, y, z) k sférickým souřadnicím a přes úhlové proměnné integrujeme, zůstane jediná proměnná – vzdálenost od počátku r a objemový element bude $dV = 4\pi r^2 dr$. Nyní provedeme tutéž operaci, ale v rychlostním prostoru, tj. s osami označenými (v_x, v_y, v_z) . Výsledek je analogický: objemový element bude $dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv$.



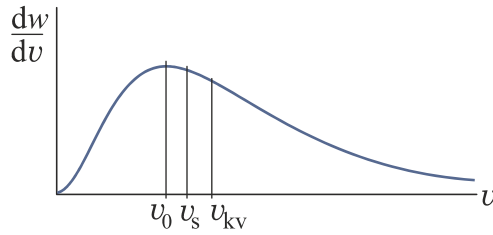
Nyní již můžeme snadno napsat rozdělení ve velikostech rychlostí (Maxwellovo rozdělení)

!

$$dw(v) = \frac{4\pi m^3}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} v^2 \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right] dv . \quad (3.83)$$

Jde o funkci typu $y = x^2 \exp[-x^2]$. Pravděpodobnost nalézt částici s konkrétní rychlostí má maximum závislé na teplotě. Je málo pravděpodobné nalézt částici s nízkou i s vysokou rychlostí. U vysokých rychlostí pravděpodobnost nalezení částice s touto rychlostí exponenciálně klesá. Částice s vysokými rychlostmi z chvostu Maxwellova rozdělení mohou mít

únikovou rychlost od Země a zemská atmosféra je ztrácí. Prohlédněte si hustotu pravděpodobnosti dw/dv na obrázku.



Typické rychlosti

Ze znalosti rozdělení můžeme snadno určit nejpravděpodobnější hodnotu rychlosti (při ní má rozdělení maximum), střední hodnotu velikosti rychlosti (dělí plochu pod křivkou rozdělení na dvě stejné poloviny) a střední kvadratickou rychlost (ta je důležitá pro určení středních kvadratických fluktuací, kterým budeme věnovat samostatnou kapitolu). Nejpravděpodobnější rychlost určíme jako maximum hustoty pravděpodobnosti:

$$\frac{d}{dv} v^2 \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right] = 0 \quad \Rightarrow \quad v_0 = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}.$$

Střední hodnotu velikosti rychlosti spočteme z definice, která vede na integrál typu (V3):

$$v_s = \langle v \rangle = \int_0^\infty v dw(v) = \frac{4\pi m^3}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \int_0^\infty v^3 \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right] dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}.$$

Střední kvadratická hodnota vede na jednoduchý integrál typu (V2):

$$v_{kv} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\int_0^\infty v^2 dw(v)} = \sqrt{\frac{4\pi m^3}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \int_0^\infty v^4 \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right] dv} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}.$$

Všechny tři charakteristické rychlosti se liší nepatrně a jsou řádově shodné:

$$! \quad v_0 = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} ; \quad v_s = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} ; \quad v_{kv} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}. \quad (3.84)$$

S rostoucí teplotou se hodnota střední rychlosti částic zvyšuje. Pomocí nejpravděpodobnější rychlosti, které se někdy říká tepelná rychlost, lze Boltzmannovo i Maxwellovo rozdělení jednoduše zapsat jako

$$dw(\mathbf{v}) = C \exp\left[-\frac{\mathbf{v}^2}{v_0^2}\right] d^3 \mathbf{v}; \quad dw(v) = A v^2 \exp\left[-\left(\frac{v}{v_0}\right)^2\right] dv. \quad (3.85)$$

3.5.3 Klasický oscilátor

Termodynamické veličiny

Za systém budeme nyní považovat soustavu N stejných nezávislých oscilátorů. Označme ε energii jednoho oscilátoru a z partiční sumu jednoho oscilátoru. Určíme tyto veličiny:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 + \frac{p^2}{2m}.$$

$$z = \int \exp\left[-\frac{m \omega^2 x^2}{2k_B T} - \frac{p^2}{2mk_B T}\right] \frac{dx dp}{2\pi\hbar} \quad \Rightarrow$$

$$z = \frac{1}{2\pi\hbar} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{m\omega^2 x^2}{2k_B T} \right] dx \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{p^2}{2mk_B T} \right] dp \right) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m\omega^2}} \sqrt{2\pi m k_B T} \Rightarrow$$

$$z = \frac{k_B T}{\hbar\omega}; \quad Z = \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega} \right)^N.$$

Povšimněte si, že partiční suma je bezrozměrná, je podílem tepelné energie a energie elementárního kvanta energie oscilátoru. Váhový prostor nám opět zanele Planckovu konstantu i do nekvantového výpočtu. V klasických veličinách Planckova konstanta přirozeným způsobem vymizí. Dále již jen určíme jednotlivé termodynamické veličiny:

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln \frac{k_B T}{\hbar\omega},$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N k_B + N k_B \ln \frac{k_B T}{\hbar\omega},$$

$$U = F + TS = N k_B T.$$

Partiční suma je opět multiplikativní v počtu částic, ostatní veličiny jsou aditivní. Entropie má opět konstantní člen a logaritmický člen, který diverguje v limitě $T \rightarrow 0$, protože klasický výpočet nelze na situaci v okolí absolutní nuly aplikovat. Zapišme přehledně dosažené výsledky pro klasický oscilátor:

!
$$Z = \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega} \right)^N; \quad F = -N k_B T \ln \frac{k_B T}{\hbar\omega}; \quad S = N k_B + N k_B \ln \frac{k_B T}{\hbar\omega}; \quad U = N k_B T. \quad (3.86)$$

Pravděpodobnostní rozdělení

Napišme na závěr ještě pravděpodobnostní rozdělení v polohách a hybnostech klasického oscilátoru s určenými normovacími konstantami (normovací konstanty jsou převrácenou hodnotou odpovídající části partiční sumy):

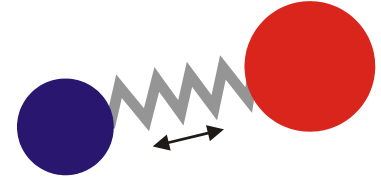
$$dw(x) = \sqrt{\frac{m\omega^2}{2\pi k_B T}} \exp \left[-\frac{m\omega^2 x^2}{2k_B T} \right] dx,$$

$$dw(p) = \sqrt{\frac{1}{2\pi m k_B T}} \exp \left[-\frac{p^2}{2m k_B T} \right] dp. \quad (3.87)$$

Obě rozdělení mají charakter Gaussova balíku a v principu jsou u souboru mnoha oscilátorů při dané teplotě možné i velmi velké výchylky z rovnovážné polohy a velké hybnosti. Jsou ale velmi nepravděpodobné. Povšimněte si, že na teplotě závisí jak amplituda, tak pološířka Gaussova balíku.

3.6 DALŠÍ PŘÍKLADY

3.6.1 Kvantový oscilátor (vibrátor)



Termodynamické veličiny

Problém jednoho harmonického oscilátoru je definován vztahy (2.49)

$$\hat{H}|n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle; \quad \hat{H} \equiv \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{\mathbf{X}}^2.$$

Energetické spektrum harmonického oscilátoru (2.62) jsme odvodili několika způsoby (Schrödingerova, Diracova, Heisenbergova reprezentace):

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad |n\rangle = \psi_n(\xi) = \alpha_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Nezávislá proměnná a normovací koeficienty jsou dány vztahy

$$\xi \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x; \quad \alpha_n = \frac{1}{\sqrt{\pi^{1/2} n! 2^n}}.$$

Nyní již můžeme přistoupit k výpočtu partiční funkce, nejprve pro jeden oscilátor:

$$\begin{aligned} z &= \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{k_B T}\right] = \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right] \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right] = \\ &= \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right] \sum_{n=0}^{\infty} \left[\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right]^n. \end{aligned}$$

Zbylá řada je geometrická řada, kterou lze snadno sečíst podle (V7), exponentem je kvantové číslo n :

$$z = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} = \frac{1}{e^{+\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} - e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}} = \frac{1}{2 \operatorname{sh}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}.$$

Pro N nezávislých oscilátorů je partiční funkce příslušnou mocninou,

$$Z = 2^{-N} \operatorname{sh}^{-N}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right).$$

Nyní nalezneme standardním postupem volnou energii, entropii a vnitřní energii systému:

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z = N k_B T \ln \left[2 \operatorname{sh}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \right]; \\ S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = -N k_B \ln \left[2 \operatorname{sh}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \right] + \frac{N \hbar\omega}{2T} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2k_B T}; \\ U &= F + TS = \frac{N \hbar\omega}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2k_B T}. \end{aligned}$$

Shrňme dosažené výsledky (místo teploty použijeme koeficient β):

$$\begin{aligned}
 Z &= 2^{-N} \operatorname{sh}^{-N}(\beta \hbar \omega / 2); \\
 F &= N k_B T \ln [2 \operatorname{sh}(\beta \hbar \omega / 2)]; \\
 S &= -N k_B \ln [2 \operatorname{sh}(\beta \hbar \omega / 2)] + \frac{1}{2} N \beta \hbar \omega k_B \operatorname{cth}(\beta \hbar \omega / 2); \\
 U &= \frac{N \hbar \omega}{2} \operatorname{cth}(\beta \hbar \omega / 2).
 \end{aligned} \tag{3.88}$$

Poslední vztah pro vnitřní energii odvodil Albert Einstein v roce 1906. V tomto kvantovém případě již entropie pro $T \rightarrow 0$ nediverguje. Nalezneme střední energii soustavy harmonických oscilátorů v limitě nízkých a vysokých teplot:

$$\begin{aligned}
 1) \quad T \rightarrow 0: \quad U &= \lim_{T \rightarrow 0} \frac{N \hbar \omega}{2} \operatorname{cth}(\beta \hbar \omega / 2) = N \frac{\hbar \omega}{2}. \\
 2) \quad k_B T \gg \hbar \omega: \quad U &= \frac{N \hbar \omega}{2} \operatorname{cth}(\beta \hbar \omega / 2) \rightarrow \frac{N \hbar \omega}{2} \frac{2}{\beta \hbar \omega} = N k_B T.
 \end{aligned}$$

Případ nízkých teplot je ryze kvantový. Při absolutní nule jsou všechny oscilátory v základním stavu a vnitřní energie je rovna počtu oscilátorů násobeným energií základního stavu. Při vysokých teplotách jde naopak o ryze klasický případ. Střední tepelná energie je podstatně větší než základní energetické kvantum a vnitřní energie je dána klasickým vztahem (3.86). Teplota, při které je střední tepelná energie rovna vibračnímu kvantu (argument exponenciál je roven jedné, $\hbar \omega \approx k_B T$) se nazývá *vibrační teplota*, označujeme ji T_V . Limita nízkých teplot znamená $T \ll T_V$, limita vysokých teplot znamená $T \gg T_V$. Pro vibrační teplotu máme vztah

$$T_V = \frac{\hbar \omega}{k_B}. \tag{3.89}$$

Pro různé kvantové vibrátory (například vibrující molekuly či krystalovou mříž) jde o charakteristickou veličinu. Frekvence oscilací a tedy i vibrační teplota klesají s hmotností oscilujících jedinců. Například pro molekulu vodíku je vibrační teplota 6 100 K, zatímco pro hmotnější molekulu dusíku je vibrační teplota „jen“ 3 340 K.

■ **Příklad 8:** Určete vibrační teplotu pro dvojici atomů, jejichž interakce je popsána Morseovým potenciálem (podle amerického fyzika Philipa Morseho)

$$V(r) = V_0 \left[1 - e^{-\alpha(r-r_0)} \right]^2 = V_0 - 2V_0 e^{-\alpha(r-r_0)} + V_0 e^{-2\alpha(r-r_0)}. \tag{3.90}$$

Řešení: Nejprve určíme minimum potenciální energie tak, že první derivaci položíme rovnu nule. Snadno zjistíme, že minimum je v bodě $r = r_0$. Tuhost oscilací je při malých výchylkách z rovnovážné polohy (1.26) rovna druhé derivaci potenciální energie v minimu. Z tuhosti oscilátoru určíme frekvenci:

$$\omega = \sqrt{V''(r_0)/m}.$$

Nyní již snadno odvodíme obecný vztah pro vibrační teplotu:

$$T_V = \frac{\hbar \omega}{k_B} = \frac{\hbar}{k_B} \sqrt{V''(r_0)/m}.$$

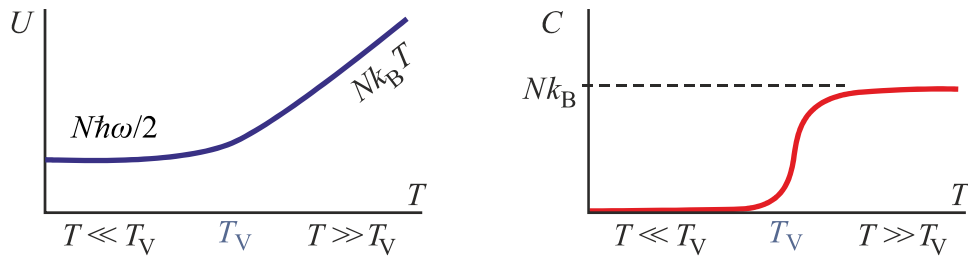
Z charakteristického průběhu potenciální energie lze snadno určit vibrační teplotu. V našem případě dostaneme po provedení derivací výsledný vztah

$$T_V = \frac{\hbar \omega}{k_B} = \frac{\hbar \alpha}{k_B} \sqrt{\frac{2V_0}{m}}.$$

Určeme nyní tepelnou kapacitu soustavy harmonických oscilátorů

$$C \equiv \frac{\partial U}{\partial T} = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \text{sh}^{-2} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right). \quad (3.91)$$

Na následujících obrázcích jsou vykresleny vypočtené průběhy vnitřní energie a tepelné kapacity. 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 tepelné kapacitě. 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.



Každý vibrační stupeň volnosti přidává při vysokých teplotách k tepelné kapacitě systému hodnotu k_B . V krystalických látkách je tepelná kapacita vztažená na počet vibrujících jedinců blízká hodnotě $3k_B$. Tento vztah v krystalech experimentálně objevili francouzští fyzici Pierre Louis Dulong (1785–1838) a Alexis Thérèse Petit (1791–1820) v roce 1819. Boltzmannovu konstantu můžeme interpretovat jako tepelnou kapacitu jednoho jednorozměrného harmonického oscilátoru. Poznamenejme, že u krystalických látek je pokojová teplota nad vibrační teplotou (na rozdíl od dvouatomárních plynů).

Pravděpodobnost nalezení vibrátoru v daném energetickém stavu

Pravděpodobnost je dána Boltzmannovým faktorem

$$w_n = C \exp \left[-\frac{(n+1/2)\hbar\omega}{k_B T} \right].$$

Normovací konstantu určíme buď z podmínky, že součet všech pravděpodobností je roven jedné, nebo si uvědomíme, že jde o převrácenou hodnotu partiční sumy. Výsledný vztah je:

$$! \quad w_n = 2 \text{sh} \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} \right) e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega}. \quad (3.92)$$

Opět provedme rozbor v limitě nízkých a vysokých teplot:

$$\begin{aligned} 1) \quad T \ll T_V: \quad w_n &= \lim_{T \rightarrow 0} 2 \text{sh} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \exp \left(-\frac{(n+1/2)\hbar\omega}{k_B T} \right) = \begin{cases} 1 & \text{pro } n=0 \\ 0 & \text{pro } n \neq 0 \end{cases} \\ 2) \quad T \gg T_V: \quad w_n &= 2 \text{sh} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \exp \left(-\frac{(n+1/2)\hbar\omega}{k_B T} \right) \rightarrow 2 \cdot \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \cdot 1 = \frac{\hbar\omega}{k_B T}. \end{aligned}$$

První případ je opět ryze kvantový a vidíme, že při absolutní nule je obsazen jen základní energetický stav. Druhý případ je naopak klasický. Při vysoké teplotě jsou všechny stavy zastoupeny rovnoměrně.

Pravděpodobnost nalezení vibrátoru v dané poloze

Výpočet hustoty pravděpodobnosti lze provést přímo. Při výpočtu využijeme reálnosti vlnových funkcí harmonického oscilátoru:

$$\rho(x) = \langle x | \hat{\rho} | x \rangle = \langle x | e^{-\beta \hat{H}} | x \rangle = \langle x | n \rangle \langle n | e^{-\beta \hat{H}} | m \rangle \langle m | x \rangle = \sum_{n,m} \psi_n^* w_n \delta_{nm} \psi_m = \sum_n \psi_n^2 w_n.$$

Za vlnové funkce se dosadí příslušné Hermitovy polynomy a za pravděpodobnosti rozdělení v energetické reprezentaci (3.92). Je třeba „jen“ sečíst příslušnou řadu Hermitových polynomů. Jinou možností je nepřímý výpočet za pomoci triku, na který přišel americký jaderný fyzik Felix Bloch (1905–1983). Využijeme působení operátorů $\hat{p}\hat{\rho}$ a $\hat{x}\hat{\rho}$ v x -reprezentaci a v Heisenbergově maticové reprezentaci (opět využijeme reálnosti vlnových funkcí):

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dx} &= \sum_n 2\psi_n \frac{d\psi_n}{dx} w_n = \frac{2}{-i\hbar} \sum_n \psi_n (-i\hbar \partial \psi_n / \partial x) w_n = \frac{2i}{\hbar} \sum_n \psi_n (\hat{P} \psi_n) w_n = \\ &= \frac{2i}{\hbar} \sum_{n,k} \psi_n P_{nk} \psi_k w_n = - \sum_{k=0}^{\infty} \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} (\sqrt{k+1} \psi_{k+1} \psi_k - \sqrt{k} \psi_{k-1} \psi_k) w_k = \\ &= - \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} \sum_{k=0}^{\infty} \sqrt{k+1} (w_k - w_{k+1}) \psi_{k+1} \psi_k = \\ &= - \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \sum_{k=0}^{\infty} \sqrt{k+1} w_k \psi_{k+1} \psi_k. \end{aligned}$$

Při výpočtu jsme použili maticového rozpisu operátoru hybnosti podle kapitoly (2.4.3). Zcela analogicky budeme hledat působení operátoru $\hat{x}\hat{\rho}$:

$$\begin{aligned} x\rho &= \langle x | \hat{x}\hat{\rho} | x \rangle = \langle x | \hat{x} e^{-\beta \hat{H}} | x \rangle = \sum_{n,k} \psi_n \psi_k X_{nk} w_k = \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{k+1} \psi_{k+1} \psi_k + \sqrt{k} \psi_{k-1} \psi_k) w_k = \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \sum_{k=0}^{\infty} \sqrt{k+1} (w_k + w_{k+1}) \psi_{k+1} \psi_k = \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (1 + e^{-\beta \hbar \omega}) \sum_{k=0}^{\infty} \sqrt{k+1} w_k \psi_{k+1} \psi_k. \end{aligned}$$

Působení obou dvou operátorů vede na tutéž řadu. V tom právě tkví geniální Blochův trik. Vydělením obou získaných rovností se zbavíme nepříjemné řady a získáme jednoduchou rovnici

$$\frac{\frac{d\rho}{dx}}{x\rho} = - \frac{2m\omega}{\hbar} \frac{(1 - e^{-\beta \hbar \omega})}{(1 + e^{-\beta \hbar \omega})},$$

která vede na diferenciální rovnici v separovaném tvaru

$$\frac{d\rho}{\rho} = - \frac{2m\omega}{\hbar} \operatorname{th}\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) x dx.$$

Řešení je snadné, integrační konstantu určíme jako vždy z normovací podmínky:

$$\text{!} \quad \rho(x) = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \exp[-\lambda x^2]; \quad \lambda(T) \equiv \frac{m\omega}{\hbar} \operatorname{th}\left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T}\right). \quad (3.93)$$

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

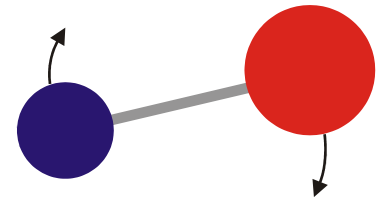
$$1) T \ll T_V: \quad \rho(x) \rightarrow \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \exp\left[-\frac{m\omega x^2}{\hbar}\right] = \psi_0^2(x).$$

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

První případ odpovídá opět ryze kvantovému řešení, jde o hustotu pravděpodobnosti oscilátoru v základním kvantovém stavu. Příklad vysokých teplot dává klasický výsledek (3.87).

3.6.2 Kvantový rotátor

Prozkoumejme nyní vlastnosti rotující částice s nenulovým momentem hybnosti 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 $L^2/2J$:



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

Využili jsme vztah (2.75) 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 $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$. 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 charakteristickou 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

$$T_R = \frac{\hbar^2}{2k_B J}. \quad (3.94)$$

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

Nyní se pokusíme sečíst řadu pro partiční sumu alespoň v limitě nízkých a vysokých teplot.

1) $T \ll T_R$. Při nízkých teplotách 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:

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

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

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

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

Standardním způsobem nalezneme entropii a vnitřní energii

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

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

2) $T \gg T_R$. Při vysokých T je obsazeno mnoho stavů s velkým l a sumu nahradíme 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 $\xi = x(x+1)$:

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

Standardním postupem určíme termodynamické veličiny v limitě vysokých teplot:

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

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

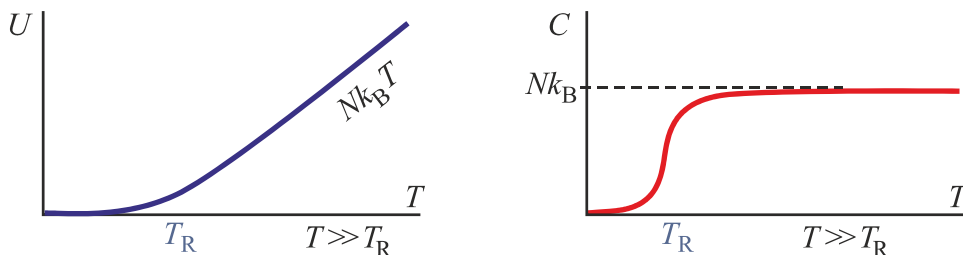
$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N k_B \left[1 + \ln(T / T_R) \right],$$

$$U = F + TS = N k_B T.$$

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

$T \ll T_R$	$T \gg T_R$	(3.95)
$Z = \left[1 + 3 \exp(-2T_R / T) \right]^N$	$Z = (T / T_R)^N$	
$F \doteq -3N k_B T \exp(-2T_R / T)$	$F = -N k_B T \ln(T / T_R)$	
$S = 3N k_B \exp(-2T_R / T) + 6N k_B \frac{T_R}{T} \exp(-2T_R / T)$	$S = N k_B \left[1 + \ln(T / T_R) \right]$	
$U = 6N k_B T_R \exp(-2T_R / T)$	$U = N k_B T$	

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.



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 9:** 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

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

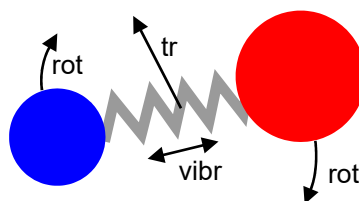
Při nízkých teplotách systém nerotuje, pravděpodobnost je téměř nulová. Při vysokých teplotách nalezneme standardním postupem maximum (s proměnnou l budeme zacházet jako se spojitou proměnnou):

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

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

3.6.3 Dvouatomární plyn

Uvažujme nyní systém složený z N dvouatomových 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:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{tr}} + \mathcal{E}_{\text{vib}} + \mathcal{E}_{\text{rot}} + \mathcal{E}_{\text{nuc}} + \dots$$

$$z = \sum e^{-\beta(\mathcal{E}_{\text{tr}} + \mathcal{E}_{\text{vib}} + \mathcal{E}_{\text{rot}} + \dots)} = \int e^{-\beta\mathcal{E}_{\text{tr}}} d\Gamma \cdot \sum e^{-\beta\mathcal{E}_{\text{vib}}} \cdot \sum e^{-\beta\mathcal{E}_{\text{rot}}} \dots = z_{\text{tr}} \cdot z_{\text{vib}} \cdot z_{\text{rot}} \dots$$

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

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

Zkoumejme nyní příspěvek k tepelné kapacitě jednotlivých stupňů volnosti:

Translační stupně volnosti

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

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

Vibrační stupně volnosti

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

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:

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

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.

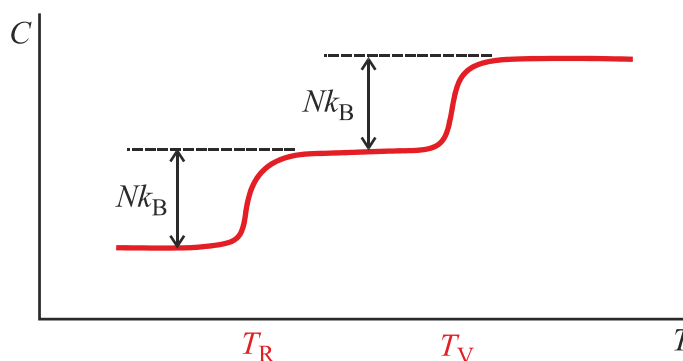
Rotační stupně volnosti

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 (3.95):

$$\begin{aligned}
T \ll T_R &\Rightarrow U = 6 N k_B T_R \exp(-2 T_R / T), & C \approx 0; & c \approx 0; \\
T \gg T_R &\Rightarrow U = N k_B T, & C = N k_B, & c = k_B.
\end{aligned}$$

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:



Při zvyšování teploty přibývají další a 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 $3k_B/2$.

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.

3.6.4 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

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} + a_3 x^3 + a_4 x^4. \quad (3.96)$$

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:

$$\begin{aligned} z &\equiv \int e^{[-\beta E]} \frac{dp dx}{2\pi\hbar} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int \exp \left[- \left(\frac{p^2}{2mk_B T} + \frac{m\omega^2 x^2}{2k_B T} + \frac{a_3 x^3}{k_B T} + \frac{a_4 x^4}{k_B T} \right) \right] dp dx = \\ &= \frac{\sqrt{2\pi mk_B T}}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[- \frac{m\omega^2 x^2}{2k_B T} \right] \exp \left[- \frac{a_3 x^3}{k_B T} - \frac{a_4 x^4}{k_B T} \right] dx \end{aligned} \quad (3.97)$$

Je třeba poznamenat, že jakkoli malý anharmonický člen třetího řádu vede k nekonečnému integrálu (3.97). Konvergenci zajišťuje přítomnost členu 4. 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:

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

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

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

Po triviálním výpočtu za pomoci vztahu (V2), nebo v programových prostředích MATLAB, Mathematica atp. dostaneme

$$\begin{aligned}
z &\approx \frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m\omega^2}} \left(1 - 3 \frac{a_4 k_B T}{m^2 \omega^4} + \frac{15}{2} \frac{a_3^2 k_B T}{m^3 \omega^6} + \dots \right) \Rightarrow \\
z &\approx \frac{k_B T}{\hbar \omega} - 3 \frac{a_4 k_B^2 T^2}{\hbar m^2 \omega^5} + \frac{15}{2} \frac{a_3^2 k_B^2 T^2}{\hbar m^3 \omega^7} + \dots \Rightarrow \\
Z &\approx \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} - 3 \frac{a_4 k_B^2 T^2}{\hbar m^2 \omega^5} + \frac{15}{2} \frac{a_3^2 k_B^2 T^2}{\hbar m^3 \omega^7} + \dots \right)^N. \quad (3.98)
\end{aligned}$$

Nyní určíme standardním způsobem termodynamické veličiny

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} - 3 \frac{a_4 k_B^2 T^2}{\hbar m^2 \omega^5} + \frac{15}{2} \frac{a_3^2 k_B^2 T^2}{\hbar m^3 \omega^7} + \dots \right), \quad (3.99)$$

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

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

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

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

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

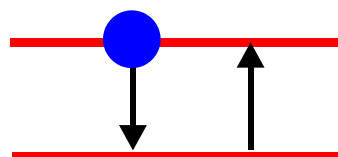
Vidíme, že anharmoničnost vibrací v krystalech nebo molekulách vede k narušení Dulongova Petitova zákona. V tepelné kapacitě se objevuje lineární a případně i kvadratický člen v teplotě.

Poznamenejme, že pokud položíme čtvrtou mocninu x v rozvoji energie (3.96) přesně rovnou nule, nebude integrál (3.97) 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.

3.6.5 Dvouhadinový 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

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



Nyní budeme postupovat standardně:

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

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

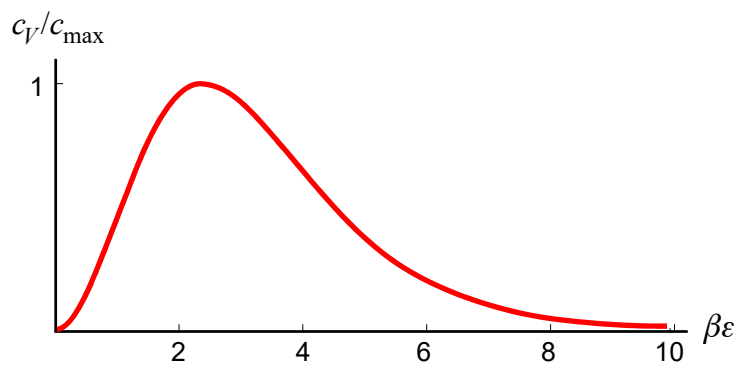
$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N k_B \ln \left[g_0 + g_1 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \right] + \frac{N \varepsilon / T}{\left[1 + g \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \right]}; \quad g \equiv \frac{g_0}{g_1},$$

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

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

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

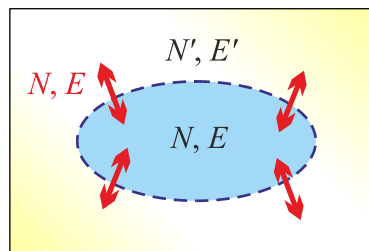
Dostali jsme velmi známý vztah pro příspěvek dvouhladinového systému k měrnému teple. Příspěvek konverguje k nule v oblasti nízkých i vysokých teplot. To znamená, že existuje teplota, při které je příspěvek k měrnému teple maximální. Maximum je možné určit numericky, pro $g = 1$ vychází $c_{\max} \sim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



3.7 GRANDKANONICKÝ SOUBOR

3.7.1. Odvození rozdělení

Na rozdíl od kanonického rozdělení připouštíme u grandkanonického rozdělení výměnu částic s okolím. Ostatní předpoklady jsou stejné jako u kanonického rozdělení. Systém samozřejmě může s okolím vyměňovat energii, zanedbáme povrchové jevy a jediným vnějším parametrem systému bude prozatím objem. Opět předpokládáme platnost Liouvillova teorému. První větu termodynamickou budeme psát ve standardním tvaru (pro jednoduchost uvažujeme jeden druh částic):



$$dU = T dS - p dV + \mu d\bar{N}. \quad (3.100)$$

Vzhledem k tomu, že N ve statistice znamená okamžitý počet částic v systému, musíme střední počet v první větě označit symbolem s pruhem. Pravděpodobnostní rozdělení v diskrétním, resp. spojitým případě označíme

$$w_{nN} = w_{nN}(E); \quad \text{resp.} \quad \rho_N = \rho_N(E). \quad (3.101)$$

Index n čísluje kvantové stavy systému, index N počet částic v systému. Požadujeme aditivnost v energii a počtu částic systému a jeho okolí:

$$E_{\text{tot}} = E + E'; \quad N_{\text{tot}} = N + N'. \quad (3.102)$$

Podobně jako v kanonickém případě požadujeme nezávislost (multiplikativnost) pravděpodobnostních rozdělení systému a okolí:

$$w_{nN+N'}(E + E') = w_{nN}(E) w_{nN'}(E'). \quad (3.103)$$

Řešením je jediné exponenciální funkce typu

$$w_{nN}(E_{nN}) = e^{c_1 + c_2 E_{nN} + c_3 N} = e^{\alpha - \beta E_{nN} + \gamma N}. \quad (3.104)$$

Pro spojitý případ bude mít hustota pravděpodobnosti tvar

$$\rho_N(E_N) = e^{\alpha - \beta E_N + \gamma N}. \quad (3.105)$$

Konstanty lineární kombinace jsme označili $\alpha, -\beta, \gamma$ a určíme je v následující kapitole.

3.7.2 Konstanty rozdělení

Při určení konstant budeme postupovat obdobně jako u kanonického rozdělení, tj. porovnáme diferenciál vnitřní energie s termodynamickým vztahem. Postup je poněkud pracný a čtenář, kterého to nezajímá, si může přechíst výsledek na konci této kapitoly. V principu pro určení tří konstant musíme využít tři rovnice: jde o normování pravděpodobnosti, středování energie a středování počtu částic (poslední rovnice nebyla třeba u kanonického rozdělení). Problém můžeme řešit jak diskrétně, tak spojitě (v levém sloupci naleznete diskrétní vztahy, v pravém sloupci jejich spojitě analogie):

$$\begin{aligned} \sum_{n,N} w_{nN} &= 1, & \sum_N \int \rho_N(E_N) d\Gamma_N &= 1, \\ \sum_{n,N} E_{nN} w_{nN} &= U, & \sum_N \int E \rho_N(E_N) d\Gamma_N &= U, \\ \sum_{n,N} N w_{nN} &= \bar{N}; & \sum_N N \int \rho_N(E_N) d\Gamma_N &= \bar{N}. \end{aligned} \quad (3.106)$$

I ve spojitém případě musíme sčítat přes všechny možné počty částic. Odvození budeme provádět v diskrétním případě. Podobně jako u kanonického rozdělení nejprve nalezneme diferenciál vnitřní energie:

$$dU = d \sum_{n,N} E_{nN}(V) w_{nN} = \sum_{n,N} \left[\left(\frac{\partial E_{nN}}{\partial V} dV + \frac{\partial E_{nN}}{\partial N} dN \right) w_{nN} \right] + \sum_{n,N} E_{nN} dw_{nN}.$$

Derivaci energie podle objemu budeme opět interpretovat jako parciální tlak, změna energie s počtem částic je parciální chemický potenciál, v posledním členu vyjádříme E_{nN} z rozdělení (3.104):

$$dU = \sum_{n,N} (-p_{nN} w_{nN} dV) + \sum_{n,N} (\mu_{nN} w_{nN} dN) + \sum_{n,N} \left(\frac{\alpha}{\beta} + \frac{\gamma}{\beta} N - \frac{1}{\beta} \ln w_{nN} \right) dw_{nN}.$$

První člen interpretujeme stejně jako u kanonického rozdělení jako mechanickou práci. Poslední člen roznásobíme a vytkneme konstanty:

$$dU = -p dV + \sum_{n,N} \mu_{nN} w_{nN} dN + \frac{\gamma}{\beta} \sum_{n,N} N dw_{nN} + \frac{\alpha}{\beta} d \sum_{n,N} w_{nN} - \frac{1}{\beta} \sum_{n,N} \ln w_{nN} dw_{nN}.$$

Třetí a pátý člen upravíme podle vztahu pro derivaci součinu $f dg = d(fg) - gdf$, čtvrtý člen je nulový (součet pravděpodobností je roven jedné a diferenciál jednotky je nulový):

$$dU = -p dV + \sum_{n,N} \mu_{nN} w_{nN} dN + \frac{\gamma}{\beta} d \sum_{n,N} N w_{nN} - \frac{\gamma}{\beta} \sum_{n,N} w_{nN} dN - \frac{1}{\beta} d \sum_{n,N} (\ln w_{nN}) w_{nN}.$$

Jako jeden z posledních kroků sloučíme druhý a čtvrtý člen:

$$dU = -p dV + \sum_{n,N} \left(\mu_{nN} - \frac{\gamma}{\beta} \right) w_{nN} dN + \frac{\gamma}{\beta} d\bar{N} - \frac{1}{\beta} d \sum_{n,N} w_{nN} \ln w_{nN}.$$

Má-li tento výraz korespondovat s první větou termodynamickou ve tvaru (3.100), musí být

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad \gamma = \frac{\mu}{k_B T}, \quad S = -k_B \sum_{n,N} w_{nN} \ln w_{nN}. \quad (3.107)$$

Druhá podmínka ($\gamma/\beta = \mu$) nám zajistí korespondenci třetího členu s odpovídajícím členem první věty termodynamické a současně vypadnutí členu druhého. Ostatní podmínky jsou shodné s kanonickým rozdělením. V tuto chvíli tedy máme určeny dvě konstanty. Zbývá jediná neurčená konstanta rozdělení – normovací konstanta α . Tu určíme například ze vztahu pro entropii:

$$S = -k_B \sum_{n,N} w_{nN} \ln w_{nN} = -k_B \sum_{n,N} w_{nN} (\alpha - \beta E_{nN} + \gamma N) = -k_B \alpha + k_B \beta U - k_B \gamma \bar{N}.$$

Po triviálním výpočtu určíme hledanou konstantu:

$$\alpha = \frac{U - TS - \mu \bar{N}}{k_B T} = \frac{\Omega}{k_B T} \quad (3.108)$$

Nyní známe všechny konstanty a můžeme napsat výsledné rozdělení v diskrétním i spojitém případě:

$$w_{nN} = e^{\beta(\Omega - E_{nN} + \mu N)}; \quad \rho_N = e^{\beta(\Omega - E_N + \mu N)}. \quad (3.109)$$

Grandkanonický potenciál zjevně souvisí s normováním pravděpodobnosti, použijeme-li explicitně vypsanou normovací konstantu, má rozdělení často používaný tvar

$$w_{nN} = K \exp \left[\frac{-E_{nN} + \mu N}{k_B T} \right]; \quad \rho_N = K \exp \left[\frac{-E_N + \mu N}{k_B T} \right]. \quad (3.110)$$

3.7.3 Partiční suma

Podobný význam, jako měla volná energie u kanonického rozdělení, má grandkanonický potenciál u systémů s proměnným počtem částic. Grandkanonický potenciál vypočteme z normovací podmínky rozdělení. Výpočet provedeme v diskrétním (nalevo) i spojitým (napravo) případě.

$$\begin{aligned}
 \sum_{n,N} w_{nN} = 1 & \Rightarrow \sum_N \int \rho_N d\Gamma_N = 1 \Rightarrow \\
 \sum_{n,N} e^{\beta(\Omega - E_{nN} + \mu N)} = 1 & \Rightarrow \sum_N \int e^{\beta(\Omega - E_N + \mu N)} d\Gamma_N = 1 \Rightarrow \\
 \sum_{n,N} e^{-\beta E_{nN} + \beta \mu N} = e^{-\beta \Omega} & \Rightarrow \sum_N \int e^{-\beta E_N + \beta \mu N} d\Gamma_N = e^{-\beta \Omega} \Rightarrow \\
 \ln \left(\sum_{n,N} e^{-\beta E_{nN} + \beta \mu N} \right) = -\beta \Omega & \Rightarrow \ln \left(\sum_N \int e^{-\beta E_N + \beta \mu N} d\Gamma_N \right) = -\beta \Omega \Rightarrow \\
 \Omega = -k_B T \ln \left(\sum_{n,N} e^{-\beta E_{nN} + \beta \mu N} \right) & \quad \Omega = -k_B T \ln \left(\sum_N \int e^{-\beta E_N + \beta \mu N} d\Gamma_N \right).
 \end{aligned}$$

Veličina nacházející se v logaritmu v kulaté závorce se nazývá *grandkanonická partiční funkce* a je ústřední veličinou statistické fyziky s proměnným počtem částic, označujeme ji Ξ (velké kší). Vzhledem k tomu, že argument logaritmu by měl být bezrozměrný, je použití váhového faktoru namísto fázového objemu vhodnější.

Schéma statistického výpočtu s proměnným počtem částic:

1. Zjistíme, jakých energií E_{nN} může systém nabývat. V klasickém případě jde o všechny hodnoty energií, které se v systému mohou vyskytnout. V kvantovém případě musíme určit spektrum Hamiltonova operátoru (například řešit Schrödingerovu rovnici).
2. Nalezneme partiční funkci Ξ jako součet veličin $e^{-\beta E + \beta \mu N}$ přes celý obor energetického spektra:

$$\Xi = \sum_{n,N} e^{-\beta E_{nN} + \beta \mu N}; \quad \text{resp.} \quad \Xi = \sum_N \int e^{-\beta E_N + \beta \mu N} d\Gamma_N \quad (3.111)$$

3. Určíme grandkanonický potenciál

$$\Omega = -k_B T \ln \Xi. \quad (3.112)$$

4. Určíme základní termodynamické veličiny $S, p, \bar{N}$:

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right), \quad p = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right), \quad \bar{N} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right). \quad (3.113)$$

5. Určíme vnitřní energii U a její derivace:

$$U = \Omega + TS + \mu \bar{N}. \quad (3.114)$$

6. Vzhledem k tomu, že grandkanonický potenciál je funkcí chemického potenciálu μ , je třeba ho ze všech odvozených termodynamických vztahů vyloučit. Teoreticky to lze provést nezávisle na (3.113) z relace

$$\bar{N} = \sum_{n,N} N w_{nN} \Rightarrow \bar{N} = \bar{N}(T, V, \mu) \Rightarrow \mu = \mu(\bar{N}, T, V). \quad (3.115)$$

Prakticky může vyloučení chemického potenciálu z rovnic činit problémy. Chemický potenciál však lze také chápat jako parametr v parametrickém zadání křivek. Poznáme-li například z (3.113) závislosti $p = p(T, V, \mu)$ a $\bar{N} = \bar{N}(T, V, \mu)$, můžeme do grafu s osami $(p, \bar{N})$ vykreslovat souřadnice $(p, \bar{N})$ pro určitý interval hodnot μ a tím zkonstruovat graficky závislost tlaku na průměrném počtu částic.

Vztah grandkanonické a kanonické partiční sumy

Upravme nyní vztah pro grandkanonickou partiční sumu:

$$\Xi = \sum_{n, N} e^{-\beta E_{nN} + \beta \mu N} = \sum_N \left[\left(\sum_n e^{-\beta E_{nN}} \right) \cdot (e^{\beta \mu})^N \right].$$

Označíme-li Z_N kanonickou partiční sumu pro N částic a zavedeme-li tzv. *fugacitu* (značíme ji malým řeckým dzéta)

$$\zeta \equiv e^{\beta \mu}, \quad (3.116)$$

dostaneme přehledný vztah

$$\Xi = \sum_N Z_N \zeta^N. \quad (3.117)$$

Uvedený vztah platí v klasické fyzice, kde jsou v systému N částic jednotlivé částice v principu rozlišitelné. V kvantové teorii jsou částice nerozlišitelné a každá z $N!$ možných permutací částic je stejným stavem. Ve vztahu (3.117) je každá permutace v součtu započítána, to znamená, že jeden stav je započten namísto jednou vícekrát ($N!$ krát). V kvantové teorii je proto správným vztahem výraz

$$\Xi = \sum_N \frac{Z_N}{N!} \zeta^N, \quad (3.118)$$

který silně připomíná Taylorův rozvoj ve fugacitě. Koeficienty jsou kanonické partiční sumy pro N částic.

3.8 FERMIONY A BOSONY

Nerozlišitelné částice

V kvantové teorii můžeme předpovědět jen pravděpodobnost výskytu částice v nějakém místě a čase. Tato pravděpodobnost má maximum v místě klasické trajektorie, se vzdáleností od ní zpravidla exponenciálně ubývá a dosti daleko od klasické trajektorie je sice velmi malá, nikoli však nulová. Máme-li dvě stejné částice, nikdy si nemůžeme být jisti, která částice je která. Pravděpodobnost výskytu jedné částice v místě druhé je nenulová. Hovoříme o tom, že stejné částice jsou v kvantové teorii *nerozlišitelné*. To ve svém důsledku vede k rozdělení všech částic na dva základní typy, *fermiony* a *bosony*, které se liší svými vlastnostmi a chováním (viz kapitola 2.8). Fermiony mají poločíselný spin, dva nemohou být ve stejném kvantovém stavu (splňují Pauliho vylučovací princip), jejich vlnová funkce je antisymetrická a jejich kreační a anihilační operátory splňují antikomutační relace. Naopak bosony mají celočíselný spin, ve stejném kvantovém stavu jich může být libovolné množství, jejich vlnová funkce je symetrická a jejich kreační a anihilační operátory splňují komutační relace. Všechny polní částice tvořící interakce (fotony, gluony, W^+ , W^- , Z^0) jsou bosony se spinem 1. K bosonům také patří částice složené ze dvou kvarků (mezony), které mají spin roven 0 (skalární mezony) nebo 1 (vektorové mezony). Všechny základní stavební kameny hmoty (kvarky a leptony) jsou naopak fermiony se spinem 1/2. K fermionům také patří částice složené ze tří kvarků (hadrony), například neutron a proton. Z hlediska statistiky mají, zejména při nízkých teplotách, fermiony a bosony zcela odlišné chování a jejich pravděpodobnostní rozdělení jsou různá. Fermiony podléhají Fermiho-Diracovu rozdělení a bosony Boseho-Einsteinovu rozdělení.

Reprezentace obsazovacích čísel

Obsazovacím číslem nazýváme počet částic v daném energetickém stavu:

Energie stavu	Obsazovací číslo
ε_1	N_1
ε_2	N_2
$\vdots$	$\vdots$

Pro fermiony může obsazovací číslo (z důvodu platnosti Pauliho vylučovacího principu) nabývat jen hodnot 0, 1. Pro bosony může jít o jakékoli celé nezáporné číslo 0, 1, 2, ... V reprezentaci obsazovacích čísel můžeme pro počet částic a celkovou energii psát

$$N = \sum_i N_i, \quad (3.119)$$

$$E_N = \sum_i \varepsilon_i N_i.$$

Grandkanonickou partiční sumu můžeme upravit v reprezentaci obsazovacích čísel takto:

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum'_{N,n} e^{-\beta E_{nN} + \beta \mu N} = \sum_{N_1, N_2, \dots} \exp \left[-\beta \sum_i (\varepsilon_i N_i - \mu N_i) \right] = \\ &= \sum_{N_1, N_2, \dots} \prod_i \exp[-\beta (\varepsilon_i N_i - \mu N_i)] = \prod_i \sum_{N_i} \exp[-\beta N_i (\varepsilon_i - \mu)]. \end{aligned}$$

Čárka nad symbolem součtu má naznačit, že všechny permutace částic považujeme v kvantové teorii za jeden jediný stav a do celkového součtu přispějí tyto permutace jediným členem. Je vidět, že celková grandkanonická suma se rozpadá na součin parciálních grandkanonických sum jednotlivých stavů:

$$\Xi = \prod_i \Xi_i ; \quad \Xi_i = \sum_{N_i} \exp[-\beta N_i (\varepsilon_i - \mu)] . \quad (3.120)$$

V důsledku toho jsou termodynamické veličiny dány součtem příslušných partiálních členů:

$$\begin{aligned} \Omega &= \sum_i \Omega_i ; & \Omega_i &= -k_B T \ln \Xi_i , \\ S &= \sum_i S_i ; & S_i &= - \left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial T} \right) , \\ p &= \sum_i p_i ; & p_i &= - \left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial V} \right) , \\ \bar{N} &= \sum_i \bar{N}_i ; & \bar{N}_i &= - \left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial \mu} \right) . \end{aligned} \quad (3.121)$$

3.8.1 Fermiho-Diracovo a Boseho-Einsteinovo rozdělení

Fermiho-Diracovo rozdělení

Zabývejme se nejprve fermiony. Podle Pauliho vylučovacího principu nemohou být dva fermiony ve stejném kvantovém stavu. V daném stavu tedy není buď žádný fermion, nebo je přítomen jeden jediný

$$N_i = 0, 1 . \quad (3.122)$$

Partiční suma i -tého stavu má proto v reprezentaci obsazovacích čísel jen dva členy:

$$\Xi_i = \sum_{N_i} \exp[-\beta N_i (\varepsilon_i - \mu)] = 1 + \exp[-\beta (\varepsilon_i - \mu)] .$$

Snadno dopočteme grandkanonický potenciál i -tého stavu

$$\Omega_i = -k_B T \ln \Xi_i = -k_B T \ln (1 + \exp[-\beta (\varepsilon_i - \mu)])$$

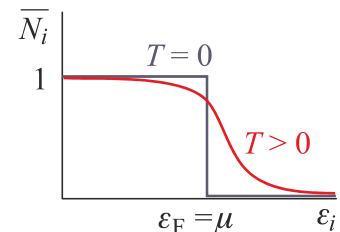
a střední počet částic v i -tém stavu

$$\bar{N}_i = - \frac{\partial \Omega_i}{\partial \mu} = \frac{1}{\exp[\beta (\varepsilon_i - \mu)] + 1} . \quad (3.123)$$

Tento výraz se nazývá Fermiho-Diracovo rozdělení. Nalezneme jeho průběh v limitě nízkých teplot ($T \rightarrow 0, \beta \rightarrow \infty$):

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \bar{N}_i = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{1}{\exp[\beta (\varepsilon_i - \mu)] + 1} = \begin{cases} 1 & \text{pro } \varepsilon_i < \mu , \\ 0 & \text{pro } \varepsilon_i > \mu . \end{cases}$$

Všechny stavy jsou zaplněné po jedné částici až po tzv. Fermiho mez $\varepsilon_F = \mu$. Nad Fermiho mezí jsou stavy neobsazené. Fermiho mez je tak poslední obsazenou energetickou hladinou při nulové teplotě. Chemický potenciál je při absolutní nule roven Fermiho mezi. Fermiony se chovají „nesnášenlivě“. Je-li nějaký stav obsazen částicí, další částice již tento stav nemůže obsadit. Při absolutní nule se snaží zaujmout stav s co nejnižší energií. Je-li již obsazen, obsadí nejbližší další volný. Tím dojde k tomu, že při absolutní nule jsou obsazené všechny stavy až po Fermiho mez. Rozdělení je pojmenováno podle italského fyzika Enrica Fermiho (1901–1954) a podle anglického fyzika Paula Adriana Maurice Diraca (1902–1984).



Boseho-Einsteinovo rozdělení

Nalezneme nyní rozdělení souboru bosonů. Bosony nesplňují Pauliho vylučovací princip a v daném stavu jich může být libovolné množství. Obsazovací čísla proto jsou:

$$N_i = 0, 1, 2, \dots \quad (3.124)$$

Grandkanonická partiční suma i -tého stavu bude nekonečnou řadou

$$\Xi_i = \sum_{N_i=0}^{\infty} \exp[-\beta N_i (\varepsilon_i - \mu)] = \sum_{N_i=0}^{\infty} (\exp[-\beta (\varepsilon_i - \mu)])^{N_i}.$$

Jde o geometrickou řadu, kterou bez problémů sečteme:

$$\Xi_i = \frac{1}{1 - \exp[-\beta (\varepsilon_i - \mu)]}. \quad (3.125)$$

Snadno dopočteme grandkanonický potenciál i -tého stavu

$$\Omega_i = -k_B T \ln \Xi_i = +k_B T \ln (1 - \exp[-\beta (\varepsilon_i - \mu)])$$

a střední počet částic v i -tém stavu

$$\bar{N}_i = -\frac{\partial \Omega_i}{\partial \mu} = \frac{1}{\exp[\beta (\varepsilon_i - \mu)] - 1}. \quad (3.126)$$

Tento výraz se nazývá Bose-Einsteinovo rozdělení. Je pojmenováno podle indického fyzika Satyendry Boseho (1854–1948) a německo-amerického fyzika Alberta Einsteina (1879–1955). Povšimněte si, že od Fermi-Diracova rozdělení se liší jen znaménkem. To je pro vztahy popisující fermiony a bosony typické (symetrická a antisymetrická vlnová funkce, komutátor a antikomutátor). Z podmínky pro konvergenci geometrické řady plyne, že chemický potenciál souboru bosonů musí splňovat podmínku

$$\mu \leq \varepsilon_0. \quad (3.127)$$

Nalezneme průběh rozdělení v limitě nízkých teplot ($T \rightarrow 0, \beta \rightarrow \infty$):

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \bar{N}_i = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{1}{\exp[\beta (\varepsilon_i - \mu)] - 1} = \begin{cases} \infty & \text{pro } \varepsilon_i = \varepsilon_0 = \mu, \\ 0 & \text{pro } \varepsilon_i > \varepsilon_0. \end{cases}$$

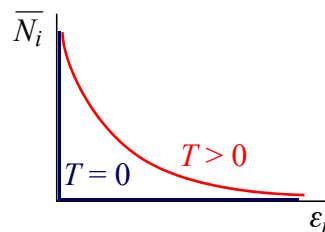
Mlčky jsme při součtu geometrické řady předpokládali nekonečný počet částic. Při absolutní nule všechny obsadí základní energetický stav. V reálných systémech je počet částic konečný. Stav látky, při kterém se částice hromadí v základním stavu, nazýváme *bosonový kondenzát* neboli BEC (Bose-Einstein Condensate). Typickým příkladem jsou například Cooperovy páry elektronů, které při nízkých teplotách vykazují jako bosonový kondenzát supravodivé a supratekuté vlastnosti.

Obě rozdělení lze souhrnně zapsat

$$\bar{N}_i = \frac{1}{\exp[\beta (\varepsilon_i - \mu)] \pm 1}.$$

Znaménko „+“ platí pro fermiony a „−“ pro bosony. Za jakých podmínek obě rozdělení splynou? Je zřejmé, že k tomu dojde tehdy, lze-li zanedbat jedničku ve jmenovateli, tj. exponenciála převládne a $\bar{N}_i \ll 1$. Potom

$$\bar{N}_i \ll 1 \quad \Rightarrow \quad \bar{N}_i \sim \frac{1}{\exp[\beta (\varepsilon_i - \mu)]} \sim K \exp[-\beta \varepsilon_i]$$



a obě rozdělení přechází v Boltzmannovo rozdělení. Kvantové stavy jsou většinou prázdné a jen tu a tam je některý obsazený. K této situaci dochází, je-li

- vysoký počet kvantových stavů,
- řídký plyn (malý počet částic),
- vysoké teploty (částice excitovány do vysokých energetických stavů).

Shrňme na závěr vlastnosti fermionů a bosonů do přehledné tabulky:

	Fermiony	Bosony
spin	1/2, 3/2, ...	0, 1, 2, ...
příklady částic	elektrony, neutrina, kvarky	všechny polní částice
hamiltonián	$\hat{H}(1,2) = \hat{H}(2,1)$	$\hat{H}(1,2) = \hat{H}(2,1)$
vlnová funkce	$ 1,2\rangle = - 2,1\rangle$	$ 1,2\rangle = + 2,1\rangle$
kreační a anihilační operátory	$[a_k^+, a_l]_+ = \delta_{kl}$	$[a_k^+, a_l]_- = \delta_{kl}$
statistika	$\bar{N}_i = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_i - \mu)] + 1}$	$\bar{N}_i = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_i - \mu)] - 1}$

3.8.2 Soubor fermionů (bílý trpaslík, neutronová hvězda)

V závěrečných fázích vývoje hvězd může snahu gravitace zhroutit hvězdu do černé díry zastavit tlak degenerovaného elektronového plynu (bílý trpaslík) nebo degenerovaného neutronového plynu (neutronová hvězda). Proto se budeme zabývat souborem fermionů nenulové hmotnosti. Základní charakteristiky obou částic jsou

$$s = 1/2; \quad \mu \neq 0; \quad m_0 \neq 0. \quad (3.128)$$

Nenulový chemický potenciál vyžaduje provést dopočet podle vztahu (3.115), nenulová klidová hmotnost znamená vztah mezi hybností a energií (pro nerelativistický případ):

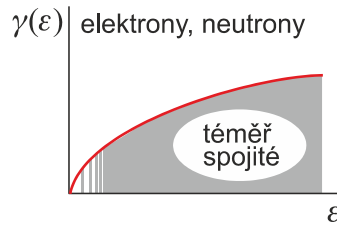
$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}; \quad p = \sqrt{2m\varepsilon}; \quad dp = \frac{1}{2}\sqrt{2m} \varepsilon^{-1/2} d\varepsilon. \quad (3.129)$$

Určeme nyní element váhového faktoru

$$d\Gamma_\varepsilon = g \frac{d^3x d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \rightarrow \frac{4\pi g V}{(2\pi\hbar)^3} p^2 dp = \frac{4\pi g V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 2m\varepsilon \cdot \frac{1}{2}\sqrt{2m} \varepsilon^{-1/2} d\varepsilon;$$

$$d\Gamma_\varepsilon = \gamma(\varepsilon) d\varepsilon; \quad \gamma(\varepsilon) = \alpha V \varepsilon^{1/2}; \quad \alpha \equiv \frac{g m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}}. \quad (3.130)$$

V příští kapitole uvidíme, že počet kvantových stavů neroste tak jako u fotonů, ale přesto má rostoucí tendenci a pro vyšší energie lze hustotu energetických stavů považovat za téměř spojitou.



Grandkanonická partiční funkce odpovídající jednomu energetickému stavu je

$$\Xi_{\varepsilon} = \sum_{N_{\varepsilon}=0}^1 e^{-\beta N_{\varepsilon}(\varepsilon-\mu)} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}; \quad (3.131)$$

Termodynamické veličiny, které nás zajímají, pro tento stav dávají

$$\Omega_{\varepsilon} = -k_B T \ln \Xi_{\varepsilon} = -k_B T \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}]; \quad (3.132)$$

$$\bar{N}_{\varepsilon} = -\frac{\partial \Omega_{\varepsilon}}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}; \quad (3.133)$$

$$U_{\varepsilon} = \varepsilon \bar{N}_{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}. \quad (3.134)$$

Nyní nalezneme integrální veličiny, tedy součty přes všechny stavy. Logaritmické závislosti v grandkanonickém potenciálu se zbavíme integrací per partes. Výpočty jsou jinak zcela přímočaré:

$$\begin{aligned} \Omega &= \int \Omega_{\varepsilon} d\Gamma_{\varepsilon} = \int_0^{\infty} -k_B T \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}] \alpha V \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \\ &= -k_B T \alpha V \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}] d\varepsilon = \\ &= -k_B T \alpha V \left\{ \left[\frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}] \right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} (-\beta) \frac{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}} d\varepsilon \right\}. \end{aligned}$$

První výraz z integrace per partes je nulový – horní mez vynuluje logaritmická závislost, dolní mocnná závislost. Druhý člen s integrálem bychom mohli řešit numericky, ale pro naše účely postačí ho ponechat v obecné podobě:

$$\Omega = -\frac{2}{3} \alpha V \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon. \quad (3.135)$$

Z grandkanonického potenciálu určíme snadno tlak, tedy stavovou rovnici

$$p = -\frac{\partial \Omega}{\partial V} = \frac{2}{3} \alpha \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon.$$

Další termodynamické veličiny získáme opět integrací veličin odpovídajících jednomu stavu:

$$\bar{N} = \int \bar{N}_{\varepsilon} d\Gamma_{\varepsilon} = \alpha V \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon; \quad (3.136)$$

$$U = \int U_{\varepsilon} d\Gamma_{\varepsilon} = \alpha V \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon. \quad (3.137)$$

Integrály v jednotlivých vztazích je nutné nalézt numericky. Pokud vydělíme poslední dva vztahy objemem, získáme trojici intenzivních veličin popisujících fermionový plyn:

$$p = \frac{2}{3} \alpha \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon; \quad (3.138)$$

$$n \equiv \frac{\bar{N}}{V} = \alpha \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon; \quad (3.139)$$

$$u \equiv \frac{U}{V} = \alpha \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon. \quad (3.140)$$

I bez výpočtu integrálů je patrný vztah mezi tlakem a hustotou vnitřní energie pro fermiony o nenulové hmotnosti:

!

$$p = \frac{2}{3} u. \quad (3.141)$$

Hvězdy ve fázích bílého trpaslíka nebo neutronové hvězdy jsou v závěrečných fázích svého vývoje. V centru neprobíhá termojaderná fúze, a i když teplota nitra je z „lidského“ hlediska značná, z hlediska aktivního života hvězdy je zanedbatelná a pro hvězdu v podstatě znamená nulovou teplotu. V limitě nízkých teplot ($\beta \rightarrow \infty$) lze integrály snadno vypočítat, protože

$$\bar{N}_\varepsilon = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \rightarrow \begin{cases} 1 & \text{pro } \varepsilon \leq \mu_0; \\ 0 & \text{pro } \varepsilon > \mu_0, \end{cases}$$

kde μ_0 je chemický potenciál v limitě absolutní nuly. Integrace přes „schodovité“ rozdělení se nyní stává triviální záležitostí:

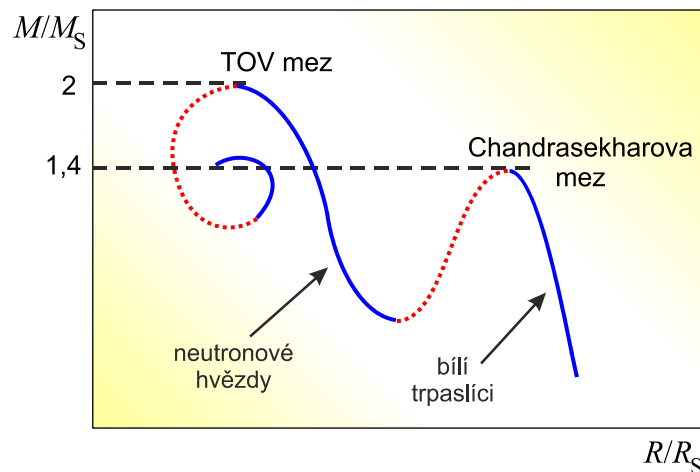
$$p = \frac{4}{15} \alpha \mu_0^{5/2}; \quad n = \frac{2}{3} \alpha \mu_0^{3/2}; \quad u = \frac{2}{5} \alpha \mu_0^{5/2}. \quad (3.142)$$

Chemický potenciál je parametrem rovnic a lze ho vyloučit z rovnice pro koncentraci částic:

!

$$\mu_0 = \text{const } n^{2/3} \quad \Rightarrow \quad p = \text{const } n^{5/3}; \quad u = \frac{3}{2} p.$$

Fermionový plyn vykazuje polytropní chování s koeficientem 5/3. I při nulové teplotě existuje obrovský nenulový tlak způsobený kvantovými procesy („nesnášenlivostí“ fermionů). Plyn se střední tepelnou energií menší než Fermiho mez ($k_B T < \mu_0$) nazýváme degenerovaný. V případě relativistického výpočtu vyjde polytropní koeficient 4/3, což je právě na hranici stability a nestability polytropní hvězdy (viz Úvod to teorie plazmatu, str. 210–211).



Stabilní konfigurace (modře) hvězdy bez probíhající termojaderné syntézy.

3.8.3 Soubor fotonů (Planckův vyzařovací zákon)

Fotony jsou částice elektromagnetické interakce šířící se rychlostí světla. Jejich základní charakteristiky (spin, chemický potenciál, klidová hmotnost, elektrický náboj) jsou

$$s = 1; \quad \mu = 0; \quad m_0 = 0; \quad Q_e = 0. \quad (3.143)$$

Ve speciální relativitě platí pro energii částice jednoduchý vztah

$$E = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2}. \quad (3.144)$$

Pro malé hybnosti vztah přejde v nerelativistický výraz (3.129). Nyní ale máme fotony šířící se rychlostí světla, jejichž klidová hmotnost je nulová (jen takové částice se mohou šířit rychlostí světla). Pro jejich energii vychází po dosazení za $m_0 = 0$ jednoduchý vztah:

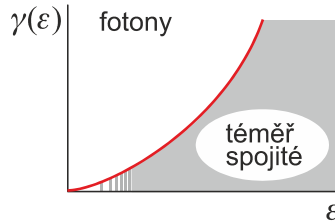
$$\varepsilon = pc. \quad (3.145)$$

Představme si soubor fotonů uzavřený v nějaké oblasti o objemu V při teplotě T . Na fotony budeme v prvním přiblížení nahlížet jako na spojitý systém a určíme element váhového prostoru systému skládajícího se z jednoho fotonu. Degenerační faktor $g = 2$, protože elektromagnetické záření je příčné a existují dva nezávislé příčné mody (polarizace) záření. U elementu váhového faktoru provedeme automaticky všechny proveditelné integrace, element hybnostního prostoru převedeme do sférických souřadnic a hybnost převedeme podle vztahu (3.145) na energii:

$$d\Gamma_\varepsilon = g \frac{d\phi}{(2\pi\hbar)^3} = 2 \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3} \rightarrow \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi p^2 dp = \frac{V \varepsilon^2}{\pi^2 \hbar^3 c^3} d\varepsilon.$$

Získali jsme tak vztah pro hustotu energetických stavů, která kvadraticky roste s energií:

$$d\Gamma_\varepsilon = \gamma(\varepsilon) d\varepsilon; \quad \gamma(\varepsilon) = \frac{V \varepsilon^2}{\pi^2 \hbar^3 c^3}. \quad (3.146)$$



Hustota energetických stavů fotonů roste podstatně rychleji, než tomu bylo u fermionových stavů a můžeme ji považovat za spojitou veličinu. Napišme přehledně základní statistické a termodynamické veličiny pro jeden stav:

$$\Xi_\varepsilon = \sum_{N_\varepsilon=0}^{\infty} e^{-\beta N_\varepsilon \varepsilon} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon}}, \quad (3.147)$$

$$\Omega_\varepsilon = -k_B T \ln \Xi_\varepsilon = k_B T \ln [1 - e^{-\beta \varepsilon}], \quad (3.148)$$

$$\bar{N}_\varepsilon = - \lim_{\mu \rightarrow 0} \frac{\partial \Omega_\varepsilon}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon} - 1}. \quad (3.149)$$

$$U_\varepsilon = \varepsilon \bar{N}_\varepsilon = \frac{\varepsilon}{e^{\beta \varepsilon} - 1}. \quad (3.150)$$

Všechny tyto vztahy již byly odvozeny dříve, viz např. (3.126), stačilo jen položit $\mu = 0$. Nyní přistoupíme k výpočtu celkových termodynamických veličin:

$$\Omega = \int_0^\infty \Omega_\varepsilon d\Gamma_\varepsilon = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} k_B T \int_0^\infty \varepsilon^2 \ln[1 - e^{-\beta \varepsilon}] d\varepsilon.$$

Po integraci per partes (obdobně jako u fermionového plynu) dostaneme:

$$\Omega = -\frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \frac{1}{3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3}{e^{\beta \varepsilon} - 1} d\varepsilon. \quad (3.151)$$

Integrál je v tomto případě analyticky řešitelný, viz (xxx), ale pro naše účely ho můžeme ponechat v obecném tvaru. Nyní určíme tlak, střední počet fotonů a vnitřní energii:

$$p = -\frac{\partial \Omega}{\partial V} = \frac{1}{3} \frac{1}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3}{e^{\beta \varepsilon} - 1} d\varepsilon,$$

$$\bar{N} = \int \bar{N}_\varepsilon d\Gamma_\varepsilon = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^2}{e^{\beta \varepsilon} - 1} d\varepsilon, \quad (3.152)$$

$$U = \int \varepsilon \bar{N}_\varepsilon d\Gamma_\varepsilon = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3}{e^{\beta \varepsilon} - 1} d\varepsilon. \quad (3.153)$$

Po zavedení intenzivních veličin (poslední dva výrazy vydělíme objemem) máme:

$$p = \frac{1}{3} \frac{1}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3}{e^{\beta \varepsilon} - 1} d\varepsilon, \quad (3.154)$$

$$n = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^2}{e^{\beta \varepsilon} - 1} d\varepsilon, \quad (3.155)$$

$$u = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^3}{e^{\beta \varepsilon} - 1} d\varepsilon. \quad (3.156)$$

Všimněte si, že i bez provedení integrace zjistíme porovnáním rovnic (3.154) a (3.156) vztah mezi tlakem záření a hustotu energie

!

$$p = \frac{1}{3} u. \quad (3.157)$$

Ze vztahu (3.156) nalezneme snadno diferenciál hustoty energie

$$du = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \frac{\varepsilon^3}{e^{\beta \varepsilon} - 1} d\varepsilon. \quad (3.158)$$

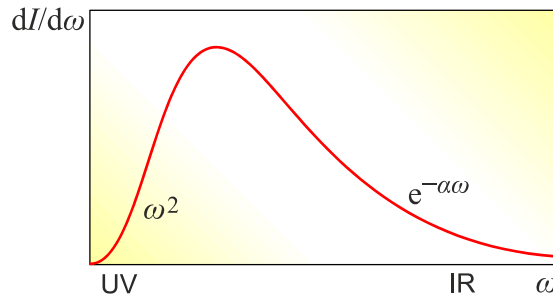
Tok energie neboli intenzitu záření ($I = uc$) můžeme nyní napsat jako funkci energie stavu ε , úhlové frekvence ($\varepsilon = \hbar \omega$) nebo vlnové délky ($\omega = 2\pi c/\lambda$):

$$dI(\varepsilon) = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3 c^2} \frac{\varepsilon^3}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) - 1} d\varepsilon; \quad (3.159)$$

$$dI(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^2} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega; \quad (3.160)$$

$$dI(\lambda) = -16\pi^2 \hbar c^2 \frac{\lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{2\pi\hbar c}{\lambda k_B T}\right) - 1} d\lambda. \quad (3.161)$$

Jde o slavný Planckův vyzařovací zákon odvozený v roce 1901. Asi nejčastěji se používá intenzita záření připadající na frekvenční interval $dI/d\omega$. Průběh vidíme na přiloženém obrázku



Pro nízké frekvence je $dI/d\omega \approx \omega^2$ (ve jmenovateli $\exp[x] - 1 \approx x$). Pro vysoké frekvence dominuje exponenciála a platí $dI/d\omega \approx \exp[-\hbar\omega/k_B T]$. Vztah pro nízké frekvence se nazývá Rayleigh-Jeansův zákon. Byl znám před objevem Planckova zákona. Vztah diverguje pro vysoké frekvence (tzv. UV katastrofa)

Wiennův posunovací zákon

Nalezneme nyní maximum vyzařování odpovídající Planckovu zákonu. Toto maximum je závislé na teplotě a určíme ho derivováním vztahu (3.160):

$$\frac{d}{d\omega} \left(\frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\hbar\omega}{k_B T} \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) = 3 \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1 \right].$$

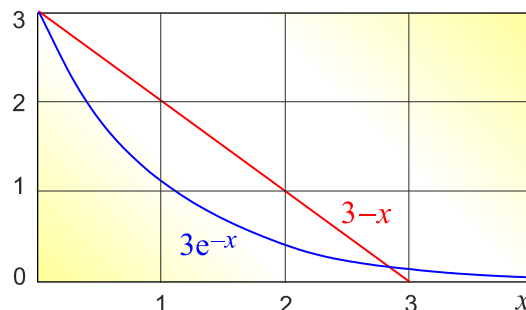
Výsledná rovnice je transcendentní rovnice typu

$$x e^x = 3(e^x - 1); \quad x \equiv \frac{\hbar\omega}{k_B T}.$$

Obě strany vydělíme exponenciálou a polynomiální závislosti převedeme na levou stranu:

$$3 - x = 3e^{-x}.$$

V tomto tvaru je možné snadno rovnici řešit graficky, tj. do grafu vykreslíme levou a pravou stranu a nalezneme průsečík obou křivek:



Obě křivky se protínají v bodě $x_0 \approx 2.822$, a proto

$$\frac{\hbar\omega_{\max}}{k_B T} = 2,822.$$

Převedením na vlnovou délku získáme Wienův posunovací zákon:

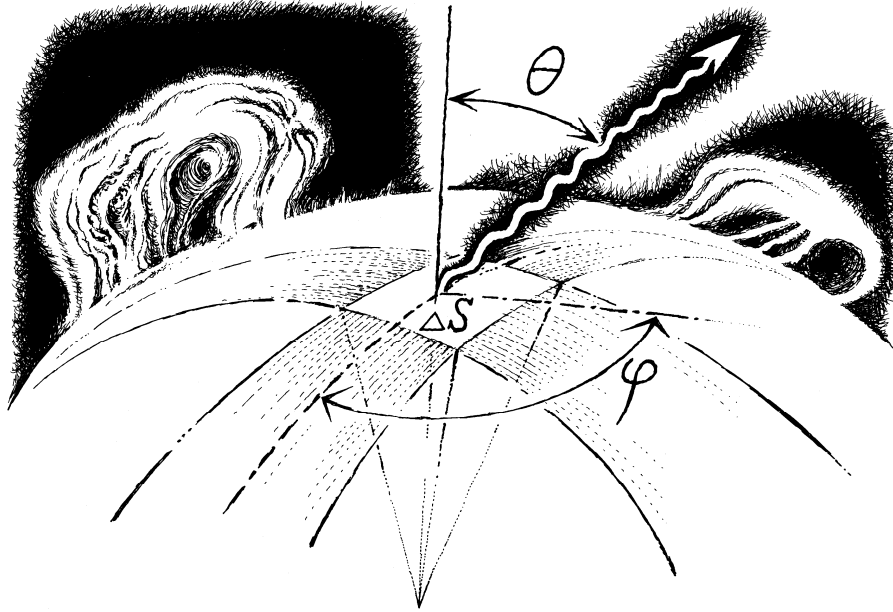
!

$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T}; \quad b = 0.00289 \text{ K m}. \quad (3.162)$$

Čím teplejší těleso, tím na kratších vlnových délkách vyzařuje. Reliktní záření ($T \sim 3 \text{ K}$) má maximum pro vlnové délky přibližně 1 mm, člověk ($T \sim 300 \text{ K}$) pro vlnové délky asi 10 μm , chladné hvězdy ($T \sim 3\,000 \text{ K}$) vyzařují v IR oboru na délce asi 1 000 nm, hvězdy jako Slunce ($T \sim 6\,000 \text{ K}$) ve viditelném spektru na vlnové délce 500 nm a velmi horké hvězdy ($T \sim 30\,000 \text{ K}$) vyzařují v UV na vlnové délce 100 nm.

Stefanův-Boltzmannův zákon

Z Planckova vyzařovacího zákona můžeme také najít celkovou vyzářenou energii za jednotku času z jednotkové plochy tělesa.



Intenzita vyzářená v daném směru (φ, θ) na frekvenční interval $d\omega$ je rovna $dI(\omega)$, v celém oboru frekvencí jde o hodnotu

$$I_{\varphi, \theta} = \int_0^{\infty} \cos \theta \, dI(\omega). \quad (3.163)$$

Tuto hodnotu budeme středovat přes celý prostorový úhel Ω (k pozorovateli se dostanou paprsky pod různými úhly z různých plošek)

$$I = \langle I_{\varphi, \theta} \rangle_{\Omega} = \frac{1}{4\pi} \int I_{\varphi, \theta} \, d\Omega \quad (3.164)$$

(celý prostorový úhel je 4π). Element prostorového úhlu ve sférických souřadnicích je

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2} = \frac{dl_{\varphi} dl_{\theta}}{r^2} = \frac{r d\varphi \cdot r \sin \theta d\theta}{r^2} = \sin \theta d\varphi d\theta; \quad (3.165)$$

$$I = \frac{1}{4\pi} \int \left[\int_0^{\infty} \frac{\hbar}{\pi^2 c^2} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \cos \theta \, d\omega \right] d\Omega.$$

Vztah budeme integrovat přes celé frekvenční spektrum a přes vnější prostorovou polokouli:

$$I = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\infty} \left(\int_0^{\pi/2} \left(\int_0^{2\pi} \frac{\hbar}{\pi^2 c^2} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \cos \theta \sin \theta \, d\varphi \right) d\theta \right) d\omega.$$

Integrace přes úhly je triviální a dává

$$I = \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \int_0^\infty \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} d\omega.$$

Jako poslední krok provedeme substituci $x = \hbar\omega/k_B T$:

$$I = \frac{k_B^4}{4\hbar^3 \pi^2 c^2} T^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx \stackrel{(V9)}{=} \frac{k_B^4}{4\hbar^3 \pi^2 c^2} T^4 \cdot \frac{\pi^4}{15} = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} T^4.$$

Výpočet integrálu naleznete v dodatku. Výsledkem je známý Stefanův-Boltzmannův zákon

!

$$I = \sigma T^4; \quad \sigma = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5,8 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}. \quad (3.166)$$

Poznámka

Při odvození Planckova zákona jsme váhový faktor odvodili spojitě. Fotony jsme si ale mohli představit jako stojaté vlny v krabici ve tvaru kvádru, které mají vlnové vektory ve směru souřadnicových os a uzly na hranicích kvádru. Výsledek by byl stejný jako při našem odvození.

❶ **Příklad 10:** Určete povrchovou teplotu Slunce, víte-li, že maximum vyzařování je na vlnové délce 500 nm.

Řešení: Podle Wienova zákona je povrchová teplota rovna

$$T = \frac{b}{\lambda_{\max}} \sim 5\,800 \text{ K}.$$

Horké hvězdy vyzařují obecně na kratší vlnové délce. Typické modré hvězdy mají povrchovou teplotu přes 9000 K, žluté a zelené hvězdy okolo 6 000 K, červené hvězdy jen asi 3 000 K. Wiennův zákon lze aplikovat i na podstatně chladnější tělesa. Například člověk s povrchovou teplotou cca 310 K vyzařuje přibližně jako černé těleso s maximem vyzařování na vlnové délce 10 μm . V této oblasti musí být proto maximálně citlivá čidla pro detekci osob. ■

❶ **Příklad 11:** Nalezněte celkový zářivý výkon Slunce, znáte-li jeho povrchovou teplotu $T = 5\,800 \text{ K}$.

Řešení: Zářivý výkon Slunce určíme ze Stefanova-Boltzmanova zákona:

$$P_S = IS = \sigma T^4 4\pi R_S^2 = 4 \times 10^{26} \text{ W}. \quad (3.167)$$

Obrovská hodnota zářivého výkonu Slunce je dána jeho velkou hmotností. V průměru produkuje jeden kilogram sluneční hmoty výkon velmi malý. Při hmotnosti Slunce $2 \times 10^{30} \text{ kg}$ jde pouze o 0.0002 W/kg. ■

❶ **Příklad 12:** Určete intenzitu slunečního záření v okolí Země.

Řešení: Sluneční konstanta je intenzita slunečního záření (energie kolmo dopadající na jednotkovou plochu za jednotku času) nad atmosférou naší Země. Tuto veličinu můžeme spočítat jako podíl celkového výkonu Slunce a celkové plochy povrchu koule procházející Zemí se středem ve Slunci:

$$I_Z = \frac{P_S}{4\pi R_{ZS}^2} = 1,4 \text{ kW m}^{-2}. \quad (3.168)$$

U naší Země dopadá na každý metr čtvereční plochy, kolmo postavené ke Slunečnímu záření, výkon 1.4 kW. Tento ohromný výkon je přímo využíván ve slunečních panelech kosmických sond a ve slunečních elektrárnách. Při povrchu Země je tento výkon snížen rozptylem

v atmosféře. Kromě jaderné energie pochází veškerá běžně dostupná energie na Zemi ze sluneční energie. Dopadající výkon slunečního záření je například částečně absorbován rostlinami a pomocí fotosyntézy ukládán do energie chemických vazeb. Po mnoha letech je tato energie zpětně využita při spalování uhlí, nafty nebo benzínu. Dopadající záření způsobuje také odpařování vody z povrchu Země a umožňuje tak vodní koloběh. Proto i energie využívaná ve vodních elektrárnách má prapůvod ve sluneční energii. ▮

● **Příklad 13:** Určete rovnovážnou teplotu planety ve vzdálenosti d od mateřské hvězdy, jejíž teplota je T_* a poloměr R_* . Planeta má odrazivost povrchu (albedo) A .

Řešení: Nejprve určíme zářivý výkon hvězdy, který je dán Stefanovým-Boltzmannovým zákonem:

$$P_* = I_* S = \sigma T_*^4 4\pi R_*^2.$$

Nyní spočteme intenzitu hvězdného záření na oběžné dráze planety, tedy ve vzdálenosti d (hvězda vyzařuje do celého prostoru, tedy budeme uvažovat povrch koule o poloměru d):

$$I_P = \frac{P_*}{4\pi d^2} = \frac{\sigma T_*^4 4\pi R_*^2}{4\pi d^2} = \frac{\sigma T_*^4 R_*^2}{d^2}.$$

Toto záření bude planeta absorbovat přibližně průmětem svého povrchu otočeného ke hvězdě, z celkového dopadajícího záření se část A odrazí a $(1-A)$ pohltí. Výkon pohlcovaný planetou tedy bude:

$$P_P = (1-A)I_P \pi R_P^2 = (1-A) \frac{\sigma T_*^4 R_*^2}{d^2} \pi R_P^2.$$

Nyní sestavíme celkovou energetickou bilanci planety za předpokladu, že nemá jiný zdroj energie. Pohlcený výkon se vyzařuje celým povrchem planety dle Planckova resp. Stefanova-Boltzmannova zákona:

$$P_P = \sigma T_P^4 4\pi R_P^2,$$

$$(1-A) \frac{\sigma T_*^4 R_*^2}{d^2} \pi R_P^2 = \sigma T_P^4 4\pi R_P^2,$$

$$T_P = \sqrt[4]{\frac{(1-A)}{4} \frac{R_*}{d}} T_*. \quad (3.169)$$

Naše Země má albedo kolem 0.25 (75 % záření pohltí) a rovnovážná teplota vychází přibližně 280 K. ▮

● **Příklad 14:** Určete, při jaké fázi expanze vesmíru (při jaké teplotě) mělo záření hustotu stejnou jako voda.

Řešení: Mezi hustotou hmoty a energie platí jednoduchý vztah plynoucí z Einsteinovy formule

$$\rho_E = \rho_M c^2. \quad (3.170)$$

Hustota hmoty ρ_M bude odpovídat hustotě vody. Hustotu energie záření určíme z toku energie, který je dán Stefanovým-Boltzmannovým zákonem:

$$\rho_E = \frac{I}{c} = \frac{\sigma T^4}{c}. \quad (3.171)$$

Porovnáním obou vztahů určíme teplotu vesmíru, při které mělo elektromagnetické záření hustotu stejnou jako voda:

$$T = \sqrt[4]{\frac{\rho_M c^3}{\sigma}} = 8 \times 10^8 \text{ K}.$$

Vesmír měl tuto teplotu asi 4 minuty po Velkém třesku a právě se v něm začínaly tvořit první lehké prvky. ■

● **Příklad 15:** Závislost hustoty energie fotonů na expanzní funkci vesmíru.

U soustavy nerelativistických fermionů jsme získali mezi tlakem a hustotou energie vztah $p = \frac{2}{3} u$, pro fotonový plyn vyšlo $p = \frac{1}{3} u$, v klasické mechanice je $p = u$. Proto se někdy zavádí obecný vztah mezi tlakem a hustotou energie ve tvaru

$$p = wu, \quad (3.172)$$

kde je parametr w charakteristický pro danou entitu. Snadno určíme pokles hustoty energie záření ($w = 1/3$) s rostoucími rozměry tepelně izolovaného systému (například celého vesmíru, který nemá žádné okolí). Pro $dQ = 0$ zůstane z první věty termodynamické jen.

$$dU = -p dV,$$

$$d(uV) = -\frac{1}{3}u dV.$$

Předpokládejme, že je objem roven třetí mocnině rozměrů (u vesmíru jde o tzv. expanzní funkci), tj.

$$d(uR^3) = -\frac{1}{3}u dR^3,$$

$$R^3 du + 3R^2 u dR + u R^2 dR = 0,$$

$$\frac{du}{u} + 4 \frac{dR}{R} = 0,$$

$$\ln uR^4 = K.$$

$$u \sim \frac{1}{R^4} \quad (3.173)$$

Hustota energie záření (resp. částice s nulovou klidovou hmotou) klesá jako $u \sim 1/R^4$. To je dáno tím, že s rostoucím objemem klesá hustota jako $1/R^3$, ale navíc se při expanzi prodlužuje vlnová délka fotonů, která expanzi vesmíru „sleduje“. Tím se dále snižuje energie fotonů (je úměrná $1/\lambda$) a výsledný pokles je roven $1/R^4$. ■

3.9 FLUKTUACE A ENTROPIE

3.9.1 Fluktuace

V minulých kapitolách jsme zavedli střední hodnotu dynamické proměnné A středovanou přes soubor

$$\langle A \rangle \equiv \sum_n A_n w_n.$$

Definujme nyní odchylku veličiny A od střední hodnoty

$$\Delta A \equiv A - \langle A \rangle \quad (3.174)$$

Střední hodnota odchylek je samozřejmě nulová (je zhruba stejně kladných i záporných odchylek od střední hodnoty):

$$\langle \Delta A \rangle = 0 \quad (3.175)$$

Chceme-li přesto znát průměrnou velikost odchylek, musíme průměrovat buď absolutní hodnoty odchylek, nebo kvadráty odchylek (průměr z kvadrátů je třeba samozřejmě nakonec odmocnit), aby měl výsledek stejný rozměr jako původní veličina:

$$\Delta A_{\text{abs}} \equiv \langle |\Delta A| \rangle; \quad \Delta A_{\text{kv}} \equiv \sqrt{\langle (\Delta A)^2 \rangle}. \quad (3.176)$$

Druhá z veličin se nazývá *střední kvadratická fluktuace* veličiny A . Velký význam má ve statistice i sama neodmocněná veličina (průměr z kvadrátů odchylek, *rozptyl*, *variance* nebo *druhý centrální moment* veličiny A):

$$\text{var } A \equiv \langle (\Delta A)^2 \rangle = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 - 2A\langle A \rangle + \langle A \rangle^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - 2\langle A \rangle^2 + \langle A \rangle^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2.$$

Tedy platí:

$$\text{var } A \equiv \langle (\Delta A)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2. \quad (3.177)$$

Fluktuace různých fyzikálních veličin úzce souvisí s důležitými charakteristikami systému. Například fluktuace velikosti rychlosti v souvisí s teplotou, fluktuace energie E souvisí s tepelnou kapacitou, fluktuace počtu částic N s kompresibilitou systému ($\partial V / \partial p$) a fluktuace magnetizace M (hustoty dipólového momentu) se susceptibilitou ($\partial M / \partial H$). Tyto charakteristiky systému lze relativně snadno experimentálně měřit. Při počítačových simulacích je naopak snadné sledovat fluktuace simulovaných veličin a z nich usuzovat na měrná tepla, kompresibilitu a susceptibilitu systému. Nalezněme nyní varianci velikosti rychlosti.

Fluktuace rychlosti

Odvoďme nyní vztahy pro variance (rozptyly) velikosti rychlosti a kvadrátu rychlosti. Využijeme při tom hodnotu střední kvadratické rychlosti a střední rychlosti ze vztahu (3.84), vyšší mocniny rychlosti získáme přímou integrací přes Maxwellovo rozdělení:

$$\text{var } v = \langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2 = v_{\text{kv}}^2 - v_{\text{s}}^2 = \frac{3k_{\text{B}}T}{m} - \frac{8k_{\text{B}}T}{\pi m} = (3 - 8/\pi) \frac{k_{\text{B}}T}{m}.$$

$$\text{var } v^2 = \langle v^4 \rangle - \langle v^2 \rangle^2 = 15 \left(\frac{k_{\text{B}}T}{m} \right)^2 - 9 \left(\frac{k_{\text{B}}T}{m} \right)^2 = 6 \left(\frac{k_{\text{B}}T}{m} \right)^2.$$

Obě variance tedy úzce souvisí s teplotou:

$$\text{!} \quad \text{var } v = (3 - 8/\pi) \frac{k_{\text{B}}T}{m}; \quad (3.178)$$

$$\text{!} \quad \text{var } v^2 = 6 \left(\frac{k_{\text{B}}T}{m} \right)^2. \quad (3.179)$$

Fluktuace energie

Spočtíme z definice tepelnou kapacitu při stálém objemu

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_n E_n w_n \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_n E_n(V) \exp \left[\frac{F(T, V) - E_n(V)}{k_B T} \right] \right) \Rightarrow$$

$$C_V = \sum_n E_n \left(\frac{\frac{\partial F}{\partial T} k_B T - (F - E_n) k_B}{(k_B T)^2} \right) \exp \left[\frac{F - E_n}{k_B T} \right] \Rightarrow$$

$$C_V = \sum_n E_n \left(\frac{-S k_B T - (F - E_n) k_B}{(k_B T)^2} \right) w_n.$$

Získaný výraz rozdělíme na jednotlivé členy a ze součtu vytkneme veličiny, přes které se neschítá:

$$C_V = -\frac{S}{k_B T} \sum_n E_n w_n - \frac{F}{k_B T^2} \sum_n E_n w_n + \frac{1}{k_B T^2} \sum_n E_n^2 w_n.$$

Nyní jsou již úpravy jednoduché:

$$C_V = -\frac{S}{k_B T} U - \frac{F}{k_B T^2} U + \frac{1}{k_B T^2} \langle E^2 \rangle \Rightarrow$$

$$C_V = \frac{-(F + TS)U + \langle E^2 \rangle}{k_B T^2} = \frac{-UU + \langle E^2 \rangle}{k_B T^2} = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2}.$$

Rozptýl energie proto je

!

$$\text{var } E = k_B T^2 C_V. \quad (3.180)$$

Po vztazích (3.178) a (3.179) jsme tedy dokázali další z fluktuačních vztahů. Tepelná kapacita je dána fluktuacemi energie systému! Kdyby energie nefluktovala, systém by měl při stálém objemu nulovou tepelnou kapacitu.

Disperze dynamické proměnné A

Disperze je bezrozměrná charakteristika fluktuací (tzv. relativní fluktuace), jejíž kvadrát je definován vztahem

$$(\delta_A)^2 \equiv \frac{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}{\langle A \rangle^2}. \quad (3.181)$$

V čitateli je variance A , ve jmenovateli kvadrát střední hodnoty. Pro disperzi energie snadno získáme vztah

$$(\delta_E)^2 \equiv \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{\langle E \rangle^2} = \frac{\text{var } E}{U^2} = \frac{k_B T^2 C_V}{U^2}. \quad (3.182)$$

Určeme disperzi energie pro ideální plyn, kde pro počet stupňů volnosti f platí $U = f N k_B T / 2$ a $C_V = f N k_B / 2$:

!

$$\delta_E \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \quad (3.183)$$

Čím větší počet částic systém obsahuje, tím menší fluktuace vykazuje. Systémy s velkým počtem částic mají minimální relativní fluktuace celkové energie. Systémy s malým počtem částic mají velké relativní fluktuace energie.

Fluktuace fyzikálních veličin mají ve fyzice mimořádný význam. Sama příroda na nejelementárnější úrovni nutí veličiny fluktuovat. Malá fluktuace libovolné zobecněné souřadnice vede podle Heisenbergových relací neurčitosti na velkou fluktuaci odpovídající zobecněné hybnosti a naopak. I sama kvantová pole lze chápat jako zobecněné souřadnice, jimž přísluší zobecněné hybnosti. Ani u polí nelze fluktuace potlačit a jsou jim vlastní. Zodpovídají za tvorbu virtuálních párů ve vakuu i za samotnou složitou strukturu časoprostoru v malých měřítkách. Fluktuace mají význam také v teorii chyb, právě fluktuace totiž způsobují předpověditelné chyby měření. Další význam fluktuací je v numerických simulacích. Sledováním fluktuací lze zjišťovat měrné teplo, susceptibilitu či kompresibilitu systému. Přestože jsme fluktuacím věnovali relativně malou část této učebnice, mají pro statistickou fyziku mimořádný význam.

■ **Příklad 16:** Naleznete profil spektrální čáry způsobený chaotickým pohybem atomů zdroje.

Řešení: Pohybuje-li se zdroj záření vzhledem k pozorovateli, mění se přijímaná frekvence podle Dopplerova jevu

$$\omega = \omega_0 \left(1 + \frac{v}{c} \cos \alpha \right) = \omega_0 \left(1 + \frac{v_z}{c} \right).$$

Je-li zdrojem záření například nějaký zahřátý plyn či obálka hvězdy, jednotlivé atomy se pohybují různými rychlostmi ve shodě s Maxwellovým-Boltzmannovým rozdělením. Pozorovatel vidí jednotlivé emisní akty frekvenčně posunuté a celkovým výsledkem je Dopplerovo rozšíření spektrální čáry. Ze vztahu pro Dopplerův jev určíme fluktuaci frekvence záření:

$$! \quad \omega - \omega_0 = \omega_0 \frac{v_z}{c} \quad \Rightarrow \quad \Delta \omega^2 = \omega_0^2 \frac{v_z^2}{c^2} \quad \Rightarrow \quad \langle \Delta \omega^2 \rangle = \omega_0^2 \frac{\langle v_z^2 \rangle}{c^2} = \omega_0^2 \frac{k_B T}{mc^2}.$$

Nalezli jsme tak kvadratickou fluktuaci (varianci, rozptyl) frekvence. Je úměrná kvadrátu základní frekvence a podílu tepelné energie a klidové energie jedné zářivé částice. Čím chladnější plyn září, tím užší je spektrální čára. Nalezneme nyní přesný profil čáry. Intenzita čáry bude dána zářením, které přichází k pozorovateli od všech částic. Frekvenční závislost je způsobena Dopplerovým jevem. Částice s určitou projekcí rychlosti v_z do směru k pozorovateli budou přispívat k intenzitě na odpovídající frekvenci. Kanonickým rozdělením bude dáno množství částic s danou rychlostí (a tedy i intenzita na dané frekvenci):

$$dI(v_z) = K \exp \left[-mv_z^2 / 2k_B T \right] dv_z.$$

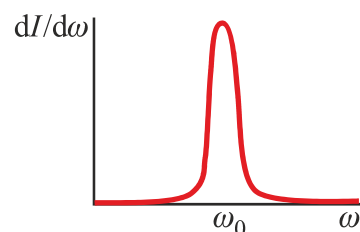
Rychlost v_z převedeme na frekvenci pomocí Dopplerova vztahu

$$\omega = \omega_0 (1 + v_z / c) \quad \Rightarrow \quad v_z = c(\omega - \omega_0) / \omega_0$$

a dosadíme do vztahu pro intenzitu:

$$! \quad dI(\omega) = I_0 \exp \left[-\frac{mc^2}{2k_B T} \left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \right)^2 \right] d\omega.$$

Spektrální čára získává vlivem Dopplerova jevu profil Gaussova balíku.



3.9.2 Entropie

Entropie je veličina, kterou jsme zavedli v termodynamice rovnovážných procesů jako diferenciál tepla vynásobený integračním faktorem. Entropie je úplnou diferenciální formou. Statistická fyzika nám poskytla další možnou (statistickou) definici entropie jako střední hodnotu logaritmu pravděpodobnosti (až na nepodstatnou konstantu):

$$dS = \frac{dQ}{T}; \quad S = -k_B \sum_n w_n \ln w_n.$$

Tím entropie souvisí s pravděpodobností realizace daného stavu systému. Pro entropii platí velmi zajímavé tvrzení:

! Entropie rovnovážného stavu je extrémální $\Leftrightarrow$ systém podléhá kanonickému, respektive grandkanonickému rozdělení $\Leftrightarrow$ systém je v termodynamické rovnováze.

Termodynamickou rovnováhou nazýváme stav, ve kterém se systém už nijak nevyvíjí a neexistují žádné makroskopické toky (ty by byly svědectvím o procesech, jež teprve vedou k budoucí termodynamické rovnováze). V rovnováze platí kanonické (grandkanonické) rozdělení a podle předchozího tvrzení entropie dosahuje při rovnováze extrému (maxima). Nerovnovážné děje v uzavřeném izolovaném systému směřují k tomuto maximu a zvyšují neuspořádanost systému. A naopak, přijmeme-li extrémalnost entropie v rovnovážném stavu jako výchozí princip, musí platit kanonické (grandkanonické) rozdělení. Dokažme tuto implikaci pro grandkanonické rozdělení:

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_n w_n \ln w_n, \\ \sum_n w_n &= 1, \\ \sum_n E_n w_n &= U, \\ \sum_n N_n w_n &= \bar{N}. \end{aligned}$$

Jde o hledání extrému entropie za tři vazebních podmínek. Extrémy s vazebními podmínkami se hledají metodou Lagrangeových multiplikátorů. Zavedeme funkci:

$$F(w_l, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = -k_B \sum_n w_n \ln w_n + \lambda_1 \left(\sum_n w_n - 1 \right) + \lambda_2 \left(\sum_n E_n w_n - U \right) + \lambda_3 \left(\sum_n N_n w_n - \bar{N} \right).$$

Jde o entropii, k níž jsou přidány vazby (nulové výrazy) s multiplikátory λ . Nyní budeme zkoumat podmínku extrémalnosti nově zavedené funkce tří proměnných.

$$\frac{\partial F}{\partial w_l} = 0 \quad \Rightarrow \quad -k_B \ln w_l - k_B + \lambda_1 + \lambda_2 E_l + \lambda_3 N_l \quad \Rightarrow \quad w_l = e^{c_1 + c_2 E_l + c_3 N_l}.$$

Odvozená podmínka je skutečně grandkanonickým rozdělením. Grandkanonické rozdělení je tak přirozeným způsobem provázáno s extrémalností entropie. V případě kanonického rozdělení je počet částic konstantní a extrémalnost entropie zkoumáme jen za přítomnosti dvou vazeb. Výsledkem podobné úvahy pro konstantní počet částic je kanonické rozdělení.

Entropická síla

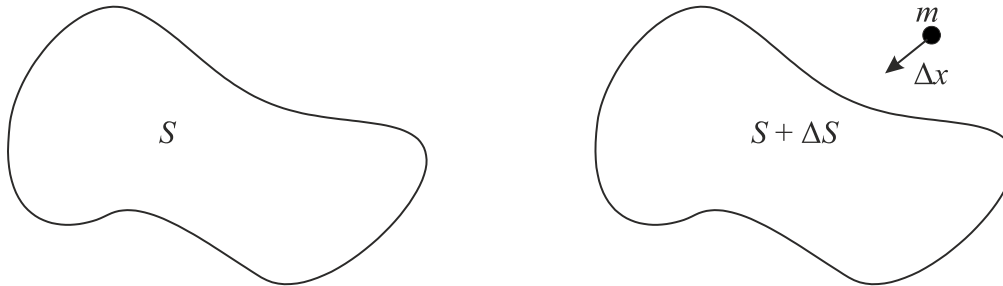
Předpokládejme, že v okolí systému je nějaká hmotná částice, která se pohne. Svým pohybem může způsobit nárůst entropie systému. Situace může být i opačná: změna entropie systému způsobí pohyb okolní částice, tedy situaci, při které na částici působí síla. Energetická bilance bude:

$$T\Delta S = F\Delta x, \quad (3.184)$$

resp.

$$\mathbf{F} = T\nabla S, \quad (3.185)$$

Takovou sílu nazýváme entropickou silou. Do kategorie entropických sil patří například pružnost gumičky, jež souvisí se změnou entropie při jejím natahování. V roce 2010 se holandský fyzik Erik Verlinde pokusil vysvětlit gravitační působení jako entropickou sílu způsobenou kvantovými projevy mikrosvěta. Ve své teorii se opíral jednak o nárůst entropie a jednak o holografický princip (tvrzení, že veškerá informace o systému může být zakódována na ménědimenzionálním útvaru – například entropie černé díry souvisí s jejím povrchem). Nakolik jsou Verlindeho úvahy utopií, nebo nadějnou hypotézou, není zatím známo.

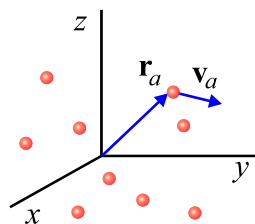


3.10 ELEKTRICKÝ A MAGNETICKÝ AKTIVNÍ SYSTÉMY

3.10.1 Základní pojmy

Soustava nabitých částic

Představme si systém složený z N nabitých částic, které jsou schopné reagovat na vnější elektrická a magnetická pole, vytvářet vlastní pole a vzájemně interagovat prostřednictvím těchto polí. Budeme-li chtít úlohu řešit v celé šíři, musíme počítat *pole* z Maxwellových rovnic doplněných o materiálové vztahy (vztahy popisující jak systém reaguje na přítomnost polí jako celek) a dále počítat *pohyby částic* z Lorentzovy pohybové rovnice. Označme polohu a -té částice $\mathbf{r}_a$ a rychlost a -té částice $\mathbf{v}_a$. Soustava částic vykazuje jako celek dipólový elektrický a magnetický moment. Zopakujme v této kapitole některé pojmy z elektřiny a magnetismu, které budeme ke statistickému popisu potřebovat.



Elektrický dipól

Elektrický dipólový moment $\mathbf{p}_E$ soustavy částic je definován vztahem

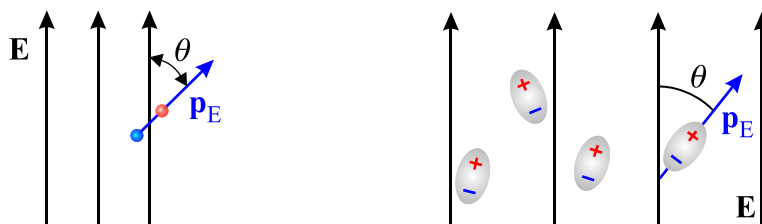
$$\mathbf{p}_E = \sum_a Q_a \mathbf{r}_a. \quad (3.186)$$

Pro dvojici částic s opačným nábojem a vzájemným polohovým vektorem $\mathbf{d}$ dá tato definice výraz (pro malá d hovoříme o elementárním dipólu)

$$\mathbf{p}_E = +Q\mathbf{r}_+ - Q\mathbf{r}_- = Q(\mathbf{r}_+ - \mathbf{r}_-) = Q\mathbf{d}.$$

Interakce dipólu s vnějším elektrickým polem je dána energetickým předpisem

$$W_{\text{int}} = -\mathbf{p}_E \cdot \mathbf{E}. \quad (3.187)$$



Nejnižší interakční energii má dipól mířící ve směru intenzity elektrického pole. Za nízkých teplot nebo v silném poli bude soustava dipólů seřazena ve směru pole. Při vysokých teplotách a slabém poli bude naopak docházet k fluktuacím a poloha dipólu bude popsána odpovídajícím statistickým rozdělením.

❖ **Příklad 17:** Nalezněte rozdělení souboru elektrických dipólů ve vnějším poli.

$$W_{\text{int}} = -\mathbf{p}_E \cdot \mathbf{E} = -p_E E \cos \theta \quad \Rightarrow$$

$$dw(\varphi, \theta) = K \cdot \exp \left[\frac{p_E E \cos \theta}{k_B T} \right] d\Omega \quad \Rightarrow$$

$$dw(\varphi, \theta) = K \cdot \exp \left[\frac{p_E E \cos \theta}{k_B T} \right] \sin \theta d\varphi d\theta \quad \Rightarrow$$

$$dw(\theta) = C \cdot \exp \left[\frac{p_E E \cos \theta}{k_B T} \right] \sin \theta d\theta.$$

Hustotu elektrického dipólového momentu

$$\mathbf{P} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta \mathbf{p}_E}{\Delta V} \quad (3.188)$$

nazýváme *polarizace*. Zatímco elektrický dipólový moment $\mathbf{p}_E$ je aditivní veličina, vektor polarizace $\mathbf{P}$ je intenzivní veličina (hustota, jež nezávisí na počtu částic). Materiálový vztah mezi indukcí a intenzitou elektrického pole lze zapsat za pomoci polarizace (polarizace popisuje reakci systému na elektrické pole):

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}(\mathbf{E}). \quad (3.189)$$

Pro slabá pole lze odezvu systému považovat za lineární a provést Taylorův rozvoj vektoru polarizace do prvního řádu (používáme sumační konvenci):

$$P_k = \frac{\partial P_k}{\partial E_l} E_l \equiv \varepsilon_0 \kappa_{kl} E_l; \quad (3.190)$$

$$\kappa_{kl} \equiv \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial P_k}{\partial E_l} \quad (3.191)$$

Príslušná matice koeficientů se nazývá *tenzor elektrické susceptibility*. Permittivita vakua v definici zajišťuje bezrozměrnost susceptibility. Vektorově lze psát

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \tilde{\mathbf{K}} \cdot \mathbf{E}. \quad (3.192)$$

Vztah mezi indukcí a intenzitou v limitě slabých polí dává

$$D_k = \varepsilon_{kl} E_l; \quad \varepsilon_{kl} \equiv \varepsilon_0 (\delta_{kl} + \kappa_{kl}), \quad (3.193)$$

$$\mathbf{D} = \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot \mathbf{E}; \quad \tilde{\boldsymbol{\varepsilon}} = \varepsilon_0 (\tilde{\mathbf{I}} + \tilde{\mathbf{K}}). \quad (3.194)$$

Matice ε_{kl} se nazývá *tenzor permittivity*. Pole $\mathbf{D}$ a $\mathbf{E}$ nemusí mířit ve stejném směru. V další kapitole uvidíme, že tenzor susceptibility, a tedy i permittivity, je symetrický. V homogenním izotropním prostředí je matice susceptibility dokonce diagonální a všechny prvky na diagonále jsou stejné. V limitě slabých polí platí v tomto případě ještě jednodušší vztah

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}. \quad (3.195)$$

Hustota vnitřní energie soustavy elektrických dipólů v elektrickém poli je dána vztahem (plyne z Maxwellových rovnic, v základních kurzech fyziky jde o hustotu energie kondenzátoru)

$$u_E = \frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot \mathbf{D}. \quad (3.196)$$

V první větě termodynamické budeme potřebovat jen diferenciál hustoty energie, proto se můžeme omezit na lineární rozvoj vektoru polarizace

$$u_E = \frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot (\varepsilon_0 \mathbf{E} + \varepsilon_0 \tilde{\mathbf{K}} \cdot \mathbf{E}) = \frac{\varepsilon_0 \mathbf{E}^2}{2} + \frac{\varepsilon_0}{2} \mathbf{E} \cdot \tilde{\mathbf{K}} \cdot \mathbf{E}, \quad (3.197)$$

$$du_E = \varepsilon_0 \mathbf{E} \cdot d\mathbf{E} + \varepsilon_0 \mathbf{E} \cdot \tilde{\mathbf{K}} \cdot d\mathbf{E} = \varepsilon_0 \mathbf{E} \cdot d\mathbf{E} + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}. \quad (3.198)$$

První člen souvisí s hustotou energie pole, druhý člen odpovídá reakci látky (v našem případě soustavy dipólů) na přiložené elektrické pole. Tato reakce souvisí s polarizací látky a koresponduje s vnitřní energií systému

$$du = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}. \quad (3.199)$$

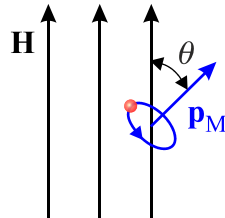
Obdobně jako u elektrického dipólu budeme nyní definovat základní vztahy pro interakci magnetického pole se soustavou magnetických dipólů.

Magnetický dipól

Magnetický dipólový moment soustavy částic je definován vztahem

$$\mathbf{p}_M = \frac{1}{2} \sum_a Q_a \mathbf{r}_a \times \mathbf{v}_a. \quad (3.200)$$

Představme si nyní nejjednodušší situaci – jednu nabitou částici obíhající po malé kružnici (tzv. elementární magnetický dipól).



Pro velikost magnetického dipólového momentu (T označuje periodu oběhu, I proud způsobený oběhem náboje) bude podle (3.200) platit

$$p_M = \frac{Qrv}{2} = \frac{Qr}{2} \frac{2\pi r}{T} = \frac{Q}{T} \pi r^2 = IS.$$

Magnetický dipólový moment systému stejných částic souvisí s celkovým momentem hybnosti $\mathbf{L}$ (hmotnost částice označíme m_0 , aby se nepletla s magnetickým kvantovým číslem):

$$\mathbf{p}_M = \frac{Q}{2} \sum_a \mathbf{r}_a \times \mathbf{v}_a = \frac{Q}{2m_0} \sum_a m_0 \mathbf{r}_a \times \mathbf{v}_a = \frac{Q}{2m_0} \mathbf{L}. \quad (3.201)$$

Vzhledem k tomu, že je v mikrosvětě moment hybnosti kvantován, je odpovídajícím způsobem kvantován i magnetický moment. Interakce dipólu s vnějším magnetickým polem je dána energetickým předpisem

$$W_{\text{int}} = -\mathbf{p}_M \cdot \mathbf{B} = -\mu_0 \mathbf{p}_M \cdot \mathbf{H}. \quad (3.202)$$

Magnetické dipóly, obdobně jako elektrické dipóly, mají snahu se seřadit ve směru magnetického pole, kdy mají nejnížší možnou energii. Hustotu magnetického dipólového momentu

$$\mathbf{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta \mathbf{p}_M}{\Delta V} \quad (3.203)$$

nazýváme *magnetizace*. Zatímco magnetický dipólový moment $\mathbf{p}_M$ je aditivní veličina, vektor magnetizace $\mathbf{M}$ je intenzivní veličina (hustota, jež nezávisí na počtu částic). Materiálový vztah mezi indukcí a intenzitou magnetického pole lze zapsat s pomocí vektoru magnetizace (magnetizace popisuje reakci systému na magnetické pole):

$$\mathbf{B} = \mu_0 [\mathbf{H} + \mathbf{M}(\mathbf{H})]. \quad (3.204)$$

Pro slabá pole lze odezvu systému považovat za lineární a provést Taylorův rozvoj vektoru magnetizace do prvního řádu (používáme sumační konvenci):

$$M_k = \frac{\partial M_k}{\partial H_l} H_l = \chi_{kl} H_l; \quad (3.205)$$

$$\chi_{kl} \equiv \frac{\partial M_k}{\partial E_l}. \quad (3.206)$$

Příslušná matice koeficientů se nazývá *tenzor magnetické susceptibility*. Vektorově lze psát

$$\mathbf{M} = \tilde{\chi} \cdot \mathbf{H}. \quad (3.207)$$

Vztah mezi indukcí a intenzitou v limitě slabých polí dává

$$B_k = \mu_{kl} H_l; \quad \mu_{kl} \equiv \mu_0(\delta_{kl} + \chi_{kl}). \quad (3.208)$$

$$\mathbf{B} = \tilde{\mu} \cdot \mathbf{H}; \quad \tilde{\mu} = \mu_0(\tilde{\mathbf{1}} + \tilde{\chi}). \quad (3.209)$$

Matice μ_{kl} se nazývá tenzor permeability. Pole $\mathbf{B}$ a $\mathbf{H}$ nemusí mířit ve stejném směru. V další kapitole uvidíme, že tenzor susceptibility, a tedy i permeability, je symetrický. V homogenním izotropním prostředí je matice susceptibility dokonce diagonální a všechny prvky na diagonále jsou stejné. V limitě slabých polí platí v tomto případě ještě jednodušší vztah

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}. \quad (3.210)$$

Hustota vnitřní energie soustavy elektrických dipólů v magnetickém poli je dána vztahem (plyne z Maxwellových rovnic, v základních kurzech fyziky jde o hustotu energie cívky)

$$u_M = \frac{1}{2} \mathbf{H} \cdot \mathbf{B}. \quad (3.211)$$

V první větě termodynamické budeme potřebovat jen diferenciál hustoty energie, proto se můžeme omezit na lineární rozvoj vektoru magnetizace

$$u_M = \frac{\mu_0}{2} \mathbf{H} \cdot (\mathbf{H} + \tilde{\chi} \cdot \mathbf{H}) = \frac{\mu_0 \mathbf{H}^2}{2} + \frac{\mu_0}{2} \mathbf{H} \cdot \tilde{\chi} \cdot \mathbf{H}, \quad (3.212)$$

$$du_M = \mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{H} \cdot \tilde{\chi} \cdot d\mathbf{H} = \mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}. \quad (3.213)$$

První člen souvisí s hustotou energie pole, druhý člen odpovídá reakci látky (v našem případě soustavy dipólů) na přiložené magnetické pole. Tato reakce souvisí s magnetizací látky a koresponduje s vnitřní energií systému

$$! \quad du = \mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}. \quad (3.214)$$

3.10.2 Magneticky aktivní materiály

První věta termodynamická a volná energie

Pro interakci elektrických a magnetických polí se systémem známe jen hustotu vnitřní energie. Proto budeme muset i první větu termodynamickou přepsat do hustot. Zavedme

$$u = \frac{U}{V}; \quad s = \frac{S}{V}; \quad f = \frac{F}{V}; \quad n = \frac{N}{V}. \quad (3.215)$$

Potupně jde o hustotu vnitřní energie, hustotu entropie, hustotu volné energie a koncentraci částic. Pozor na kolize tohoto zavedení. Písmen abecedy je žalostně málo, a tak v místech, kde je význam veličiny zřejmý, použijeme k označení i písmeno, které má již jiný význam (typické kolize: magnetické kvantové číslo – hmotnost, elektrický dipólový moment – hybnost, hustota volné energie – počet stupňů volnosti, hustota hmoty – hustota pravděpodobnosti atd.). Převedme do hustot první větu termodynamickou (3.19) pro konstantní počet částic:

$$du = Tds - \frac{1}{V} p dV.$$

Objem není intenzivní veličinou a jeho výskyt ve vztahu pro hustotu energie je nepříjemný, proto ho vyjádříme za pomoci hustoty hmoty:

$$\rho V = M \quad \Rightarrow \quad \rho dV + V d\rho = 0 \quad \Rightarrow \quad -\frac{dV}{V} = \frac{d\rho}{\rho}.$$

První věta termodynamická (zapsaná v hustotách) bude mít nyní tvar:

$$! \quad du = T ds + \frac{p}{\rho} d\rho. \quad (3.216)$$

Nyní přejdeme k elektricky a magneticky aktivním systémům. Na pravé straně přibudou vnitřní energie systému v elektrickém a magnetickém poli (3.199) a (3.214):

$$! \quad du = T ds + \frac{p}{\rho} d\rho + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} + \mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}. \quad (3.217)$$

V zákonu zachování energie se objevují další členy vyjadřující, že systém může konat práci elektricky a magneticky. Nezapomeňte, že poslední členy jsou skalárním součinem, tj. každý z nich je součtem tří členů. Provedme zúplnění diferenciálů prvního, třetího a čtvrtého členu na pravé straně:

$$d(u - Ts - \mathbf{E} \cdot \mathbf{P} - \mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathbf{M}) = -s dT + \frac{p}{\rho} d\rho - \mathbf{P} \cdot d\mathbf{E} - \mu_0 \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}.$$

Získáváme tak vztah pro hustotu volné energie a její diferenciál:

$$\begin{aligned} f &= u - Ts - \mathbf{E} \cdot \mathbf{P} - \mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathbf{M}; \\ df &= -s dT + \frac{p}{\rho} d\rho - \mathbf{P} \cdot d\mathbf{E} - \mu_0 \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}; \\ f &= f(T, \rho, \mathbf{E}, \mathbf{H}). \end{aligned} \quad (3.218)$$

Derivace hustoty volné energie podle jejích proměnných dají jednotlivé koeficienty diferenciálu:

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T}; \quad p = \rho \frac{\partial f}{\partial \rho}; \quad \mathbf{P} = -\frac{\partial f}{\partial \mathbf{E}}; \quad \mathbf{M} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{H}}. \quad (3.219)$$

Znalost hustoty volné energie umožňuje zjistit hustotu entropie, stavovou rovnici, vektor polarizace a vektor magnetizace, tedy reakce vyvolané v systému vnějšími poli. Poslední dvě relace jsou vektorové, ve složkách mají tvar

$$P_k = -\frac{\partial f}{\partial E_k}; \quad M_k = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial f}{\partial H_k}.$$

Pomocí vztahů (3.191) a (3.206) můžeme z hustoty volné energie určit i tenzory elektrické a magnetické susceptibility

$$\kappa_{kl} = -\frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial^2 f}{\partial E_k \partial E_l}; \quad \chi_{kl} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial^2 f}{\partial H_k \partial H_l} \quad (3.220)$$

a samozřejmě podle vztahů (3.193) a (3.208) i tenzory permitivity a permeability:

$$\epsilon_{kl} \equiv \epsilon_0 \delta_{kl} - \frac{\partial^2 f}{\partial E_k \partial E_l}; \quad \mu_{kl} \equiv \mu_0 \delta_{kl} - \frac{\partial^2 f}{\partial H_k \partial H_l}. \quad (3.221)$$

Na první pohled je patrné, že obě susceptibility, permitivita i permeabilita jsou symetrické tenzory, jak jsme již dříve avizovali. Znalost hustoty volné energie nám umožní výpočet základních charakteristik systému, a to jak termodynamických, tak elektrických a magnetických.

Střední kvadratická fluktuace magnetizace

Uvažujme jen magneticky aktivní materiál. Odvození provedeme diskrétně, magnetizace souvisí s momentem hybnosti částic a ten je kvantovaný. Jednotlivé možné stavy magnetizace budeme indexovat indexem n .

$$w_n = \exp[\beta(F - W_{\text{int}})] = \exp[\beta(F + \mu_0 V \mathbf{M}_n \cdot \mathbf{H})]. \quad (3.222)$$

Střední hodnota magnetizace bude dána vztahem

$$\langle \mathbf{M} \rangle \equiv \sum_n \mathbf{M}_n w_n \quad (3.223)$$

Nalezneme susceptibilitu, pro jednoduchost jen v jednorozměrném problému:

$$\chi = \frac{\partial \langle M \rangle}{\partial H} = \frac{\partial}{\partial H} \left(\sum_n M_n \exp[\beta f(T, H) V + \beta \mu_0 M_n V H] \right);$$

$$\chi = \sum_n \left(M_n \beta \left(\frac{\partial f}{\partial H} V + \mu_0 V M_n \right) \exp[\dots] \right).$$

Podobně jako jsme postupovali u odvození fluktuace energie, oddělíme jednotlivé členy a vytkneme ze součtu veličiny, přes které se nesčítá:

$$\chi = \sum_n (M_n \beta (-\mu_0 \langle M \rangle V + \mu_0 M_n V) w_n);$$

$$\chi = -\beta \mu_0 \langle M \rangle V \sum_n M_n w_n + \beta \mu_0 V \sum_n M_n^2 w_n;$$

$$\chi = -\beta \mu_0 V \langle M \rangle^2 + \beta \mu_0 V \langle M^2 \rangle;$$

$$\chi = \beta \mu_0 V (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2).$$

Získali jsme tak jednoduchý vztah mezi susceptibilitou a fluktuací magnetizace:

!

$$\chi = \beta \mu_0 V (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) = \beta \mu_0 V \text{var } M. \quad (3.224)$$

Dokázali jsme tak další z velmi důležitých fluktuačních vztahů.

Zdroje magnetického momentu, Landéův faktor

Zdrojem magnetického momentu částice může být jak orbitální (**L**), tak spinový (**S**) moment hybnosti částice. Jak se vůbec v kvantové teorii sčítají dva momenty hybnosti? Uveďme jen přehled výsledků pro dva momenty označené **L** a **S** bez ohledu na to, co znamenají:

L	$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$	$L_3 = m_L \hbar;$	$m_L = -l, -l+1, \dots, l-1, l$
S	$S = \sqrt{s(s+1)} \hbar$	$S_3 = m_S \hbar;$	$m_S = -s, -s+1, \dots, s-1, s$
J = L + S	$J = \sqrt{j(j+1)} \hbar;$	$J_3 = m_J \hbar;$	$m_J = -j, -j+1, \dots, j-1, j$

samo výsledné kvantové číslo j může nabývat hodnot $j = |l - s|, \dots, l + s$.

I neutrální částice (například neutron) může být zdrojem magnetického dipólového momentu, za který odpovídá nenulový spin. Magnetický dipólový moment (3.201) je modifikován takto:

$$\mathbf{p}_M = g \frac{Q}{2m_0} \mathbf{J}. \quad (3.225)$$

Veličina **J** je celkový moment částice a faktor g je charakteristický pro konkrétní částici:

$g = -2,$	elektron;
$g = +5.68,$	proton;
$g = -3.86,$	neutron.

Trochu složitější je situace v takovém systému, jakým je celý atom. Zde dochází k LS vazbě – interakci kolektivních orbitálních a spinových stupňů volnosti celého systému. Výsledek je shodný se vztahem (3.225), jen faktor g je dán složitější formulí

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (3.226)$$

a nazývá se *Landéův faktor*. Pro zájemce zde naznačíme odvození tohoto faktoru. V kvantově mechanickém Hamiltoniánu popisuje interakci atomu s vnějším polem člen

$$\hat{H}_{\text{int}} = \text{const} (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{H}.$$

Koeficient 2 u spinového momentu je dán anomálním magnetickým momentem elektronu. V časovém průměru přispívají k interakci z orbitální i spinové části jen složky rovnoběžné s celkovým momentem $\mathbf{J}$. Nalezneme proto projekci kombinace vektorů $\mathbf{L}+2\mathbf{S}$ do celkového momentu $\mathbf{J}$:

$$P_{\mathbf{J}}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = \frac{|\mathbf{J}\rangle\langle\mathbf{J}|\mathbf{L} + 2\mathbf{S}\rangle}{\langle\mathbf{J}|\mathbf{J}\rangle} = \frac{\mathbf{J} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S})}{J^2} \mathbf{J}.$$

Tuto projekci se pokusíme převést na kvadráty velikostí základních momentů J^2, L^2, S^2 :

$$P_{\mathbf{J}}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = \frac{\mathbf{J} \cdot (\mathbf{J} + \mathbf{S})}{J^2} \mathbf{J} = \frac{J^2 + \mathbf{J} \cdot \mathbf{S}}{J^2} \mathbf{J} = \frac{J^2 + (\mathbf{L} + \mathbf{S}) \cdot \mathbf{S}}{J^2} \mathbf{J} = \frac{J^2 + S^2 + \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}}{J^2} \mathbf{J}.$$

Člen $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ určíme z rovnosti $J^2 = (\mathbf{L} + \mathbf{S})^2 = L^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + S^2$. Výsledek je

$$P_{\mathbf{J}}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = \frac{J^2 + S^2 + (J^2 - L^2 - S^2)/2}{J^2} \mathbf{J} = \frac{3J^2 + S^2 - L^2}{2J^2} \mathbf{J} = \left(1 + \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2}\right) \mathbf{J}.$$

Využijeme-li nyní kvantování těchto veličin, máme výsledek

$$P_{\mathbf{J}}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = \left(1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}\right) \mathbf{J}.$$

Faktor v závorce je právě Landéův faktor, který multiplikativně modifikuje celkový moment hybnosti $\mathbf{J}$ v důsledku LS vazby.

Interakce magnetických momentů

Energie interakce magnetického momentu s vnějším polem je dána vztahem

$$W_{\text{int}} = - \mathbf{p}_M \cdot \mathbf{B} = - g \frac{Q}{2m_0} \mathbf{J} \cdot \mathbf{B}. \quad (3.227)$$

Moment $\mathbf{J}$ bude mít snahu orientovat se buď ve směru vnějšího pole, nebo proti směru pole podle znaménka faktoru g . Celý výraz se často píše v podobě

$$W_{\text{int}} = - g \frac{Q}{2m_0} J_z B = - g \frac{Q}{2m_0} m_J \hbar B = - m_J g \frac{Q\hbar}{2m_0} B.$$

Zlomek ve výrazu se nazývá *Bohrův magneton* μ_B (předpokládáme, že jde o elementární náboj e) – znaménko je nepodstatné, protože magnetické kvantové číslo m_J probíhá záporné i kladné hodnoty.

$$\text{!} \quad W_{\text{int}} = m_J g \mu_B B; \quad \mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m_0}, \quad m_J = -j, -j+1, \dots, j-1, j. \quad (3.228)$$

Pro systém magnetických momentů musíme uvážit i interakci momentů mezi sebou a namísto indukce magnetického pole je výhodná intenzita pole, která souvisí s volnou energií systému:

$$W_{\text{int}} = \sum_{a,b} W_0(\mathbf{p}_a, \mathbf{p}_b) - g \mu_0 \frac{Q}{2m_0} \sum_a \mathbf{J}_a \cdot \mathbf{H} \quad (3.229)$$

Zeemanův jev

Ve vnějším magnetickém poli se původně jedna energetická hladina podle vztahu (3.228) rozštěpí na $2j+1$ podhladin. To vede na štěpení spektrálních čar nazývané *Zeemanův jev*. Rozdíl energie dvou sousedních podhladin je $\Delta E = g\mu_B B$, z tohoto vztahu můžeme snadno určit vzdálenost mezi rozštěpenými čarami.

Magnetická rezonance

Systém magnetických dipólů ve vnějším magnetickém poli je schopen pohlcovat kvanta elektromagnetického záření, která odpovídají rozdílu energetických hladin interakce dipólu s vnějším polem. Procházející elektromagnetické pole vlastně způsobuje přeskoky magnetického dipólu mezi stavy s různým m_J . Energetické spektrum (3.228) je ekvidistanční a rezonanční (pohlcované) fotony tak musí splňovat relaci:

$$\hbar \omega_{\text{rez}} = g \mu_B B.$$

Snadno dopočteme rezonanční frekvenci

$$f_{\text{rez}} = K B; \quad K = \begin{cases} 1,44 \text{ MHz T}^{-1} & \text{pro atom,} \\ 0,76 \text{ kHz T}^{-1} & \text{pro jádro.} \end{cases} \quad (3.230)$$

Magnetická rezonance se využívá jako úspěšná zobrazovací metoda. Předmět je vnořen do pole B a ozářen elektromagnetickým zářením rezonanční frekvence. Rezonance na celých atomech (respektive jejich obalech) se nazývá *elektronová magnetická rezonance* (EMR) a rezonance na částicích jádra *jaderná magnetická rezonance* (NMR – Nuclear Magnetic Resonance).

Curieův zákon

Uvažujme nyní nejjednodušší možný systém složený z N elementárních magnetických dipólů, které mohou mít jen dvě projekce magnetického dipólového momentu $\pm \mu_B/2$ (jsou například tvořeny částicemi se spinem $1/2$.) Interakce jednoho dipólu s vnějším magnetickým polem má jen dvě možné energetické hodnoty:

$$W_{\text{int}} = -\mathbf{P}_M \cdot \mathbf{B} = \pm \frac{\mu_B}{2} B = \pm \frac{\mu_0 \mu_B H}{2}.$$

Ve skalárním součinu se uplatnila jen projekce magnetického dipólového momentu do směru pole, tedy jedna ze dvou možných hodnot. Partiční suma jednoho dipólu bude mít jen dva členy

$$z = \exp\left[+\frac{\mu_0 \mu_B H}{2k_B T}\right] + \exp\left[-\frac{\mu_0 \mu_B H}{2k_B T}\right] = 2 \text{ch}\left[\frac{\mu_0 \mu_B H}{2k_B T}\right].$$

Partiční suma soustavy N vzájemně neinteragujících dipólů bude

$$Z_N = z^N = \left(2 \text{ch}\left[\frac{\mu_0 \mu_B H}{2k_B T}\right]\right)^N.$$

Standardním způsobem určíme hustotu volné energie a z ní magnetizaci, susceptibilitu a permeabilitu:

$$f = -\frac{1}{V} k_B T \ln Z_N = -\frac{N k_B T}{V} \ln \left[2 \text{ch}\left(\frac{\mu_0 \mu_B H}{2k_B T}\right) \right],$$

$$M = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial f}{\partial H} = n \frac{\mu_B}{2} \operatorname{th} \left[\frac{\mu_0 \mu_B H}{2k_B T} \right], \quad (3.231)$$

$$\chi = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial^2 f}{\partial H^2} = n \frac{\mu_0 \mu_B^2}{4k_B T} \cosh^{-2} \left[\frac{\mu_0 \mu_B H}{2k_B T} \right], \quad (3.232)$$

$$\mu \equiv \mu_0 - \frac{\partial^2 f}{\partial H^2} = \mu_0 + n \frac{\mu_0^2 \mu_B^2}{4k_B T} \cosh^{-2} \left[\frac{\mu_0 \mu_B H}{2k_B T} \right]. \quad (3.233)$$

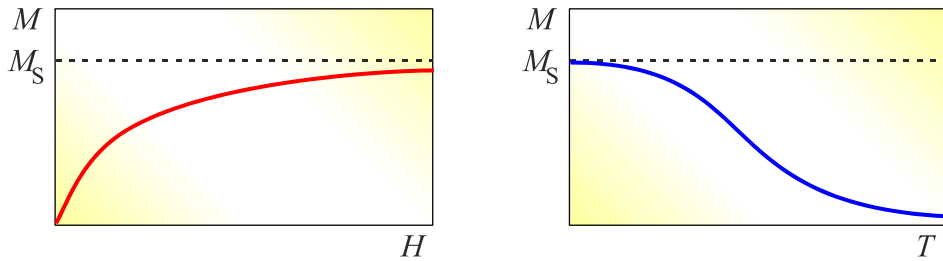
I takto jednoduchý systém (dvě možnosti orientace elementárních magnetů) má nelineární chování. Magnetizace není lineární funkcí intenzity pole, ale obecnou funkcí $M = M(H)$. Magnetizace vykazuje při vysokých polích a nízkých teplotách saturaci (získá maximální hodnotu nezávislou na velikosti pole). Všechny spiny jsou za těchto podmínek zorientovány ve směru pole. Hodnota saturace je

$$M_S = n \mu_B / 2.$$

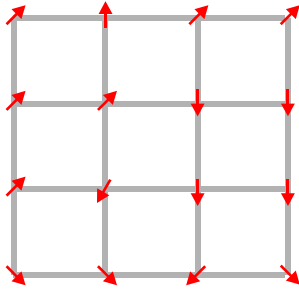
Provedeme-li linearizaci vztahu pro slabá pole, dostáváme

$$M = \chi H; \quad \chi \equiv \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H=0} = \frac{n \mu_0 \mu_B^2}{4k_B T}. \quad (3.234)$$

Susceptibilita je nepřímo úměrná teplotě magnetika. Tento vztah se nazývá *Curieův zákon* a platí jen v limitě slabých polí.



3.10.3 Mřížové modely



Připustíme-li více možných hodnot spinů a jejich interakci navzájem, je výpočet partiční sumy většinou nepřekonatelným problémem. Proto se často využívá relativně jednoduchý model spinů lokalizovaných ve vrcholech pravouhlé mříže, který v mnoha případech svým chováním velmi dobře odpovídá skutečným materiálům. Zpravidla se předpokládá, že spolu vzájemně interagují jen nejbližší spiny v sousedních vrcholech mříže, takové sousední vrcholy označujeme $\langle a, b \rangle$. Interakční předpis je analogický výrazu (3.229), jen součet vzájemné interakce probíhá přes nejbližší sousedy:

$$W_{\text{int}} = \sum_{\langle a, b \rangle} W_0(\sigma_a, \sigma_b) - K \sum_a \sigma_a \cdot \mathbf{H}. \quad (3.235)$$

Veličiny σ charakterizují spinový moment a jsou úměrné magnetickému momentu. Podle typu vzájemné interakce W_0 rozlišujeme jednotlivé modely.

Isingův model

Jde o nejjednodušší možný model. Spiny mohou nabývat jen dvou hodnot (například „nahoru“ a „dolů“) a interakční energie je dána předpisem (veškeré koeficienty a konstanty jsou zahrnuty do interakční konstanty J)

$$W_{\text{int}} = - \sum_{\langle a, b \rangle} J \sigma_a \sigma_b; \quad \sigma \in \{-1, +1\}. \quad (3.236)$$

Hodnota $+1$ označuje spin mířící vzhůru, hodnota -1 spin mířící dolů. Pro $J > 0$ přispějí dva sousední shodně orientované spiny k energii hodnotou $-J$, dva opačně orientované spiny hodnotou $+J$. Při nízkých teplotách má systém snahu zaujmout co nejnižší energii a vznikají proto domény souhlasně orientovaných spinů (*Weissový domény*). Jejich teorii rozpracoval francouzský fyzik Pierre-Ernest Weiss (1865–1940). Při vysokých teplotách jsou spiny orientovány náhodně. Již tento jednoduchý model vykazuje základní vlastnosti *feromagnetik*. Při nízkých teplotách existuje *uspořádaná fáze*, při vysokých teplotách *chaotická fáze*. Mezi oběma fázemi nastává fázový přechod při tzv. Curieově teplotě T_C . Je pojmenována podle francouzského fyzika Pierra Curieho (1859–1906). Pro $J < 0$ jsou při nízkých teplotách preferovány nesouhlasně orientované spiny a systém vykazuje *antiferomagnetické* vlastnosti. V jednorozměrném problému je nalezení partiční sumy i za přítomnosti vnějších polí triviální záležitostí. Úlohu analyticky vyřešil v rámci své disertační práce Ernst Ising (1900–1998) v roce 1925. Ukázal, že v lineárním řetězci spinů je situace natolik jednoduchá, že nedochází k fázovému přechodu. Ve dvou dimenzích vyřešil problém s pomocí vytříbených grafických metod Lars Onsager (1903–1976) v roce 1944. Ve 2D Isingově modelu již Curieův fázový přechod existuje. Obecné analytické řešení ve třech dimenzích není známé a partiční suma, magnetizace a susceptibilita se dohledávají numericky.

Pottsův model

Jde o Q stavový model s podobným interakčním předpisem jako Isingův model:

$$W_{\text{int}} = - \sum_{\langle a, b \rangle} J \delta_{\sigma_a \sigma_b}; \quad \sigma \in \{1, \dots, Q\}. \quad (3.237)$$

Spiny se mohou orientovat do Q směrů, sousední souhlasně orientované spiny přispějí k energii hodnotou $-J$, ostatní k energii nepřispějí. Model má opět uspořádanou nízkoteplotní fázi, ve které se vyskytují domény souhlasně orientovaných spinů a vysokoteplotní chaotickou fázi. Obě fáze jsou odděleny Curieovým fázovým přechodem, který probíhá při Curieově teplotě T_C . Model je pojmenován podle australského fyzika Renfreye Pottse (1925–2005).

Z_Q model

Jde o Q stavový model s interakcí danou kosinem vzájemného úhlu mezi nimi:

$$W_{\text{int}} = - \sum_{\langle a,b \rangle} J \cos(\alpha_a - \alpha_b); \quad \alpha_a = \frac{2\pi}{Q} \sigma_a; \quad \sigma \in \{1, \dots, Q\}. \quad (3.238)$$

Model má pro velká Q tři fáze: Nízkoteplotní uspořádanou fázi s typickými doménami, „soft“ fázi při středních teplotách, při které se sousední spiny svou orientací liší jen velmi málo. Vznikají charakteristické víry nebo spinové vlny. Další fází je vysokoteplotní chaotická fáze. Fázový přechod z nízkoteplotní fáze k „soft“ fázi se nazývá Curieův přechod (T_C), fázový přechod ze „soft“ fáze do vysokoteplotní fáze se nazývá Kosterlitzův-Thoulessův přechod (T_K). Jde o přechod, při kterém je susceptibilita spojitá. Ke ztrátě uspořádanosti při přechodu ze „soft“ do chaotické fáze dochází díky příčným fluktuacím (tzv. Goldstoneovým modům). Přechod opačným směrem (od neuspořádané k „soft“ fázi) lze chápat jako narušení rotační symetrie, při kterém se objeví Goldstoneovy módy fluktuací. Přechod je nazván podle amerického fyzika Johna Michaela Kosterlitz a skotského fyzika Davida Thoulesse (1934).

Heisenbergův model

Jde o spojitý model, který připouští veškeré orientace spinů. Energetický předpis interakce je:

$$W_{\text{int}} = - \sum_{\langle a,b \rangle} J \cos(\alpha_a - \alpha_b); \quad \alpha_a \in <0, 2\pi). \quad (3.239)$$

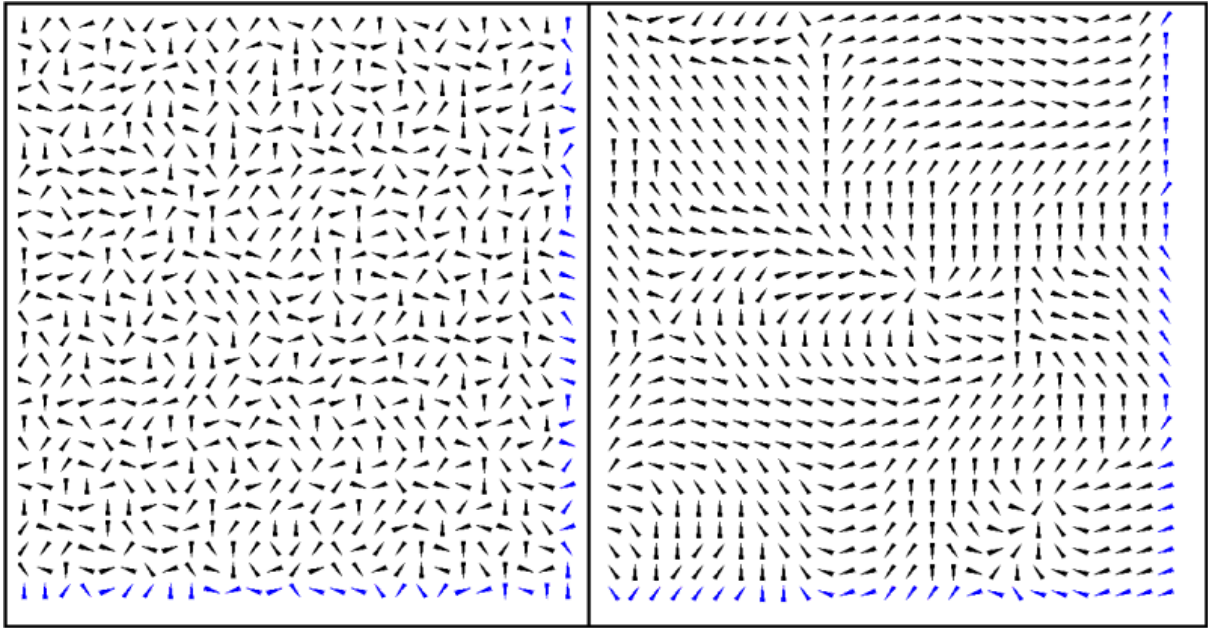
Třírozměrná varianta se nazývá Heisenbergův model, dvojrozměrná varianta se nazývá XY model. Modely mají jen dvě fáze: pro nízkoteplotní „soft“ fázi jsou charakteristické dvojice vírů a spinové vlny; vysokoteplotní fáze má spiny orientovány chaoticky. Obě fáze jsou oddělené Kosterlitzovým-Thoulessovým přechodem. U materiálů tohoto typu neexistuje fáze s doménami. K Heisenbergovým magnetům patří například materiál označovaný GSO s chemickým složením $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$.

Spinová skla

Jde o materiály, u kterých se vazbová konstanta J liší od dvojice spinů ke dvojici. Často má náhodný charakter. Energetický předpis je

$$W_{\text{int}} = - \sum_{\langle a,b \rangle} J_{ab} f(\sigma_a, \sigma_b). \quad (3.240)$$

V takovém materiálu neexistuje korelace na velké vzdálenosti. Pro spinová skla je charakteristická existence mnoha metastabilních stavů, jejichž experimentální studium je mimořádně obtížné. Numerické simulace umožňují alespoň rámcové studium těchto zajímavých materiálů. Ke spinovým sklům patří například materiál s chemickým složením $\text{LiHo}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$. Pro vysoký podíl holmia jde o feromagnetikum, pro $x < 0,25$ jde o spinové sklo. Magnetické momenty holmia interagují téměř výhradě dipólově, energetický předpis je obdobný Isingovu modelu, ale s chaotickým chováním interakční konstanty. Jiným velice zajímavým materiálem je sloučenina PrAu_2Si_2 . Přestože jde o dobře uspořádanou krystalickou strukturu, při nízkých teplotách vykazuje vlastnosti spinových skel. Mechanismem vzniku je tzv. dynamická frustrace – jev, při kterém dynamické fluktuace v krystalu znemožní korelace magnetických momentů na větší vzdálenosti. K frustraci dochází tím, že existuje mnoho neslučitelných základních stavů (stavů s nejnižší energií) a jednotlivé silové interakce „soutěží“ o dosažení některého z nich. Výsledkem je vytuhnutí materiálu ve stavu spinového skla s chaotickými vazebními konstantami.



Na levém obrázku vidíte výsledek Monte Carlo simulace Z_Q modelu Metropolisovou metodou při vysoké teplotě (neuspořádaná vysokoteplotní fáze) a na pravém obrázku „soft“ fázi při nižší teplotě. Modré krajní šipky označují společnou levou a pravou, respektive horní a dolní hranu systému (byly použity periodické okrajové podmínky).

Hubbardův model

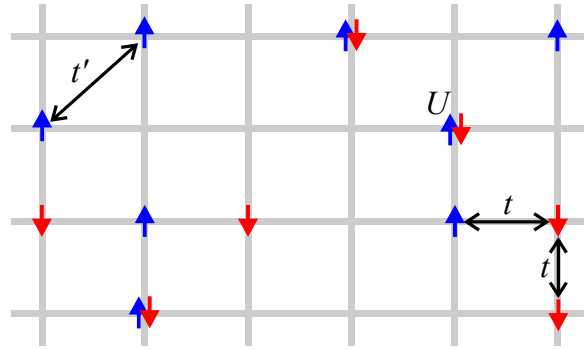
Ani bouřlivě se rozvíjející výpočetní technika neumožňuje simulace elektronových systémů s mnoha (například 10^{23}) elektrony. V takových situacích se pokoušíme sledovaný systém rozumně zjednodušit. Natolik rozumně, aby ještě popisoval vlastnosti skutečné látky, kterou chceme zkoumat. Představme si, že elektrony mohou být lokalizovány jen v určitých místech, například ve vrcholech pravidelné mříže. Tak je tomu třeba v krystalických látkách, kde je elektron v blízkosti určitého iontu. Nicméně modely elektronů na mříži mají mnohem širší uplatnění a lze pomocí nich obecně modelovat systémy se silně korelovanými elektrony, například vysokoteplotní supravodiče.

K nejjednodušším modelům tohoto typu patří tzv. Hubbardův model. Elektrony jsou kreovány a anihilovány ve vrcholech mříže tak, aby jejich chování odpovídalo energii systému při dané teplotě. Energie systému se skládá ze dvou odlišných členů.

$$W_{\text{int}} = -t \sum_{\langle a,b \rangle, \sigma} \left(\hat{a}_{a\sigma}^+ \hat{a}_{b\sigma} + \hat{a}_{b\sigma}^+ \hat{a}_{a\sigma} \right) + U \sum_a n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} ; \quad n_{a\sigma} \equiv \hat{a}_{a\sigma}^+ \hat{a}_{a\sigma} . \quad (3.241)$$

První člen je dán interakcí nejbližších sousedů (součet přes všechny dvojice nejbližších vrcholů). Vazební konstanta této interakce je označena t , symbol $\hat{a}^+$ označuje kreační operátor elektronu se spinem σ v daném vrcholu, symbol $\hat{a}$ anihilační operátor. Tento člen umožňuje „přeskakování“ či „tunelování“ elektronů z jednoho vrcholu mříže do druhého. Druhá část energie je součtem přes všechny vrcholy, Symbol $n_{a\sigma}$ znamená počet jedinců se spinem σ v daném vrcholu. Kladná vazební konstanta U znamená repulzi elektronů na malých vzdálenostech: Pokud je ve vrcholu jeden elektron se spinem $\uparrow$ a jeden elektron se spinem $\downarrow$, přispějí k celkové energetické bilanci kladnou hodnotou U , pokud je ve vrcholu jediný elektron, přispěje tento vrchol nulovou hodnotou. Za nízkých teplot jsou preferovány stavy s co možná nejnižší energií, tedy jediný elektron ve vrcholu mříže. Oba energetické členy znamenají v jistém smyslu párovou interakci. První člen se týká interakce elektronů ve dvou nejbližších vrcholech mříže. Druhý se týká interakce dvojice elektronů v jednom jediném vrcholu (Coulombická repulze). V reálných materiálech je podíl vazebních konstant U/t mezi 10 až 50.

Model navrhl anglický fyzik John Hubbard (1931–1980) v roce 1963 k popisu chování elektronů v pevných látkách. Pomocí Hubbardova modelu lze snadno simulovat přechod látky mezi vodivým a nevodivým stavem. Dnes se model využívá k popisu chování ultrachladných atomů zachycených v optické mříži (pravidelně se střídající minima a maxima elektrického potenciálu, jež vznikla interferencí dvou nebo více laserových svazků). Původní model byl navržen pro dva fermiony, později se objevila i bosonová varianta Hubbardova modelu a různé další užitečné modifikace. Modely se nemusí omezovat na pravoúhlou mříž, interakce nemusí probíhat jen mezi nejbližšími sousedy, ale například i mezi sousedy na úhlopříčce s vazební konstantou t' , uvažují se modely v mnoha dimenzích, atd.



Hubbardův model.

t-J model

V roce 1977 polský fyzik Jozef Špalek upravil Hubbardův model pro velké hodnoty interakční konstanty U do podoby se dvěma párovými interakcemi mezi nejbližšími vrcholy mříže:

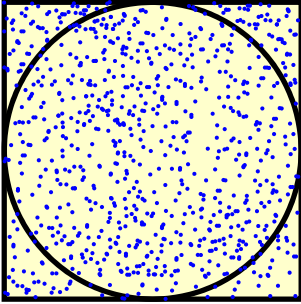
$$W_{\text{int}} = -t \sum_{\langle a,b \rangle, \sigma} (\hat{c}_{a\sigma}^+ \hat{c}_{b\sigma} + \hat{c}_{b\sigma}^+ \hat{c}_{a\sigma}) + J \sum_a (\mathbf{S}_a \cdot \mathbf{S}_b - n_a n_b / 4);$$

$$\hat{c}_{a\sigma} \equiv \hat{a}_{a\sigma} (1 - n_{a\bar{\sigma}}); \quad n_a = n_{a\uparrow} + n_{a\downarrow}; \quad J = \frac{2t^2}{U}; \quad (3.242)$$

$$\mathbf{S}_a \equiv (\hat{a}_{a\uparrow}^+ \hat{a}_{a\downarrow}, \hat{a}_{a\downarrow}^+ \hat{a}_{a\uparrow}, (n_{a\uparrow} - n_{a\downarrow})/2)$$

Model byl nazván podle označení vazebních konstant těchto interakcí jako tzv. t-J model. Člen s vazební konstantou t je podobný prvnímu členu Hubbardova modelu. Druhý člen s vazební konstantou $J = 2t^2/U$ obsahuje skalární součin dvou sousedních spinů, obdobně jako Heisenbergův model. Operátory $\mathbf{c}$ a $\mathbf{c}^+$ vystupující v modelu se nazývají projekce anihilačního a kreačního operátoru. Pomocí tohoto modelu se podařilo vysvětlit chování Mottových izolátorů včetně jejich feromagnetizmu. Mottovy izolátory jsou nevodivé materiály, které by podle standardní pásové teorie měly být vodiči. Nevodivost je způsobena párovými interakcemi elektron-elektron, které pásová teorie neuvažuje. Jev se vyskytuje za nízkých teplot například u NiO nebo CoO. Později se t-J model stal úspěšným i při vysvětlení vysokoteplotní supravodivosti keramických materiálů, například $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, kterou objevili Karl Alex Müller a Johannes George Bednorz v roce 1986.

3.11 MONTE CARLO METODY



Monte Carlo metody využívají k výpočtům generátorů náhodných čísel a u mnohazměrných integrálů nebo při výpočtu partiční sumy jsou často jediným způsobem zjištění výsledku. Téměř každý programovací jazyk má implementováno několik generátorů náhodných čísel v intervalu $<0,1>$ různé kvality. Ukažme si princip metody na algoritmu pro nalezení čísla π jednoduchou Monte Carlo metodou. V kartézském souřadnicovém systému budeme mít čtverec $<0,1> \times <0,1>$. Využijeme nějaký vestavěný generátor γ_i čísel v intervalu $<0,1>$ a vygenerujeme mnoho bodů „padnoucích“ do plochy čtverce:

$$\begin{aligned} x &= \gamma_{2i-1}, \\ y &= \gamma_{2i}, \quad i = 1, 2, \dots \end{aligned}$$

Budeme sledovat celkový počet generovaných bodů N a dále počet bodů N_1 , které padly do jednotkového kruhu na obrázku (splňují relaci $x^2 + y^2 < 1$). Pro dosti velký počet bodů jsou jejich počty úměrné plochám obrazců:

$$\frac{N_{\bigcirc}}{N_{\square}} \doteq \frac{\text{plocha kruhu}}{\text{plocha čtverce}} = \frac{\pi R^2}{(2R)^2} = \frac{\pi}{4}.$$

Pouhým počítáním generovaných bodů tak můžeme při značném počtu kroků určit s vysokou přesností číslo π .

Je jasné, že pro Monte Carlo výpočty je dosti často rozhodující kvalita a rychlost generátoru náhodných čísel. K nejčastěji používaným generátorům při MC výpočtech patří:

- a) *Lineární multiplikativní kongruenční generátor (LCG)*, má maximální periodu $M - 1$.

$$\gamma_i = (\lambda \cdot \gamma_{i-1} + C) \bmod P, \quad (3.243)$$

V generované posloupnosti dochází ke korelacím typu 2^N . Tento typ generátoru je výhodný, využívá-li k provedení funkce modulo architektury počítače:

$$P = 2^k, \quad \lambda = 8n + 3; \quad \text{např.:} \quad P = 2^{31}, \quad \lambda = 2^{16} + 3.$$

- b) *Kombinovaný LCG generátor* s maximální periodou $P_1 \cdot P_2$:

$$\begin{aligned} \xi_i &= (\lambda_1 \cdot \xi_{i-1} + C_1) \bmod P_1, \\ \eta_i &= (\lambda_2 \cdot \eta_{i-1} + C_2) \bmod P_2; \\ \gamma_i &= (\xi_i + \eta_i) \bmod \max(P_1, P_2). \end{aligned} \quad (3.244)$$

- c) *Fibonacciho generátory*, které využívají ke generování i starší členy posloupnosti náhodných čísel:

$$\gamma_i = f(\gamma_{i-p}, \gamma_{i-q}) \bmod P. \quad (3.245)$$

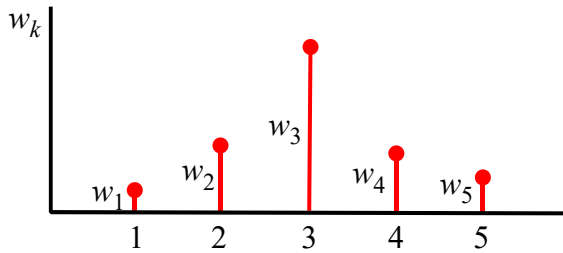
Tyto generátory mají zpravidla vynikající vlastnosti, je však třeba uchovávat určitý počet vygenerovaných čísel. Funkce f může být například prostým násobením.

3.11.1 Realizace rozdělení

Často potřebujeme jiný generátor než je rovnoměrný. Například můžeme chtít zkonstruovat generátor, který nám bude generovat děje ve shodě s nějakým pravděpodobnostním rozdělením. V této kapitole se naučíme některé způsoby realizace pravděpodobnostních rozdělení.

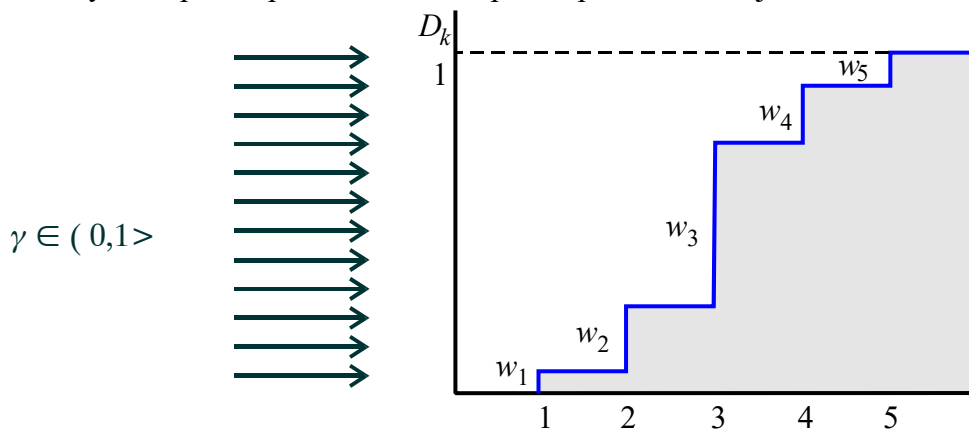
Metoda střelby (distribuční funkce)

Představme si, že máme N dějů s pravděpodobnostmi $w_1, w_2, \dots, w_N$. Graficky můžeme pravděpodobnostní rozdělení znázornit takto (na obrázku vlevo bylo zvoleno 5 dějů):



$$\xi = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \dots & N \\ w_1 & w_2 & w_3 & \dots & w_N \end{pmatrix}$$

V matematice se někdy zavádí náhodná veličina ξ , v prvním řádku je hodnota veličiny ξ (pořadí děje) a ve druhém řádku pravděpodobnost děje. Vytvořme schody, u kterých bude výška jednotlivých stupňů odpovídat velikosti pravděpodobnosti děje:



V matematice se takovéto schody nazývají distribuční posloupnost (ve spojitém případě distribuční funkce), jde o postupné načítání hodnot pravděpodobností. Poslední schod musí proto být ve výšce 1, protože je součtem všech pravděpodobností. Distribuční posloupnost je definována předpisem

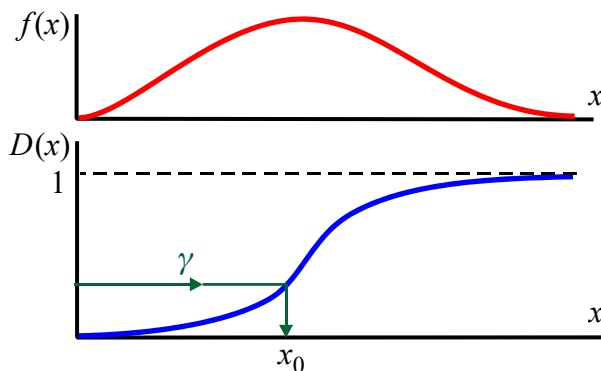
$$D_k \equiv \sum_{j=1}^k w_j. \quad (3.246)$$

Vždy jde o rostoucí posloupnost s hodnotami mezi 0 a 1. Právě toho se využívá při MC realizaci děje. Mnohokrát opakovaně generujeme náhodné číslo z intervalu $(0,1)$ a každé si představíme si ho jako střelu, která zleva nalétává na naše schody. Zjistíme, do kterého schodu se střela trefila (viz obrázek). Padla-li do schodu k , prohlásíme, že nastal děj k . Vzhledem k tomu, že výška schodu odpovídá pravděpodobnosti děje, generujeme náhodné děje přesně ve shodě s pravděpodobnostním rozdělením.

Ve spojitém případě můžeme postupovat podobně. Je-li hustota pravděpodobnosti $f(x)$, zavedeme distribuční funkci předpisem

$$D(x) = \int_{-\infty}^x f(x') dx'. \quad (3.247)$$

Opět jde o rostoucí funkci s limitou v pravém krajním bodě danou součtem všech pravděpodobností $\lim_{x \rightarrow \infty} D(x) = 1$.



Metodou střelby můžeme stejně jako v diskrétním případě realizovat rozdělení pomocí rovnoměrného generátoru γ z intervalu $<0,1)$. Řekneme, že padl děj x_0 , je-li $D(x_0) = \gamma$. Pro uskutečněný děj tedy platí

$$x_0 = D^{-1}(\gamma). \quad (3.248)$$

Celý postup realizace daného rozdělení je proto ve spojitém případě následující:

1. nalezneme distribuční funkci $D(x)$,
2. nalezneme inverzní funkci k $D(x)$,
3. generujeme rovnoměrně náhodné číslo $\gamma \in <0,1)$,
4. prohlásíme, že „padl“ děj $x = D^{-1}(\gamma)$.

■ **Příklad 18:** Realizujte rovnoměrné rozdělení na intervalu (a,b) .

Hustota pravděpodobnosti rovnoměrného rozdělení je konstantní funkce $f(x)$. Hodnotu konstanty určíme z normovací podmínky:

$$f(x) = K; \quad \int_a^b f(x) dx = 1 \quad \Rightarrow \quad K(b-a) = 1 \quad \Rightarrow \quad f(x) = \frac{1}{b-a}.$$

Nyní snadno nalezneme distribuční funkci

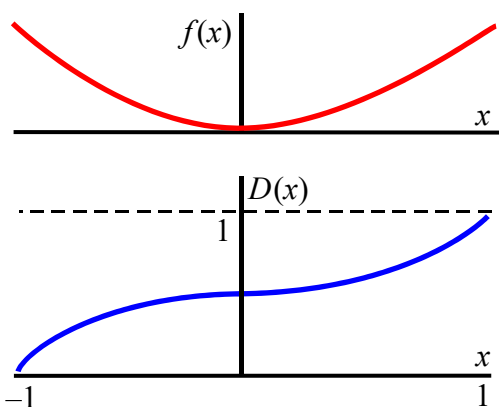
$$D(x) = \int_a^x f(x') dx' = \frac{x-a}{b-a}$$

a položíme ji funkci rovnou náhodnému číslu γ z intervalu $<0,1)$ a provedeme inverzi:

$$D(x) = \gamma \quad \Rightarrow \quad \frac{x-a}{b-a} = \gamma \quad \Rightarrow \quad x = a + \gamma(b-a).$$

Výsledek je zcela přirozený: Náhodné číslo γ mezi 0 a 1 roztáhneme koeficientem $(b-a)$ na nový interval a posuneme o hodnotu a do počátku nového intervalu. ■

■ **Příklad 19:** Realizujte rozdělení Kx^2 na intervalu $(-1,+1)$.



Nejprve určíme normovací konstantu rozdělení K :

$$f(x) = Kx^2; \quad \int_{-1}^{+1} f(x) dx = 1 \quad \Rightarrow$$

$$K = \frac{3}{2} \quad \Rightarrow \quad f(x) = \frac{3}{2}x^2.$$

Jako další krok nalezneme distribuční funkci $D(x)$:

$$D(x) = \int_{-1}^x f(x') dx' = \frac{x^3 + 1}{2}.$$

Distribuční funkci položíme rovnou náhodnému číslu γ z intervalu $<0,1)$ a provedeme inverzi:

$$D(x) = \gamma \quad \Rightarrow \quad \frac{x^3 + 1}{2} = \gamma \quad \Rightarrow \quad x = \sqrt[3]{2\gamma - 1}.$$

Výsledkem je nerovnoměrný generátor na intervalu $(-1, 1)$. Ve shodě s touto hustotou pravděpodobnosti nejčastěji padají hodnoty na krajích intervalu a nejméně často uprostřed. Na distribuční funkci je dobře patrné, že trefit se „střelou“ do pozice $x = 0$ je téměř nemožné. ■

❖ **Příklad 20:** Realizujte rozdělení $\exp[-x]$ na intervalu $(0, \infty)$.

Normovaná hustota pravděpodobnosti je $f(x) = \exp[-x]$, distribuční funkce po výpočtu integrálu vyjde $D(x) = 1 - \exp[-x]$. Položme $D(x) = \gamma$, tedy $1 - \exp[-x] = \gamma$, a po inverzi máme výsledek $x = -\ln[1-\gamma]$. Vzhledem k tomu, že γ a $1-\gamma$ mají na intervalu $(0, 1)$ stejné rovnoměrné rozdělení, postačí volit

$$x = -\ln \gamma.$$

Poznámka: Pozor na názvosloví: *Hustota pravděpodobnosti* se ve fyzice někdy nazývá *rozdělovací funkce* (někdy také distribuční funkce). V matematice je vždy *distribuční funkce* je integrálem s horní proměnnou mezí z hustoty pravděpodobnosti. Tak budeme chápat distribuční funkci i v tomto sylabu.

Metoda von Neumanna

Mějme hustotu pravděpodobnosti $f(x)$ definovanou na konečném intervalu (a, b) . Nalezneme co nejmenší obdélník, do kterého se vejde graf křivky $f(x)$. Na volbě výšky M nezáleží, postačí $M > f(x)$ pro $\forall x$, ale metoda je nejučinnější pro co možná nejmenší hodnotu M . Nejprve generujeme náhodný bod v obdélníku:

$$\eta_1 = a + \gamma_1 (b - a),$$

$$\eta_2 = M \gamma_2.$$

Pravděpodobnost, že padne děj v intervalu Δx je úměrná ploše pod křivkou, protože $\Delta P = f \Delta x$. Stačí tedy algoritmus doplnit tak, aby odpovídal úměrnosti této ploše:

$$\eta_2 < f(\eta_1) \quad \Rightarrow \quad \text{padl děj } x = \eta_1;$$

$$\eta_2 \geq f(\eta_1) \quad \Rightarrow \quad \text{volíme nový bod } [\eta_1, \eta_2].$$

Metodu von Neumanna lze aplikovat vždy, ale není tak účinná jako metoda střelby (inverzní funkce, distribuční funkce). Tyto metody jsou lepší, pokud se podaří nalézt inverzní funkci k distribuční funkci.

Metoda superpozice

Nechť

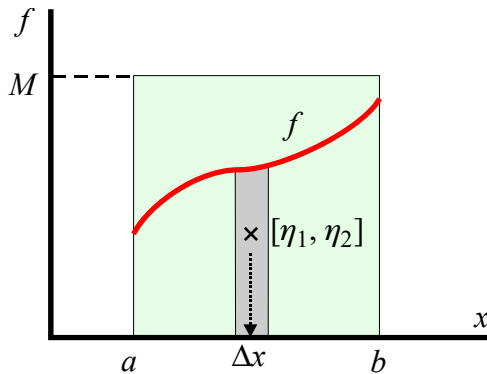
$$f(x) = \sum_{i=1}^m c_i f_i(x); \quad \sum_{i=1}^m c_i = 1; \quad \int_{\Omega} f(x) dx = \int_{\Omega} f_i(x) dx = 1.$$

Zavedme součet parciálních distribučních funkcí pro jednotlivá f_i :

$$D(x) = \sum_{i=1}^m c_i D_i(x)$$

K realizaci rozdělení vede tento algoritmus:

1. Zavedeme náhodnou veličinu $\xi = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & m \\ c_1 & c_2 & \dots & c_m \end{pmatrix}$ a generujeme rovnoměrné náhodné číslo $\gamma_1 \in (0, 1)$. Podle některé z předchozích metod (nejlépe metodou střelby). Potom zvolíme podle pravděpodobností $c_1, c_2, \dots, c_m$ některý z dějů $k \in \{1, 2, \dots, m\}$.
2. Generujeme náhodné číslo $\gamma_2 \in (0, 1)$ a realizujeme rozdělení $f_k(x)$ některou z metod (inverzní funkce, von Neumannova).



● **Příklad 21:** Realizujte rozdělení $f(x) = \frac{5}{12} [1 + (x-1)^4]$ na intervalu $(0, 2)$.

Metoda inverzní funkce pro celou hustotu pravděpodobnosti je principiálně možná, ale zbytečně složitá. Hustotu pravděpodobnosti rozložíme takto (určíme f_1 a f_2 s koeficienty tak, aby byly normovány k jedné, a poté nalezneme koeficienty c_1 a c_2):

$$f_1(x) = \frac{1}{2}; \quad f_2(x) = \frac{5}{2}(x-1)^4 \quad \Rightarrow \quad f(x) = \frac{5}{6} f_1(x) + \frac{1}{6} f_2(x).$$

Distribuční funkce nyní bude:

$$D(x) = \frac{5}{6} D_1(x) + \frac{1}{6} D_2(x); \quad D_1(x) = \frac{x}{2}; \quad D_2(x) = \frac{1}{2} [1 + (x-1)^5].$$

Nejprve generujeme číslo γ_1 a rozhodneme se podle předpisu:

$$\gamma_1 < \frac{5}{6} \quad \Rightarrow \quad \text{padl děj 1};$$

$$\gamma_1 \geq \frac{5}{6} \quad \Rightarrow \quad \text{padl děj 2}.$$

Poté použijeme metodu inverzní funkce. Generujeme γ_2 a využijeme předpis:

$$\text{pro děj 1:} \quad x = 2\gamma_2;$$

$$\text{pro děj 2:} \quad x = 1 + \sqrt[5]{2\gamma_2 - 1}.$$

Celou metodu můžeme shrnout takto: Generujeme dvojici náhodných čísel v intervalu $(0,1)$ a využijeme předpis:

$$x = \begin{cases} 2\gamma_2, & \gamma_1 < \frac{5}{6}; \\ 1 + \sqrt[5]{2\gamma_2 - 1}, & \gamma_1 \geq \frac{5}{6}. \end{cases}$$

Zajímavé realizace některých rozdělení

Gaussovo rozdělení: $f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp[-\frac{x^2}{2}]; \quad x \in (-\infty, \infty).$

Generujeme dvojici γ_1, γ_2 náhodných čísel z intervalu $(0,1)$. Potom dvě hodnoty Gaussova rozdělení jsou:

$$x_1 = \sqrt{-2 \ln \gamma_1} \cos(2\pi\gamma_2);$$

$$x_2 = \sqrt{-2 \ln \gamma_1} \sin(2\pi\gamma_2).$$

Gama rozdělení: $f(x) = \frac{a^n}{\Gamma(n)} x^{n-1} \exp[-ax]; \quad x \in (0, \infty); \quad n > 0, a > 0.$

Pro $n = 1, 2, 3 \dots$ generujeme $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n, \dots$ a určíme hodnoty

$$x_n = -\frac{1}{a} \ln(\gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdots \gamma_n).$$

Body uvnitř koule o poloměru R:

Budeme generovat rovnoměrně body v kouli o poloměru R . K řešení využijeme sférické souřadnice (r, φ, θ) :

$$r = R \sqrt[3]{\gamma_1}; \quad \varphi = 2\pi\gamma_2; \quad \cos \theta = 2\gamma_3 - 1.$$

Výpočet určitého integrálu $\int_a^b f(x) dx$:

Mnohokrát po sobě generujeme bod z definičního intervalu hledaného integrálu (a, b) :

$$x_i = a + \gamma_i (b - a).$$

Nyní najdeme střední hodnotu integrované funkce f na integračním intervalu (a, b) :

$$\bar{f} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i).$$

Integrál je potom přibližně roven ploše obdélníka s výškou rovnou střední hodnotě f :

$$\int_a^b f(x) dx \doteq \bar{f} \cdot (b - a).$$

3.11.2 MC metody pro mřížové modely

Využití Monte Carlo metod ve fyzice a přírodních vědách ukážeme na problematice mřížových modelů feromagnetik. Každý možný stav spinů na mříži budeme chápat jako určitou možnou konfiguraci $\mathcal{K}_i$. Partiční suma je potom součtem Boltzmannových faktorů přes všechny možné konfigurace na mříži (H_N je hamiltonián pro N spinů na mříži):

$$Z = \sum_i \exp[-\beta H_N(\mathcal{K}_i)] .$$

Vzhledem k tomu, že sčítání přes všechny konfigurace znamená velké množství součtů přes jednotlivé stupně volnosti systému, není vhodné při výpočtu používat přímé numerické metody. Ani náhodný MC výběr členů sumace není vhodný vzhledem k faktoru $\exp[-\beta H_N]$, který se může měnit o mnoho řádů. Účinnější je vybrat statisticky „*reprezentativní*“ posloupnost konfigurací $\{\mathcal{K}_i\}_R$, která simuluje soubor stavů v termodynamické rovnováze při teplotě T . Označme P_i pravděpodobnost výskytu konfigurace $\mathcal{K}_i$ v reprezentativní posloupnosti. Nyní je třeba reprezentativní posloupnost zkonstruovat tak, aby pravděpodobnosti výskytu jednotlivých konfigurací konvergovaly ke kanonickému rovnovážnému rozdělení:

$$P_i \rightarrow P_i^{\text{eq}} . \quad (3.249)$$

Tuto konstrukci lze provést Markovovým procesem, který je určen pravděpodobnostmi přechodu $w_{i \rightarrow j}$ z konfigurace $\mathcal{K}_i$ do konfigurace $\mathcal{K}_j$. Postačující podmínkou pro konvergenci je tzv. *balanční podmínka*

$$P_i^{\text{eq}} w_{i \rightarrow j} = P_j^{\text{eq}} w_{j \rightarrow i} , \quad (3.250)$$

kterou musejí splňovat pravděpodobnosti $w_{i \rightarrow j}$. Tato podmínka zajišťuje, že matice $w_{i \rightarrow j}$ má za vlastní vektor Boltzmannovo rozdělení, a tedy převede soubor v termodynamické rovnováze na sebe. Konvergenci (3.249) lze potom dokázat z věty o kontrahujícím zobrazení. Balanční podmínka (3.250) vyjadřuje fakt, že v termodynamické rovnováze je počet systémů souboru přecházejících z $\mathcal{K}_i$ do $\mathcal{K}_j$ roven počtu systémů souboru přecházejících z $\mathcal{K}_j$ do $\mathcal{K}_i$. Pomocí kanonického rozdělení lze balanční podmínku přepsat na tvar

$$\frac{w_{i \rightarrow j}}{w_{j \rightarrow i}} = \exp[-\beta(H_N(\mathcal{K}_j) - H_N(\mathcal{K}_i))] . \quad (3.251)$$

Je-li balanční podmínka splněna, můžeme střední hodnotu libovolné dynamické proměnné odhadnout prostým středováním přes generovanou reprezentativní posloupnost:

$$\langle A \rangle \approx \bar{A} = \frac{1}{M} \sum_{\{\mathcal{K}_i\}_{i=1}^M} A(\mathcal{K}_i). \quad (3.252)$$

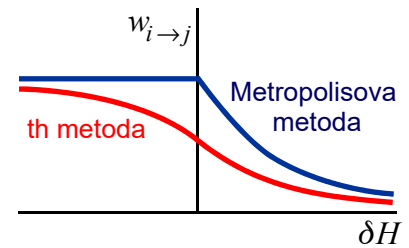
Při M dosti velkém $\bar{A}$ dosti dobře aproximuje $\langle A \rangle$. Balanční podmínka neurčuje pravděpodobnosti přechodu $w_{i \rightarrow j}$ jednoznačně. Reprezentativní posloupnost $\{\mathcal{K}_i\}_R$ lze například získat tak, že dvě následné konfigurace $\mathcal{K}_i$ a $\mathcal{K}_{i+1}$ se od sebe liší jen hodnotami spinů na nějaké podmnožině mříže nebo dokonce v jediném vrcholu mříže. V tomto případě další člen reprezentativní posloupnosti získáme tak, že systematicky nebo náhodně vybíráme vrchol mříže a v tomto vrcholu zaměníme spin s odpovídající pravděpodobností. Ani nyní není pravděpodobnost $w_{i \rightarrow j}$ určena jednoznačně. Existují tři základní metody, které balanční podmínku splňují a pomocí nichž lze generovat reprezentativní posloupnost.

Metropolisova metoda

Splnění balanční podmínky lze například zajistit tímto předpisem:

$$w_{i \rightarrow j} = \begin{cases} \exp[-\beta \delta H] & \text{pro } \delta H > 0 \\ 1 & \text{pro } \delta H \leq 0 \end{cases}; \quad \delta H \equiv H_N(\mathcal{K}_j) - H_N(\mathcal{K}_i). \quad (3.253)$$

Náhodně vybereme novou konfiguraci $\mathcal{K}_j$. Je-li $\delta H \leq 0$ považujeme $\mathcal{K}_j$ za následující člen reprezentativní posloupnosti. Je-li $\delta H > 0$ generujeme náhodné číslo $\gamma \in (0,1)$ a pro $\gamma \leq \exp[-\beta \delta H]$ považujeme $\mathcal{K}_j$ za novou konfiguraci, pro $\gamma > \exp[-\beta \delta H]$ ponecháme původní konfiguraci $\mathcal{K}_i$ jako nový člen posloupnosti. Konfiguraci s nižší energií tedy volíme za novou vždy. Pravděpodobnost volby konfigurace s vyšší energií než stávající exponenciálně klesá s rozdílem energií.



Metoda teplotní lázně

Další předpis, kterým splníme balanční podmínku je

$$w_{i \rightarrow j} = \frac{\exp[-\beta H_N(\mathcal{K}_j)]}{\sum_k \exp[-\beta H_N(\mathcal{K}_k)]}. \quad (3.254)$$

Tato metoda je pomalejší než Metropolisova metoda (je nutné počítat sumu ve jmenovateli), ale rychleji konverguje k termodynamické rovnováze a pro středování (3.252) přes reprezentativní posloupnost lze vzít menší počet členů. To je způsobeno tím, že výběr spinu v daném vrcholu nezávisí na původní hodnotě spinu v tomto vrcholu.

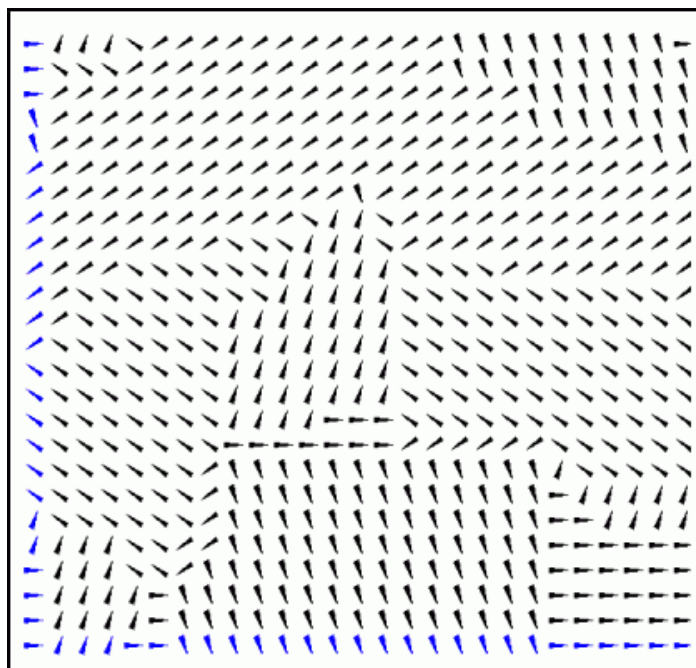
Metoda s hyperbolickou tangentou

$$w_{i \rightarrow j} = \frac{1}{2} \left[1 - \text{th} \left(\frac{\beta \delta H}{2} \right) \right]; \quad \delta H \equiv H_N(\mathcal{K}_j) - H_N(\mathcal{K}_i). \quad (3.255)$$

Metoda je velmi podobná Metropolisově metodě, z hlediska konvergence dokonce mívá někdy i lepší výsledky, ale za cenu trochu složitějšího předpisu (algoritmu).

Poznámky:

- MC metody zpravidla selhávají v blízkosti fázových přechodů, kdy se neúměrně prodlužují relaxační časy.
- MC výpočet probíhá při konstantní teplotě. Další výpočet můžeme odstartovat s pozměněnou teplotou a postupně tímto způsobem simulovat teplotní průběh veličin.
- Měrná tepla a susceptibilita je výhodnější počítat z fluktuací než z derivací závislostí na teplotě a magnetickém poli získaných ze simulací.
- Závislost na velikosti mříže lze částečně eliminovat periodickými okrajovými podmínkami.



Weissovy domény v Pottsově modelu simulované Metropolisovou metodou. Při simulaci byly použity periodické okrajové podmínky (levá a pravá strana mají společné modré spiny, horní a dolní takéž).

3.11.3 Optimalizace a řízené ochlazování

Typickou úlohou pro Monte Carlo metody je optimalizace nějaké situace. Uvedme příklady optimalizačních problémů:

- *Nalezení základního stavu* (stavu s minimální energií) pro systém s komplikovaným hamiltoniánem, například pro spinové sklo.
- *Nalezení extrému komplikované funkce* s tisíci maximy a minimy. Zejména je třeba, aby numerická metoda neskončila v některém z četných lokálních minim či maxim.
- *Problém obchodníka*. Obchodník má navštívit větší počet měst, známy jsou silniční vzdálenosti mezi jednotlivými městy. Je třeba navrhnout pro obchodníka optimální trajektorii tak, aby vyřizováním záležitostí strávil co nejméně času.
- *Problém rozvrhu*. Je třeba optimálně navrhnout využití učeben, času pedagogů a žáků na nějaké velké škole (nikoli na FEL, zde se přesouvají kartičky v rozvrhu ručně).
- *Návrhy plošného spoje*. Ze znalosti rozměrů součástek, rozmístění vývodů, schématu jejich propojení a různých omezení známých při rozmísťování součástek navrhnout optimální řešení plošného spoje.

Jednou z možných metod řešení těchto úkolů je metoda SA (Simulated Annealing – řízené ochlazování). Ústřední veličinou je zavedení funkce nákladů (tzv. Cost function) C . Do této funkce musí být zahrnuta veškerá problematika optimalizace. Například při hledání základního stavu je optimalizovanou funkcí sám hamiltonián, hledáme nejnižší energetický stav. U problému obchodníka může být optimalizovanou funkcí celkový čas strávený na cestách, atd. K problému jako parametr uměle přiřadíme teplotu a podle například Metropolisovy metody generujeme reprezentativní posloupnost. Úlohu energie převezme optimalizovaná funkce m .

Po mnoha krocích nepatrně snížíme teplotu a opět generujeme reprezentativní posloupnost. Generujeme typické stavy problému při dané teplotě. Postupným snižováním teploty se blížíme ke stavu s nejnižší hodnotou energie (funkce nákladů). Nenulová teplota vnáší do metody náhodný prvek a zajišťuje nenulovou pravděpodobnost uniknout z lokálních minim

a vyvarovat se tak nalezení nesprávného minima či metastabilního stavu. Nenulová teplota vlastně určuje, jakou šanci máme uniknout z „falešných“ lokálních minim u systémů, kde počet těchto minim může jít do tisíců a jejich poloha je nepřehledná.

Základní podmínkou metody je, aby teplota klesala dostatečně pomalu, při simulovaném ochlazování musí mít systém v každém teplotním kroku dostatečný čas pro termalizaci. Jedině tak je možné dosáhnout základního stavu (optimálního řešení). Lze ukázat, že k cíli vždy vede logaritmické ochlazování

$$T_k = \frac{T_0}{\log k} ,$$

pokud byla počáteční teplota dostatečně vysoká. Tento proces ochlazování je ale velmi pomalý a zpravidla se volí rychlejší postupy, které ale nezajišťují nalezení správného řešení.

Výhody SA

- Lze řešit problémy s libovolnými systémy a libovolnou funkcí nákladů.
- Nalezení optimálního řešení je statisticky zaručeno.
- I pro složité problémy je programový algoritmus velmi jednoduchý.

Nevýhody SA

- Ochlazování typu $1/\log k$, které zaručuje statistické nalezení řešení, je velmi pomalé.
- Je-li funkce nákladů jednoduchá, hladká a má jen několik minim, jsou jiné metody výrazně rychlejší.
- Nikdy si nemůžeme být zcela jisti, zda jsme již skutečně našli optimální řešení a je-li možné již výpočet ukončit.

Monte Carlo metody si v přírodních vědách vydobýly mimořádně významnou pozici. Využívají se k simulacím typických konfigurací při dané teplotě, k sledování fázových přechodů a jejich kritických koeficientů, k simulacím povrchových jevů, simulacím lavinovitého růstu (výboje, tvorba krystalů), k simulacím srážek v plazmatu, k simulacím tvorby clusterů a růstu kolonií, k simulaci kondenzačních procesů, k optimalizačním procedurám atd.

DODATKY**Výpočet Gaussova integrálu**

Gaussův integrál lze snadno určit za pomoci jednoduchého triku, při kterém tento integrál převedeme na integrál přes nekonečnou rovinu v polárních souřadnicích. Jednotlivé kroky jsou přímočaré, proto je nebudeme komentovat

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx &= \sqrt{\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx \right) \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha y^2} dy \right)} = \\ &= \sqrt{\left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx \right) \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha y^2} dy \right)} = \sqrt{\iint_{R^2} e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx dy} = \\ &= \sqrt{\iint_{R^2} e^{-\alpha r^2} r dr d\varphi} = \sqrt{2\pi \int_0^\infty e^{-\alpha r^2} r dr} \end{aligned}$$

Poslední integrál snadno vypočteme za pomoci substituce $\xi = \alpha r^2$, výsledek je

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

Výpočet integrálu ve Stefanově-Boltzmannově zákoně

Hledaný integrál nejprve upravíme do tvaru:

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_0^\infty x^3 e^{-x} \left(\frac{1}{1 - e^{-x}} \right) dx$$

Výraz v kulaté závorce lze interpretovat jako součet geometrické řady s kvocientem $q = e^{-x}$, tj.

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx &= \int_0^\infty \left(x^3 e^{-x} \sum_{n=0}^\infty e^{-nx} \right) dx = \int_0^\infty \left(x^3 \sum_{n=0}^\infty e^{-(n+1)x} \right) dx = \\ &= \int_0^\infty \left(x^3 \sum_{n=1}^\infty e^{-nx} \right) dx = \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty x^3 e^{-nx} dx. \end{aligned}$$

Poslední integrál je snadno řešitelný. Třikrát po sobě provedeme integraci per partes, čímž budeme postupně snižovat mocninu x a nakonec provedeme jednoduchou integraci exponenciály. Výsledek je

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \sum_{n=1}^\infty \frac{6}{n^4}. \quad (\text{D.2})$$

Zbývá určit součet Riemannovy řady na pravé straně rovnosti. Nejprve určíme součet jednodušší řady s druhými mocninami, teprve poté řady se čtvrtými mocninami. Nalezneme tedy postupně součty

$$S_2 = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^2}; \quad S_4 = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4}. \quad (\text{D.3})$$

Oba součty snadno určíme z Fourierových řad funkcí x^2 a x^4 na intervalu $<-\pi, +\pi>$:

$$x^2 = \frac{\pi^2}{3} + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{4}{n^2} \cos(nx); \quad (\text{D.4})$$

$$x^4 = \frac{\pi^4}{5} + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{8\pi^2}{n^2} - \frac{48}{n^4} \right) \cos(nx).$$

Po dosazení za $x = \pi$ dostaneme z prvního rozvoje hodnotu S_2 a z druhého hodnotu S_4 (při výpočtu budeme potřebovat hodnotu S_2):

$$S_2 = \frac{\pi^2}{6}; \quad S_4 = \frac{\pi^4}{90}. \quad (\text{D.5})$$

Pro hledaný integrál tedy platí:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{n^4} = 6S_4 = 6 \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}.$$

Výsledkem integrace je

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}. \quad (\text{D.6})$$