4. Harmonický oscilátor v termodynamické rovnováze

Vzhledem k širokému okruhu možných aplikací je účelné doplnit předcházející výsledky o základní závěry statistické mechaniky. Zatím jsme jen našli možné stavy a jim odpovídající energie harmonického oscilátoru; v kterém z těchto stavů oscilátor bude, záleží na podmínkách v nichž se nachází. Velice častý je případ oscilátoru v termodynamické rovnováze při teplotě T, kterého si nyní všimneme blíže.

Vyjdeme ze základního výsledku statistické mechaniky: jestliže soustava, která je v termodynamické rovnováze s termostatem při teplotě T, se může nacházet v jednom z M možných stavů [1], potom pravděpodobnost, že je v n-tém stavu s energií E_n je [16,17]

$$\boxed{p_n = \frac{1}{Z}\exp(-E_n/\kappa T)} \qquad (64a)$$

kde

$$\boxed{Z = \sum_{i=1}^{M} \exp(-E_i/\kappa T)} \qquad (64b)$$

je tzv. stavová suma; v (64) je κ Boltzmannova konstanta a T absolutní teplota (vyjádřená v K).

Vypočtěme pomocí (64) střední hodnotu energie oscilátoru v rovnovážném stavu při teplotě T. Protože $E_n = n\hbar\omega$ [2], platí ($x = -\hbar\omega/\kappa T$)

$$\langle E\rangle_T = \sum_{n=0}^{\infty} p_n E_n = \sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega\exp(-n\hbar\omega/\kappa T) \Big/ \sum_{n=0}^{\infty}\exp(-n\hbar\omega/\kappa T) =$$

$$= \hbar\omega\frac{d}{dx}\left(\ln\sum_{n=0}^{\infty} e^{nx}\right) = \hbar\omega\frac{d}{dx}\ln\frac{1}{1-e^{x}} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\kappa T}-1}$$

takže

$$\boxed{\langle E\rangle_T = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/\kappa T)-1}} \qquad (65)$$

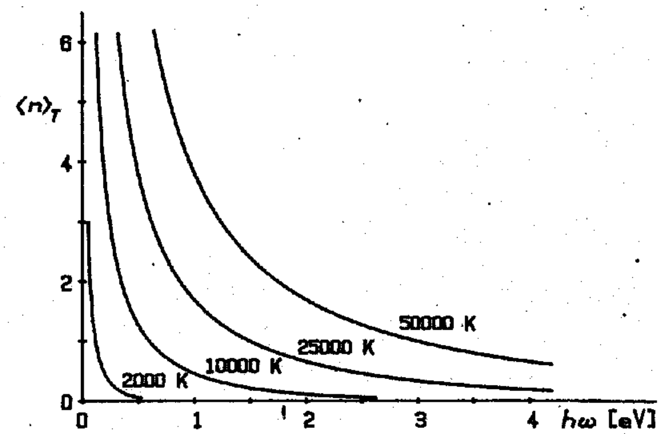
Aby střední hodnota energie ekvivalentního ideálního plynu (který obsahuje částice s energií $\hbar\omega$; viz předch. odst.) byla stejná, musí být střední hodnota počtu částic (bosonů) při teplotě T rovna

$$\boxed{\langle n\rangle_T = \left[\exp(\hbar\omega/\kappa T) - 1\right]^{-1}} \qquad (66)$$

---

1) Nevylučuje se $M\to\infty$, tj. nekonečný počet možných stavů.

2) Jestliže odečítáme energii od 0 a nikoliv od $E_0 = \hbar\omega/2$, musíme k výsledku přičítat ještě $\hbar\omega/2$.



Obr. 6
Boseho-Einsteinova rozdělovací funkce (66) pro 4 různá T

Formule (66) není nic jiného než speciální tvar (pro chemický potenciál $\mu = 0$) známého Boseho-Einsteinova rozdělení [16]. Je pochopitelně též shodná s výrazem (I.5) pro střední hodnotu počtu fotonů s energií $\hbar\omega$ v dutině černého tělesa při teplotě T.

Statistickou střední hodnotu, zavedenou v (65),(66), nesmíme zaměňovat s jednoduchou kvantověmechanickou střední hodnotou zavedenou v IV.3.2; abychom je odlišili, užili jsme zde značení $\langle\ \rangle_T$. Rozdíl vysvitne i z následujícího. Výpočet střední hodnoty energie (65) je speciálním případem použití obecné formule pro výpočet střední hodnoty nějaké veličiny y :

$$\langle y \rangle_T = \sum_{n=1}^{M} p_n y_n = \frac{1}{Z} \sum_{n=1}^{M} y_n \exp(-E_n/\kappa T) \qquad (67)$$

kde y_n je hodnota veličiny y ve stavu s energií E_n.
Speciálně, je-li $|i\rangle$ stav kvantové soustavy s energií E_i a $\mathcal{A}$ je kvantověmechanický operátor reprezentující nějakou měřitelnou veličinu A, je střední hodnota A

$$\boxed{\langle A \rangle_T = Z^{-1} \sum_{i} \langle i | \mathcal{A} | i \rangle \exp(-E_i/\kappa T)} \qquad (68)$$