

Statistická mechanika

Prof. RNDr. Václav Janiš, DrSc.

14. ledna 2008

Obsah

1	Základy statistické mechaniky	4
1.1	Matematická statistika a teorie pravděpodobnosti	4
1.1.1	Permutace, kombinace, pravděpodobnost	4
1.2	Stochastická proměnná (náhodná proměnná)	6
1.2.1	Binomické rozdělení	8
1.3	Zákon velkých čísel a centrální limitní věta	8
2	Pojmy a formalismus statistické mechaniky	11
2.1	Fázový prostor, mikroskopické a makroskopické stavy	11
2.2	Statistický popis, fázová kapalina, Liouvilleův teorém	12
2.3	Rovnovážné stavy a nástin ergodické teorie	14
3	Klasická statistická mechanika	16
3.1	Postulát klasické mechaniky a mikrokanonický soubor	16
3.2	Vztah statistické mechaniky a termodynamiky	19
3.2.1	Konstrukce termodynamických funkcí ze statistické mechaniky	20
3.3	Ideální klasický plyn, Gibbsův paradox	20
3.4	Ekvipartiční a viriálový teorém	23
3.5	Kanonický a velký kanonický soubor	26
3.6	Vztahy mezi termodynamickými potenciály	28
3.7	Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení a zředěný reálný plyn	31
4	Kvantová statistická mechanika	37
4.1	Postulát kvantové statistické mechaniky a matice hustoty	37
4.2	Kvantové statistické soubory a třetí věta termodynamiky	38
4.3	Kvantové ideální plyny, Bose-Einsteinovo a Fermi-Diracovo rozdělení	40
5	Teorie fluktuací a vlastnosti statistických sum	45
5.1	Gibbsova metoda výpočtu kvadratických fluktuací	45
5.1.1	99a-99f..	47
5.2	Darwinova - Fowlerova metoda	47
5.3	Klasická limita partiční funkce	51
6	Boseho-Einsteinův plyn	54
6.1	Chemický potenciál a Boseho-Einsteinova kondenzace	54
6.2	Fonony v pevné látce	58
6.3	Fotonový plyn a záření černého tělesa	61

7 Fermiho-Diracův plyn	63
7.1 Stavová rovnice ideálního plynu	63
7.2 Teorie elektronů v kovech a Sommerfeldův rozvoj	65
7.3 Spin a magnetismus	68
7.4 Relativistický Fermiho plyn, bílí trpaslíci	70

Úvod

Statistická fyzika se zabývá studiem mnohačasticových, makroskopických stavů, na rozdíl od termodynamiky je statistická fyzika mikroskopickou, modelovou teorií pohybu hmoty související s teplem. Základní metodou statistické fyziky je vytvoření přijatelného dynamického modelu makroskopického stavu ($\sim 10^{23}$ částic) s patřičným "apriorním" rozdělením pravděpodobností mikroskopických stavů. Pokud popisujeme izolované, dynamické systémy v rovnováze, potom cílem statistické fyziky je odvodit *všechny rovnovážné vlastnosti makroskopického systému ze zákonů atomární či molekulární dynamiky*. Nyní záleží, zdali pracujeme v rámci klasické, či kvantové mechaniky, mluvíme o klasické nebo kvantové statistické fyzice (mechanice). Jelikož statistická mechanika popisuje dynamické systémy, stejně jako termodynamika, pomocí makroskopických veličin, kterým nezáleží na konkrétní mikroskopické realizaci, jsou základem metody statistické mechaniky dynamické zákony mechaniky (klasické, kvantové) a teorie pravděpodobnosti a matematické statistiky.

Krátký historický přehled chápání a popisu tepelných dějů

Efekty spojené s teplotou a teplem byly známy mnohem dříve, než se vytvořila moderní vědecká metoda založená na experimentu a jeho zobecnění. Dlouhou dobu však trvalo, než se pochopily fundamentální pojmy spojené s projevy tepla a tepelných jevů.

V první fázi fenomenologické teorie tepla nebyl činěn rozdíl mezi *teplotou a mírou tepla*. Jediné, co bylo zřejmé, byla existence různých teplot a s ní spojených stavů těles. Proto první vědecké pokusy v teorii tepla byly zaměřeny na konstrukci teplooměru, tj. přístroje na měření teploty. Prvními průkopníky byli G. Galilei, E. Torricelli a O. von Guericke v 17. století. Teprve Joseph Black v roce 1760 zavedl *kalorii* jako míru tepelného množství a odlišil tak teplo od teploty.

Dalším krokem k pochopení teplotních jevů bylo pozorování S. Carnota v roce 1824, že teplo přechází pouze z teplejšího na studenější tělesa. Tento fakt se stal základem pozdější 2. věty termodynamické zformulované R. E. Clausiusem a W. Thompsonem v letech 1850 a 1854. Rovněž významným krokem k pochopení tepelných dějů bylo zjištění R. Mayera o *ekvivalenci tepla a mechanické energie* z roku 1842. Toto vedlo na zobecnění zákona zachování energie (1. věta termodynamická) formulované R. Mayerem a J. P. Joulem v roce 1843. Clausius dále rozvinul teorii tepla o pojem *tepelné entropie* v roce 1865.

Třebaže ekvivalence tepla a mechanické energie dává tušit mechanický původ, samotná fenomenologická termodynamika není schopna nalézt vztah mezi zákony mechaniky (Newton) a zákony tepelných jevů. První pokusy vysvětlit tepelné jevy z mechanických procesů sahají zpět k Newtonovi a Boylovi. Oba se snaží vysvětlit teplo jako chaotický pohyb mikroskopických částic. Jejich snahy však zůstaly pouze na kvalitativní

údobí	termodynamika	mechanika + statistika
17. st.	G. Galilei, E. Torricelli teploměr - lineární míra tepla	I. Newton, R. Boyle korpuskulární teorie plynů
18. st.	G. Fahrenheit, A. Celsius teplota jako škála mezi 2 fixními body	D. Bernoulli první kinetická teorie plynů
	J. Black kalorie jako míra tep. kapacity	J. Dalton, A. Avogadro atomistická teorie
19. st.	S. Carnot účinnost tepelných strojů závisí pouze na rozdílu teplot	J. C. Maxwell statistické rozdělení rychlostí v plynu a tlak plynu
	J.R. Mayer, J. Joule, H. Helmholtz teplo ekvivalentní mechanické energii (1. věta termodynamiky)	L. Boltzmann kinetická teorie plynů statistická entropie, rozdělení energií
	R. E. Clausius entropie (2. věta termodynamiky)	
20. st.	W. Nerst nedosažitelnost absolutní nuly (3. věta termodynamiky)	J. W. Gibbs teorie fluktuací, statistické soubory
		M. Planck kvantová statistika

Tabulka 1: Krátký historický přehled

úrovni. První kvantitativní kinetickou teorii plynů se pokusil vytvořit D. Bernoulli při vysvětlení Boylova zákona rozpínání plynů v roce 1738. Skutečná kinetická teorie plynů se však mohla začít rozvíjet až po vzniku atomistické teorie J. Daltona a A. Avogadra z konce 18. a začátku 19. století.

Skutečná kinetická teorie plynů se začala prosazovat teprve až v druhé polovině 19. století. J. C. Maxwell v roce 1860 odvodil rozdělení rychlostí atomů v plynu s danou teplotou. L. E. Boltzmann toto rozdělení zobecnil v roce 1868 na rozdělení energií. Vrcholem tohoto ranného období kinetické teorie bylo odvození kinetické rovnice Boltzmannem a hlavně pak zavedení *pravděpodobnostní entropie* v roce 1877. Poprvé tak byl ukázán vztah mezi Newtonovými dynamickými zákony, fázovým prostorem a teplotním rozdělením energií. Boltzmannova formulace znamená konec fenomenologické termodynamiky a začátek statistické mechaniky jako ucelené teorie pravděpodobnostního charakteru vyjádřené zákonem stejných pravděpodobností mikroskopických stavů v daném makroskopickém stavu. Fundamentální objekty - mikroskopické stavy se však plně řídí Newtonovskými dynamickými zákony. Tzv. teorie tepla nepřináší žádnou novou dynamiku do systému částic.

Alternativní formulace k Boltzmannově atomistické teorii byla teorie statistických souborů J. W. Gibbse z roku 1902. Tato teorie plně skloubila teorii termodynamických potenciálů s mikroskopickou statistickou sumou L. Boltzmannova. Roli moderní statistické mechaniky (fyziky) se vztahem k ostatním mechanickým a polním teoriím lze schematicky zobrazit do diagramu s parametry ... (vložit diagram)

Kapitola 1

Základy statistické mechaniky

1.1 Matematická statistika a teorie pravděpodobnosti

Jestliže popisujeme systém, který se skládá z velkého počtu elementárních objektů, potom je zapotřebí tyto objekty nějakým způsobem započítávat a klasifikovat. Jelikož, jak uvidíme později, makroskopické veličiny nezávisí na konkrétní realizaci mikrostavu, tj. okamžitých poloh a rychlostí jednotlivých částic, je nutné zavést pojmy jako jsou pravděpodobnost, permutace, kombinace, stochastická proměnná atd. Těmito elementárními jevy se budeme zabývat v této kapitole.

1.1.1 Permutace, kombinace, pravděpodobnost

Jestliže popisujeme systém s velkým počtem objektů, tak je mnohdy potřeba z tohoto systému vybrat podsystém s určitými vlastnostmi, které splňuje jen část z celkového počtu objektů. K tomuto účelu je dobré zavést kombinatorické pojmy jako jsou *permutace* a *kombinace*.

Permutace je libovolný, uspořádaný výběr objektů.

Kombinace je libovolný výběr objektů bez zohlednění uspořádání.

Tzv. permutace a kombinace jsou specifická omezení výběru z dané množiny prvků. Co nás bude zajímat je *počet možných výběrů* nebo počet realizací určitého typu výběru.

Příklad 1.1.1. Počet permutací N prvků

$$P_N = N(N - 1) \dots 2 = N!.$$

Příklad 1.1.2. Počet různých permutací n prvků vybraných z množiny o N elementech

$$P_n^N = N(N - 1) \dots (N - n + 1) = \frac{N!}{(N - n)!}.$$

Příklad 1.1.3. Počet různých kombinací n prvků vybraných z množiny o N elementech

$$C_n^N = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N - n)!}.$$

Třebaže pojmy permutace a kombinace jsou jednoznačně definovány, nemusí být v praxi mnohdy zcela jasné, zda-li se jedná o kombinatorický či permutační výběr.

Ve fyzice, a nejen tam, nás zajímá spíše než celkový počet možných realizací, poměr mezi možnými a všemi realizacemi, tj. dostáváme se k pojmu *kombinatorické pravděpodobnosti* (existuje ještě také množinová, čili axiomatická pravděpodobnost). Mnohdy také mluvíme o *poměrné četnosti výskytu* daného jevu. Např. házíme-li kostkou, pravděpodobnost, že padne některé číslo (poměrná četnost jednotlivých čísel) je $1/6$.

Pravděpodobnost je číslo vyjadřující poměr mezi počtem realizací určitého jevu a celkovým počtem možných realizací.

To znamená, že pravděpodobnost lze chápat jako nezápornou funkci $P(A)$ na jevovém poli \mathcal{A} ($\ni A$), splňující následující vlastnosti:

1. $\mathcal{A} \ni A \longrightarrow P(A) \in [0, 1]$
2. Pravděpodobnost jistého jevu se rovná jedné a pravděpodobnost prázdného jevu se rovná nule.

$$P(I) = 1 \quad \wedge \quad P(0) = 0.$$

3. Jestliže se dva jevy vylučují, tzn. jeden jev nemůže nastat současně s druhým, pak je pravděpodobnost výskytu jednoho nebo druhého jevu rovna součtu pravděpodobností jednotlivých jevů.

$$AB = 0 \Rightarrow P(A + B) = P(A) + P(B).$$

4. Jestliže se zajímáme o poměrnou četnost jevu A při současné realizaci jevu B $P(AB)$, potom mluvíme o podmíněné pravděpodobnosti jevu A jevem B a platí pro ni

$$P(A|B) = \frac{P(AB)}{P(B)}.$$

5. Jestliže jevy A, B jsou *nezávislé*, pak platí

$$P(AB) = P(A)P(B).$$

Mnohdy je užitečné použít množinovou charakterizaci jevů, tzn. *sjednocení jevů*: $A + B \iff A \cup B$ a *průnik jevů*: $AB \iff A \cap B$.

Často se tedy píše $P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B)$ a $P(A|B) = \frac{P(A \cap B)}{P(B)}$.

Tyto pravděpodobnostní pojmy budeme ilustrovat na několika příkladech.

Příklad 1.1.4. Dokažte, že $P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B)$.

Můžeme psát $A \cup B = A \cup (\bar{A} \cap B)$, přičemž $\bar{A} = I \setminus A$ je doplněk množiny A (jevu A). Tedy $A \cap \bar{A}B = 0$ a $P(A \cup B) = P(A) + P(\bar{A}B)$. Současně $P(B) = P(A \cap B) + P(\bar{A} \cap B)$. Vzájemným odečtením dostaneme $P(A \cup B) - P(B) = P(A) - P(A \cap B)$.

Příklad 1.1.5. Máme n koulí, které máme rozdělit do N krabic. Je třeba najít pravděpodobnost, že v jedné libovolné krabici bude k koulí za předpokladu, že

- koule jsou neekvivalentní (Maxwell-Boltzmann),
- koule jsou ekvivalentní (Bose-Einstein),
- koule jsou ekvivalentní, ale v jedné krabici smí být maximálně jedna koule (Fermi-Dirac).

Nejdříve spočítáme počet všech realizací rozdělení n koulí do N krabic:

a) Pro každou kouli máme N možností, tj. $Z_{MB} = N^n$.

b) Jelikož jsou koule nerozlišitelné, potom počet možných rozmístění získáme tak, že mezi n koulí vkládáme $N - 1$ dělítek. Přičemž do první krabice dáme všechny koule, které jsou před prvním dělítkem, atd. Celkem tedy máme $Z_B = \binom{n+N-1}{n}$.

c) Jestliže $n > N$, potom $Z_{FD} = 0$, jestliže $n < N$, tak počet realizací je dán počtem možných výběrů n krabic (obsazených) z celkového počtu N , tj. $Z_{FD} = \binom{N}{n}$.

V dalším kroku je potřeba najít pravděpodobnost, že ve vybrané krabici je k koulí.

a) Máme $\binom{n}{k}$ možností vybrat k koulí z n . Zbylých $n - k$ koulí je potřeba rozdělit do $N - 1$ krabic.

$$P_{MB}(k; n, N) = \binom{n}{k} (N - 1)^{n-k} \frac{1}{N^n} = \binom{n}{k} \left(\frac{1}{N}\right)^k \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{n-k}$$

b) Jelikož koule jsou ekvivalentní, tak stačí uvažovat pouze počet možností, kterými lze rozdělit $n - k$ koulí do $N - 1$ krabic. Tj.

$$P_{BE}(k; n, N) = \frac{\binom{n-k+N-2}{n-k}}{\binom{n+N-1}{n}}$$

c) V krabici může být maximálně jedna koule ($k \leq 1$) a $n \leq N$. Potom analogicky k předchozímu případu získáme

$$P_{FD}(1; n, N) = \frac{\binom{N-1}{n-1}}{\binom{N-1}{n}} = \frac{n}{N}$$

1.2 Stochastická proměnná (náhodná proměnná)

V předchozím příkladě jsm viděli elementární aplikaci fyzikálních rozdělení (distribučních funkcí). Abychom pochopili lépe význam distribučních funkcí, je třeba zavést pojem stochastické (náhodné) proměnné.

Náhodná proměnná je zobrazení z jevové množiny \mathcal{A} do reálných čísel

$$X : \mathcal{A} \ni A \longrightarrow R_1, X = \{x_1, x_2, \dots\},$$

přičemž inverzní zobrazení přiřazuje každému intervalu nějaký jev z \mathcal{A} .

Náhodné proměnné mohou být buďto diskrétní, kdy hodnoty náhodné proměnné X jsou diskrétní čísla x_1, x_2, \dots nebo spojitý interval.

Distribuční funkce Nezáporná funkce f definovaná na hodnotách náhodných proměnných s vlastností úplnosti:

$$\sum_i f(x_i) = 1 \text{ případně } \int dx f(x) = 1 \quad (1.1)$$

se nazývá pravděpodobnostní distribuční funkce.

Momenty distribučních funkcí V dalším bude výhodné definovat momenty distribuční funkce, neboť většinou ty jsme schopni určit, na rozdíl od distribuční funkce jako takové.

$$\langle X^n \rangle = \sum_i x_i^n f(x_i) \text{ případně } \langle X^n \rangle = \int x^n f(x) dx \quad (1.2)$$

Přičemž velkými písmeny označujeme náhodné proměnné, malými její hodnoty.

Znalost všech momentů náhodné proměnné dává úplnou informaci o náhodném procesu nebo distribuční funkci.

Variance (rozptyl) náhodné proměnné je

$$\sigma(X) = [\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2]^{1/2} \quad (1.3)$$

Charakteristická funkce může být vhodnější pro popis problému než distribuční funkce. Jedná se o Fourierův obraz distribuční funkce.

$$\Phi(k) = \langle e^{ikx} \rangle = \int d\mu(x) e^{ikx} f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle, \quad (1.4)$$

kde míra $\mu(x)$ je buďto bodová pro diskrétní náhodné proměnné nebo Lebesguova pro spojitě.

Kumulantní rozvoj

$$\Phi(k) = e^{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} C_n(x)},$$

kde $C_n(x)$ je n -tý kumulant charakteristické funkce.

$$C_1(x) = \langle x \rangle, C_2(x) = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2.$$

Jestliže máme dvě náhodné proměnné X, Y , potom lze X x Y opět chápat jako náhodnou proměnnou, přičemž společná distribuční funkce bude $f(x, y)$. Můžeme definovat několik veličin

Kovariance

$$\text{cov}(X, Y) = \int d\mu(X) d\mu(Y) f(x, y) (X - \langle X \rangle) (Y - \langle Y \rangle) = \langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle, \quad (1.5)$$

přičemž $f_x(x) = \int d\mu(y) f(x, y)$ a $f_y(y) = \int d\mu(x) f(x, y)$.

Korelace je dalším významným pojmem, definovaný následovně

$$\text{cor}(X, Y) = \frac{\text{cov}(X, Y)}{\sigma(x)\sigma(y)} = \frac{\langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle}{[(\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2)(\langle Y^2 \rangle - \langle Y \rangle^2)]^{1/2}} \quad (1.6)$$

Korelace tedy určuje míru závislosti mezi veličinami X a Y , přičemž $\text{cor}(X, X) = 1$ a naopak, jestliže $\text{cor}(X, Y) = 1 \Rightarrow X = Y$.

1.2.1 Binomické rozdělení

Představme si, že máme sérii N statisticky nezávislých pokusů s dvěma možnými výsledky. Těm přiřadíme náhodnou proměnnou X s hodnotami ± 1 . Přičemž necht pravděpodobnost, že při jednom získáme výsledek 1 je p a výsledek -1 získáme s pravděpodobností $q = 1 - p$. Zajímá nás nyní pravděpodobnost, že z N pokusů získáme právě n výsledků $+1$. Jelikož s jedná o nezávislé pravděpodobnosti, potom hledané číslo je

$$P_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}. \quad (1.7)$$

Celková pravděpodobnost výsledku N pokusů musí být 1, tedy

$$\sum_{n=0}^N P_N(n) = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1$$

Snadno určíme momenty binomického rozdělení:

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n P_N(n) = \sum_{n=0}^N \frac{N!n}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = p \frac{d}{dp} \left[\sum_{n=0}^N P_N(n) \right] = p \frac{d}{dp} (p+q)^N = Np$$

$$\langle n^2 \rangle = \sum_{n=0}^N n^2 P_N(n) = \left(p \frac{d}{dp} \right)^2 \left[\sum_{n=0}^N P_N(n) \right] = (Np)^2 + Npq$$

Rozptyl tedy je

$$\sigma_N^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = Npq.$$

1.3 Zákon velkých čísel a centrální limitní věta

Ve statistické fyzice se zajímáme o systémy s velkým počtem částic, a tedy s velkým počtem možných stavů (jevů). Proto nás zajímají v první řadě pravděpodobnost distribuční funkce v limitě velkých počtů pokusů $N \rightarrow \infty$. V této limitě budeme využívat dvou teorémů.

Věta 1.3.1 (Zákon velkých čísel (Bernoulli)). Jestliže pravděpodobnost výskytu daného jevu A je $P(A) = p$, $0 < p < 1$ a $h_A(N)$ je poměrná četnost jevu A v posloupnosti N nezávislých pokusů. Potom

$$\lim_{N \rightarrow \infty} h_A(N) = p. \quad (1.8)$$

Důkaz. Platí

$$P(|h_A(N) - p| < \epsilon) = \sum_{k: |k-Np| < N\epsilon} \binom{N}{k} p^k q^{N-k},$$

neboť se jedná o nezávislé pokusy. Jelikož z binomického rozdělení víme, že

$$\sum_{k=0}^N (k - Np)^2 \binom{N}{k} p^k q^{N-k} = Npq$$

potom

$$Npq \geq \sum_{|k-Np| \geq \epsilon N} \binom{N}{k} p^k q^{N-k} (k - Np)^2 \geq \epsilon^2 N^2 \sum_{|k-Np| \geq \epsilon N} \binom{N}{k} p^k q^{N-k}$$

$$\sum_{|k-Np| \leq \epsilon N} \binom{N}{k} p^k q^{N-k} = 1 - \sum_{|k-Np| \leq \epsilon N} \binom{N}{k} p^k q^{N-k} \geq 1 - \frac{pq}{\epsilon^2 N}$$

V limitě $N \rightarrow \infty$ tedy $P(|h_A(N) - p| < \epsilon) \rightarrow 1$, tudíž $h_A(N) \rightarrow p$. \square

Věta 1.3.2 (Centrální limitní věta). Jestliže náhodná proměnná X je charakterizována distribuční funkcí $f(x)$, potom nová náhodná proměnná $Y_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i - \langle x \rangle$ (x_i mají stejnou distribuční funkci, N je počet realizací proměnné Y) je v limitě $N \rightarrow \infty$ charakterizována gaussovskou distribuční funkcí

$$f(y_N) = \sqrt{\frac{N}{2\pi\sigma^2}} e^{-Ny_N^2/2\sigma^2}, \quad (1.9)$$

kde $\langle X \rangle = \int d\mu(x) x f(x)$ a $\langle \sigma^2 \rangle = \int d\mu(x) x^2 f(x) - [\int d\mu(x) x f(x)]^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$.

Důkaz. Charakteristická funkce náhodné proměnné y_N je

$$\begin{aligned} \Phi_{Y_N} &= \int d\mu(x_1) \dots d\mu(x_N) f(x_1) \dots f(x_N) e^{\frac{i}{N} k \sum_{i=1}^N (x_i - \langle x \rangle)} = \left[\phi_X \left(\frac{k}{N} \right) \right]^N = \\ &= \left[1 - \frac{k^2}{2N^2} (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2) \right]^N = e^{-\frac{k\sigma^2}{2N}}. \end{aligned}$$

zpětnou Fourierovou transformací získáme výsledek. \square

Příklad 1.3.1 (Přiblížení binomického rozdělení gaussovým). Použijeme Stirlingovu formuli, která pro $n \rightarrow \infty$ aproximuje faktoriál

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e} \right)^n \quad (1.10)$$

Tato formule nám umožní převést kombinatorická čísla na analytické funkce. Použijeme tedy Stirlingovu formuli ve vztahu pro binomické rozdělení a dostaneme

$$P_N(n) = \frac{1}{\sqrt{1\pi N}} \left(\frac{n}{N} \right)^{-n-1/2} \left(\frac{N-n}{N} \right)^{n-N-1/2} p^n (1-p)^{N-n}$$

což přepíšeme do exponenciálního tvaru

$$P_N(n) = \frac{1}{\sqrt{1\pi N}} e^{-(n+1/2) \ln \frac{n}{N} - (N-n+1/2) \ln(1-\frac{n}{N}) + n \ln p + (N-n) \ln(1-p)}. \quad (1.11)$$

Nyní rozvineme tento vztah kolem střední hodnoty $\langle n \rangle = Np$. Potom

$$P_N(n) = P_N(\langle n \rangle) e^{\frac{1}{2} B_2 \epsilon^2 + \frac{1}{6} B_3 \epsilon^3 + \dots},$$

kde $\epsilon = n - \langle n \rangle$ a $B_k = \left[\frac{d^k \ln \sqrt{2\pi N} P_N(n)}{dn^k} \right]_{n=\langle n \rangle}$.

Snadno se přesvědčíme, že platí

$$B_2 = -\frac{1}{Npq}, \quad B_3 = \frac{1}{N^2 p^2 q^2} (q^2 - p^2).$$

Pak v případě $Npq \gg 1$ (limita velkých čísel)

$$P_N(n) \sim \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \frac{(n-\langle n \rangle)^2}{\sigma_N^2}}, \quad (1.12)$$

kde $\sigma_N = \sqrt{Npq} \gg 1$. Tzn. pro velká N můžeme binomické rozdělení velice dobře přiblížit normálním (gaussovským) rozdělením. Přičemž N , kde normální rozdělení dobře aproximuje binomické, má hodnotu $N \sim 10$.

Gaussovské rozdělení je limitou rozdělení při velkém počtu realizací, pokud p je konečné a tedy $Np \rightarrow \infty$. Pokud platí $n \rightarrow \infty$, $p \rightarrow 0$ a zároveň $Np = a$, pak je výsledkem pro $n \ll N$ je Poissonovo rozdělení

$$P_N(n) = \frac{a^n}{n!} e^{-a}. \quad (1.13)$$

Kapitola 2

Základní teoretické pojmy a formalismus statistické mechaniky

Základní reprezentační prostor pro klasickou a kvantovou mechaniku je různý. V této kapitole zopakujeme základní pojmy klasické, hamiltonovské mechaniky a statistického popisu souboru mnoha částic.

2.1 Fázový prostor, mikroskopické a makroskopické stavy

Statistická mechanika (fyzika) se zabývá popisem souboru N hmotných částic, jejichž dynamika se řídí zákony buďto klasické nebo kvantové mechaniky. I když kvantová mechanika je obecnější než mechanika klasická, přesto z pedagogických důvodů nejdříve rozebereme statistický popis klasických částic.

N klasických částic je popsáno $3N$ souřadnicemi (x_1, y_1, z_1, \dots) a $3N$ hybnostmi $(p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}, \dots)$. Tzn. že stavu N částic odpovídá bod v $6N$ -rozměrném fázovém prostoru. Obecně tento bod označíme $X = (q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) \in \mathbb{R}^{6N}$. Pohybové rovnice pro tento bod jsou Hamiltonovy rovnice

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \quad k = 1, 2, \dots, 3N \quad (2.1)$$

Jelikož Hamiltonovy rovnice jsou diferenciálními rovnicemi 1. řádu, potom pohyb hmotného bodu X v čase t je plně určen počáteční hodnotou X^0 v čase $t = 0$. Fázový prostor je tedy geometrickým prostorem transformujícím vývoj N -částicového systému do geometrické trajektorie. Ve statistické fyzice se budeme zabývat pouze hamiltoniány, které vedou na jednoznačné trajektorie (vyloučeny tedy jsou tzv. bifurkace dynamických trajektorií).

Nejjednodušším příkladem fázového prostoru je fázová rovina (qp). Typickými trajektoriemi zde jsou harmonický oscilátor popsaný elipsami případně pohyb částice v potenciálové jámě (pravoúhelník).

Bodem v $6N$ -rozměrném fázovém prostoru budeme nazývat *mikroskopickým stavem*. Tento stav je jednoznačně určen $6N$ souřadnicemi ve fázovém prostoru. V praxi je však nemožné určit všech $6N$ parametrů jednoznačně definující evoluci N -částicového systému. Jelikož jsme schopni experimentálně určit pouze některé charakteristiky systému (globální integrály pohybu jako je např. energie), potom nemáme dostatečný počet proměnných, pomocí kterých bychom rozlišili jednotlivé mikroskopické stavy. Proto ne

jednotlivé mikroskopické stavy jsou pro nás důležité, ale spíše soubory mikroskopických stavů, které vyhovují určitým makroskopickým podmínkám (např. mají stejnou energii, atd.) a které nazýváme *makroskopické stavy*. Úkolem fyzikální teorie je ze zadaných experimentálních faktů zkonstruovat dynamické rovnice pro fundamentální objekty daného problému. Fundamentálními objekty jsou takové veličiny, které se dají dostupnými (experimentálními) prostředky rozlišit.

Jelikož v systémech s mnoha částicemi jsme schopni rozlišovat pouze makroskopické veličiny, jsou fundamentální objekty statistické mechaniky makroskopické stavy.

2.2 Statistický popis, fázová kapalina, Liouvilleův teorém

Mechanika, kde elementárními objekty jsou makroskopické stavy, se stává statistickou teorií, statistickou mechanikou. Makroskopickými stavy totiž do mechaniky vstupuje teorie pravděpodobnosti, neboť všechny mikroskopické stavy, které odpovídají jedinému makroskopickému stavu, jsou z hlediska statistické mechaniky ekvivalentní, a tedy nerozlišitelné. Tzn. statistický popis má v mechanice za cíl popsat vývoj neúplně určeného mechanického systému.

Předpokládejme nyní, že makroskopický stav je popsán souborem makroskopických veličin, funkcí na $6N$ -rozměrném prostoru $F_1(x), \dots, F_n(x)$, přičemž $n \ll N$. Potom makroskopickým stavem $\Phi = (f_1, \dots, f_n)$ je část *fázového objemu* Γ_Φ daná vzorem bodu $\Phi \in R^n$, tj.

$$\Gamma_\Phi = \{F_1^{-1}(f_1) \cap F_2^{-1}(f_2) \dots F_n^{-1}(f_n)\} \quad (2.2)$$

Tzn. makroskopický stav neurčuje mikroskopické souřadnice ve fázovém prostoru jednoznačně. Souřadnice ve fázovém prostoru X jsou náhodné veličiny a musíme přejít na statistický popis.

Od každé fyzikální teorie očekáváme, že je schopna determinovat vývoj elementárních objektů. Tak i statistická mechanika, jakožto fyzikální teorie, musí nalézt dynamickou rovnici pro makroskopické stavy nebo funkci na makroskopických stavech. Touto rovnicí je *Liouvilleova rovnice*, která je dynamickou rovnicí pro *fázovou kapalinu*. Jak jsme viděli, tak makroskopické veličiny jsou náhodnými proměnnými. Jevy jsou jednotlivé mikroskopické stavy, body fázového prostoru. Makroskopickému stavu odpovídá část (souvislá nebo nesouvislá) fázového objemu. Proto zavedeme *distribuční, rozdělovací funkci* (z teorie pravděpodobnosti) neboli fázovou hustotu pravděpodobnosti rozložení mikroskopických stavů odpovídajících danému makrostavu Φ . Označíme tuto hustotu $w(x, t)$. Liouvilleova rovnice je dynamickou rovnicí popisující časový vývoj funkce $w(x, t)$. Funkce $w(x, t)$ popisuje geometricky časový vývoj fázové kapaliny s hustotou $w(x, t)$. Ukážeme, že v důsledku Hamiltonových rovnic je fázová kapalina *nestlačitelná*. Vzhledem k makroskopickým stavům vyjadřuje $w(x, t)$ pravděpodobnost, že mikroskopický stav X v čase t realizuje makroskopický stav Φ .

Liouvilleova rovnice je přímým důsledkem Hamiltonových rovnic 2.1. Platí

$$\frac{dw(x, t)}{dt} = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial w}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial w}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right] + \frac{\partial w}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial w}{\partial q_i} \frac{dH}{dp_i} - \frac{\partial w}{\partial p_i} \frac{dH}{dq_i} \right] + \frac{\partial w}{\partial t} = \{w, H\} + \frac{\partial w}{\partial t}, \quad (2.3)$$

kde $\{ \}$ označuje Poissonovy závorky. V dalším kroku využijeme nestlačitelnosti fázové kapaliny. Tj.

$$\frac{d}{dt}|\Gamma(t)| = \frac{d}{dt} \int_{\Gamma_0} \frac{\partial X^t}{\partial X^0} dX^0 = 0, \quad (2.4)$$

kde $\frac{\partial X^t}{\partial X^0} = \det\left(\frac{\partial X_i^t}{\partial X_j^0}\right) = D(t)$ je jakobián kanonické transformace z času $t_0 \rightarrow t$. Předpokládáme, že jednotlivé fázové trajektorie se neprotínají, tj. kanonická transformace je jednoznačná. Označíme

$$a_{ij} = \frac{\partial X_i^t}{\partial X_j^0}; \quad \frac{\partial D}{\partial a_{ij}} = D_{ij}.$$

Z vlastností determinantu víme, že $\sum_k D_{ik} a_{jk} = \delta_{ij} D$. Platí tedy

$$\begin{aligned} \frac{dD}{dt} &= \sum_{i,k}^{6N} \frac{\partial D}{\partial a_{ik}} \frac{da_{ik}}{dt} = \sum_{i,k}^{6N} D_{ik} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial X_i^t}{\partial X_k^0} \right) = \sum_{i,k}^{6N} D_{ik} \frac{\partial \dot{X}_i^t}{\partial X_k^0} = \sum_{i,k,l}^{6N} D_{ik} \frac{\partial \dot{X}_i^t}{\partial X_l^t} \frac{\partial X_l^t}{\partial X_k^0} \\ &= \sum_{i,k}^{6N} D_{ik} a_{jk} \frac{\partial \dot{X}_i^t}{\partial X_l^t} = D \sum_l^{6N} \frac{\partial \dot{X}_l^t}{\partial X_l^t}. \end{aligned}$$

Z pohybových rovnic získáme

$$\sum_{j=1}^{6N} \frac{\partial \dot{X}_j}{\partial X_j} = \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} \right) = \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_k \partial p_k} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k} \right) = 0.$$

S použitím těchto vztahů dostaneme

$$\frac{d}{dt}|\Gamma(t)| = \int_{\Gamma_0} \frac{d}{dt} D(t) dX^0 = 0.$$

Vztah (2.4) se někdy nazývá *Liouvilleův teorém* o nestlačitelnosti fázové kapaliny. Hustota na fázovém prostoru $w(x, t)$ musí být normována na jednotku.

$$1 = \int_{\Gamma} w(X^t, t) dX^t \Rightarrow \frac{d}{dt} \int_{\Gamma} w(X^t, t) dX^t = 0$$

Poslední rovnici můžeme ještě upravit

$$0 = \frac{d}{dt} \int_{\Gamma} w(X^t, t) dX^t = \int_{\Gamma_0} \frac{d}{dt} (w(X^t, t) D(t)) dX^0 = \int_{\Gamma_0} \frac{d}{dt} w(X^t, t) D(t) dX^0.$$

Jelikož fázový objem Γ_0 může být libovolně malý, potom $\frac{d}{dt} w(X^t, t) = 0$. Dostáváme tak Liouvilleovu rovnici charakterizující dynamiku fázové kapaliny

$$\frac{\partial}{\partial t} w(X^t, t) = \{H, w\}. \quad (2.5)$$

2.3 Rovnovážné stavy a nástin ergodické teorie

Pokud tedy budeme vycházet z toho, že statistická mechanika popisuje pouze statistické soubory (fázové kapaliny), potom je oprávněné se ptát, co tato teorie může říct k výsledkům měření na jednom vzorku, který je realizován jedním fázovým bodem, případně fázovou trajektorií. Vztahy mezi veličinami definovanými na jedné fázové trajektorii a souborem stavů na fázovém prostoru se zabývá *ergodická teorie*. Ta má zároveň za cíl vysvětlit vznik makroskopické nevratnosti z vratné dynamiky mikroskopických stavů. Ergodická teorie je rozsáhlá a obtížná matematická disciplína, ze které použijeme pouze Birkhoffův ergodický teorém.

Nejdříve definujeme pojem *ergodického toku* ve fázovém prostoru. Jestliže máme $6N$ -rozměrný fázový prostor, potom fázová trajektorie je definována $6N - 1$ integrály pohybu. Ergodická teorie rozlišuje tzv. *izolující* a *neizolující* integrály pohybu. Izolující integrály definují souvislou nadplochu ve fázovém prostoru, kdežto neizolující nikoliv. Z pohledu statistické mechaniky jsou důležité pouze izolující integrály. Je těžké určit počet izolujících integrálů z mikroskopických principů. Ergodická teorie a také statistická mechanika vycházejí z postulátů, že existuje pouze jeden izolující integrál – energie! V takovém případě je významná energetická $6N - 1$ -rozměrná nadplocha S_E pro stavy fázového prostoru s danou energií. Ergodickým tokem nazýváme potom takový tok $X(X_0, t), t \in (0, \infty)$, pro který téměř všechny body X z energetické nadplochy projdou libovolně blízko každého bodu této nadplochy.

Věta 2.3.1 (Poincaré-Zermelo). Systém s konečnou energií omezený v konečném objemu se po dostatečně dlouhé době vrátí do libovolné blízkosti téměř každého počátečního bodu ve fázovém prostoru.

Důkaz. Nechť systém v čase t zaujímá část fázového prostoru Γ_t . Potom nechť Γ je sjednocení $\Gamma = \bigcup_{t \geq 0} \Gamma_t$. Jelikož je daný systém uzavřen v konečném objemu a má konečnou energii, musí mít konečný objem. Vybereme libovolnou malou část $g \subset \Gamma$. Označme g' tu část g , která z g uniká za jednotku času a nevrátí se zpět do g . Rychlost úniku fázového objemu nezávisí na čase a závisí pouze na souřadnicích (díky tomu, že rychlost nezávisí explicitně na čase). Potom velikost objemu, který unikne z g za čas T a nevrátí se zpět je Tg' . Platí

$$Tg' < \Gamma \Rightarrow T\omega' < \Omega < \infty, \quad (2.6)$$

kde ω a Ω jsou příslušné fázové objemy. Z 2.6 plyne, že $\omega' \rightarrow 0$, tudíž g' má míru nula. \square

Doba, za kterou se stav vrátí zpět do stavu blízkého svého výchozího stavu se nazývá *Poincarého cyklus*. Hrubý odhad pro periodu Poincarého cyklu pro N částic je $T_N \sim e^N$ a je tedy extrémně dlouhý. Takže v době života vesmíru nelze očekávat, že se 10^{23} částic někdy přiblíží svému výchozímu stavu. Takže pozorovaná nevratnost je omezena časovou škálou Poincarého cyklu.

Pro ergodické systémy dokázal G. Birkhoff v roce 1931 ergodickou větu vztahující statistické středování s časovým.

Věta 2.3.2 (Ergodická věta). Jestliže S_E je energetická nadplocha ergodického systému jejíž "plocha" je $\sum(E) = \int_{S_E} dS_E$, potom označíme statistickou střední hodnotu libovolné integrovatelné fázové funkce $f(x)$

$$\langle f \rangle_S = \frac{1}{\sum(E)} \int_{S_E} f(x) dS_E = \frac{1}{\sum(E)} \int_{\Gamma} \delta(H(x) - E) f(x) dx. \quad (2.7)$$

Pro ergodický systém potom existuje časová střední hodnota

$$\langle f \rangle_T = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} f(X(t)) dt \quad (2.8)$$

pro skoro všechna X . Jestliže existuje, pak je rovna statistické střední hodnotě.

Přesný důkaz této věty zde nebudeme uvádět, pouze uvedeme, že za předpokladu existence jediného izolujícího integrálu (energie) plyne z Poincarého-Zermelova teorému, že ergodický tok vyplní téměř celou nadplochu S_E . Netriviální je pak dokázat, že jestliže τ_R je doba, kterou ergodický tok stráví v oblasti R_E , potom

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\tau_R}{T} = \frac{\sum(R_E)}{\sum(E)}. \quad (2.9)$$

Odtud plyne, že během dlouhého času stráví ergodický systém v každé oblasti energetické nadplochy stejnou dobu. Tudíž všechny body energetické nadplochy jsou stejně pravděpodobné v běhu ergodického toku. Tzn. fyzikálně, že opakovaná měření na jednom vzorku vedou statisticky na stejný výsledek jako jedno měření na různých vzorcích se stejnými makroskopickými vlastnostmi. Tím je statistické fyzice dána potřebná reprodukovatelnost výsledků.

Na závěr tohoto paragrafu uvedeme ještě užitečnou reprezentaci invariantní míry na energetické nadploše dS_E . Z (2.7) plyne

$$\sum(E) = \frac{d\Omega(E)}{dE} = \int_{S_E} dS_E = \int_{S_E} \frac{dA_E}{|\nabla_X H(X)|_{H=E}}, \quad (2.10)$$

kde dA_E je projekce dX na energetickou nadplochu $H = E$.

Kapitola 3

Klasická statistická mechanika

Nyní vybudujeme statistickou mechaniku vycházející ze zákonů klasické mechaniky. Samozřejmě takto vybudovaná teorie nemůže být úplná a bezesporně platná, neboť neklasická, ale kvantová mechanika musí být základem úplné statistické mechaniky. Jednak z historických ale i pedagogických důvodů volíme cestu přes klasickou statistickou mechaniku k úplné kvantové statistické mechanice.

3.1 Postulát klasické mechaniky a mikrokanonický soubor

Jak jsme již uvedli, statistická mechanika nemá za cíl určit jednoznačně a úplně stav $N \approx 10^{23}$ částic statistického souboru. Vzhledem k možnostem experimentálního rozlišení se naše znalost statistického souboru redukuje na několik makroskopických veličin jako jsou počet částic, energie, objem atd. Tzn. jednomu makrostavu odpovídá celý soubor mikrostavů a fyzikální, měřitelné veličiny se stávají náhodnými proměnnými. Statistická mechanika má k dispozici neúplnou informaci o mikroskopické realizaci makroskopického stavu. Tento nedostatek je třeba ke konzistentnímu popisu nahradit novým postulátem o rozložení pravděpodobnosti realizace daného makroskopického stavu. Tento postulát nemůže být chápán jako nový fundamentální fyzikální zákon. Je to spíše odraz naší zkušenosti se statistickými soubory. Jediným motivem zavedení tohoto postulátu je umožnit kvantitativně popsat s dostupným počtem měřitelných veličin statistické soubory, jejichž mikroskopické realizace se řídí výhradně buďto klasickou nebo kvantovou mechanikou. Jediným kritériem pro přijetí nebo odmítnutí postulátu statistické mechaniky je souhlas nebo rozpor s pozorovanými přírodními jevy.

Statistická mechanika je teorie, která se zabývá idealizovanými izolovanými systémy v rovnováze. Statistická mechanika nezkoumá, jakým způsobem se systémy do rovnováhy dostanou a zda se vůbec do rovnováhy mohou dostat. Statistická mechanika pouze určuje, jaké vlastnosti má rovnovážný stav daného systému.

Ve statistické formulaci na fázovém prostoru potom rovnovážný stav odpovídá rozdělení pravděpodobností, které nezávisí explicitně na čase. Tj. z Liouvilleovy rovnice platí pro rovnovážný stav

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \{H, w\} = 0. \quad (3.1)$$

Tzn. že rozdělovací funkce $w(X)$ na fázovém prostoru je integrálem pohybu, respektive funkcí pouze integrálů pohybu.

Postulát stejných pravděpodobností Jestliže je makroskopický, izolovaný systém v termodynamické rovnováze, potom všechny jeho mikroskopické realizace, které vyhovují podmínkám charakterizujícím daný makroskopický stav, jsou stejně pravděpodobné.

Standardně ve statistické mechanice volíme jako makroskopické parametry N – počet částic tvořících makroskopický soubor, V – objem, který tyto částice zaujímají a E – celková energie systému. Tzn. zabýváme se pouze ergodickými systémy. Pro tyto systémy je prakticky postulát stejných pravděpodobností přímým důsledkem ergodičnosti, tj. předpokladu, že existuje pouze jediný izolující integrál pohybu, totiž energie. N, V, E jsou extenzivní veličiny, tj. úměrné N .

Z postulátu stejných pravděpodobností plyne, že izolovaný systém v termodynamické rovnováze je tzv. *mikrokanonickým souborem*. Takový soubor je definován pravděpodobností $w(X)$ vztahem

$$w(x) = \begin{cases} \text{konst} & \text{jestliže } E < H(X) < E + \Delta \\ 0 & \text{v jiných případech} \end{cases}, \quad (3.2)$$

kde $X := (\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N; \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$, $\Delta \ll E$ je jednotka energetické škály (nezávislé na N). Vztah (3.2) vypovídá, že v mikrokanonickém souboru jsou všechny stavy v energetické slupce $E' \in (E, E + \Delta)$ stejně pravděpodobné a stavy s energií mimo tento interval nepřispívají do mikrokanonického souboru vůbec.

Jelikož rozdělovací funkce mikrokanonického souboru $w(x)$ nezávisí na definici energetické škály, lze tuto funkci zapsat ve tvaru

$$w(X) = \frac{1}{\sum(E)} \delta(E - H(X)), \quad (3.3)$$

přičemž $\sum(E) = \frac{d\Omega(E)}{dE}$, $\Omega(E) = \int_{H(x) < E} dX$; tj $\sum(E)$ je plocha energetické nadplochy ve fázovém prostoru, $\Omega(E)$ je fázový objem. Budeme ještě používat značení $\Gamma(E)$

$$\Gamma(E) = \Omega(E + \Delta) - \Omega(E). \quad (3.4)$$

Jelikož statistická mechanika je mikroskopickou teorií fenomenologické termodynamiky, musíme najít veličinu, která nám zprostředkuje spojení mezi termodynamickými veličinami a fázovým prostorem. Touto veličinou je *entropie*. Budeme ji definovat následujícím způsobem

$$S(E, V) \equiv k \ln(\Gamma(E)/\Delta\Gamma), \quad (3.5)$$

kde $\Delta\Gamma = (2\pi\hbar)^{3N}$ je elementární fázový objem a k je Boltzmannova konstanta (univerzální) $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$.

Funkci $S(E, V)$ můžeme nazvat entropií teorie pravděpodobnosti rovnou logaritmu počtu realizovatelných stavů. Abychom ji mohli položit rovnou termodynamické entropii, musíme ukázat, že $S(E, V)$ z rovnice (3.5) splňuje následující vlastnosti:

- je extenzivní a aditivní veličina
- vyhovuje podmínce maximality z druhé hlavní věty termodynamiky.

Ukážeme nyní, že tyto podmínky jsou splněny v termodynamické limitě, tj. $N \rightarrow \infty$, tj. pro dostatečně velké soubory.

Uvažujme dva izolované systémy $S_1 = (N_1, V_1, E'_1)$ a $S_2 = (N_2, V_2, E'_2)$, přičemž $E'_1 \in \langle E_1, E_1 + \Delta \rangle$ a $E'_2 \in \langle E_2, E_2 + \Delta \rangle$. Potom z definice entropie (3.5) platí

$$S_1(E'_1, V_1) = k \ln \Gamma_1(E_1)/\Delta\Gamma$$

$$S_2(E'_2, V_2) = k \ln \Gamma_2(E_2) / \Delta \Gamma.$$

Sloučením těchto podsystemů získáme nový systém $S(N_1 + N_2, V_1 \cup V_2, E')$, přičemž nová energie systému E' splňuje nerovnosti

$$E_1 + E_2 < E' < E_1 + E_2 + 2\Delta. \quad (3.6)$$

Vnitřní stavy podsystemů se však díky vzájemné interakci změní, energie může plynout jak se systémem S_1 do systému S_2 , tak obráceně. Pouze celková energie musí být zachována. Jestliže systém S_1 má energii E'_1 a systém S_2 energii E'_2 , potom díky vzájemné nezávislosti bude fázový objem stavů s energií $E \in \langle E_1 + E_2, E_1 + E_2 + 2\Delta \rangle$ součinem

$$\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2).$$

Dále, jestliže Δ je jednotka energie, potom fázový objem pro možné stavy vzniklé sloučením systémů S_1 a S_2 bude

$$\Gamma(E) = \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i)\Gamma_2(E - E_i), \quad (3.7)$$

když předpokládáme, že systémy S_1 i S_2 mají zdola omezenou energii $E_{\min} = 0$. Stavy v sumě 3.7 jsou všechny možné a rozlišitelné stavy podsystemů S_1 a S_2 ve vzájemné interakci. Entropie sloučení systémů S_1 a S_2 potom z 3.5 a 3.7 je

$$S(E, V) = k \ln \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i)\Gamma_2(E - E_i) / \Delta \Gamma^2. \quad (3.8)$$

Nyní ukážeme, že v limitě velkých čísel $N_1, N_2 \rightarrow \infty$ do entropie $S(E, V)$ přispívá pouze člen $\Gamma(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)$, $\bar{E}_1 + \bar{E}_2 = E$, který je maximem ze sčítanců v 3.8. Platí následující nerovnosti

$$\Gamma(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2) \leq \Gamma(E) \leq \frac{E}{\Delta} \Gamma(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2),$$

což pro entropii znamená

$$k \ln [\Gamma(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)] \leq S(E) \leq k \ln [\Gamma(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)] + k \ln \frac{E}{\Delta}. \quad (3.9)$$

Platí následující úměrnosti

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &\propto l_1^{N_1} \Rightarrow \ln \Gamma_1 \propto N_1 & (l_1 = V E_1^{3/2}), \\ \Gamma_2 &\propto l_2^{N_2} \Rightarrow \ln \Gamma_2 \propto N_2 & (l_2 = V E_2^{3/2}), \\ & & E \propto N_1 + N_2, \end{aligned} \quad (3.10)$$

odkud odvodíme princip aditivity entropie

$$S(E, V) = S_1(\bar{E}_1, V_1) + S_2(\bar{E}_2, V_2) + \mathcal{O}(\ln N). \quad (3.11)$$

Podmínka na určení energií \bar{E}_1 a $\bar{E}_2 = E - \bar{E}_1$ dostaneme z maximality součinu $\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E - E_1)$, tj.

$$\delta[\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E - E_1)]_{E_1=\bar{E}_1} = 0 \Rightarrow \left. \frac{\partial}{\partial E_1} \ln \Gamma_1(E_1) \right|_{E_1=\bar{E}_1} = \left. \frac{\partial}{\partial E_2} \ln \Gamma_2(E_2) \right|_{E_2=\bar{E}_2}. \quad (3.12)$$

Nyní můžeme definovat *absolutní teplotu* T

$$\frac{1}{T} := \frac{\partial S(E, V)}{\partial E} \quad (3.13)$$

Takže dva rovnovážné systémy, které jsou ve vzájemném kontaktu si vyměňují energii tak dlouho, až se jejich teploty vzájemně vyrovnají. Tzn. rovnovážný stav dvou systémů v kontaktu je

$$T_1 = T_2. \quad (3.14)$$

3.2 Vztah statistické mechaniky a termodynamiky

Tím, že jsme definovali absolutní teplotu T pomocí charakteristik fázového prostoru, tj. statistické mechaniky, otevřeli jsme cestu k odvození termodynamických zákonů z postulátů statistické mechaniky. Je třeba si uvědomit, že statistická entropie $S(E, V)$ koresponduje termodynamické entropii pouze v limitě velkých souborů ($N \rightarrow \infty$), kdy platí princip aditivnosti a princip maximality. Jenom tehdy jsme totiž schopni zavést pojem absolutní teplota, která je parametrem určujícím rovnováhu mezi částmi izolovaného systému. Jenom v limitě $N \rightarrow \infty$ lze zanedbat členy $\ln N$, které narušují principy aditivnosti a extremality entropie vyjádřené vztahy 3.11 a 3.12, limita $N \rightarrow \infty$, která se z výše uvedených důvodů nazývá *termodynamická limita*, umožňuje však různé ekvivalentní definice entropie. Např. následující definice jsou termodynamicky ekvivalentní, tj. liší se maximálně členy typu $\mathcal{O}(\ln N)$ z energetické slupky $S = k \ln \Gamma(E)/\Delta\Gamma$, z energetické nadplochy $S = k \ln \Sigma(E)/\Delta\Sigma$, kde $\Delta\Sigma = \Delta\Gamma/\Delta$ nebo z fázového objemu $S = k \ln \Omega(E)/\Delta\Gamma$.

Důkaz ekvivalence všech těchto definic využívá stejných kroků, jako jsme užili při odvození aditivity entropie.

Pro definice entropie je ještě navíc podstatné, že takto definovaná entropie je neklesající funkcí objemu. Neboť jen tak může vyhovět druhé hlavní větě termodynamiky, že entropie konečného stavu rovnovážného procesu nemůže být menší než entropie počátečního stavu. V minulém paragrafu jsme ukázali, že entropie je neklesající funkcí při interakci dvou systémů. Jestliže uvažujeme jediný izolovaný systém, potom kvazistatická termodynamická změna může vést pouze k objemové expanzi, tj. k nárůstu fázového objemu. Druhá hlavní věta termodynamiky je tedy splněna. První hlavní větu termodynamiky lze odvodit z následující diferenciální rovnice:

$$dS(E, V) = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial V} dV, \quad (3.15)$$

přičemž vycházíme z předpokladu, že $N = \text{konst.}$ Definujme ještě tlak

$$p := T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E \quad (3.16)$$

a s jeho pomocí přepíšeme 3.15 do známého tvaru první hlavní věty termodynamiky pro izolovaný systém

$$dE = TdS - pdV = \delta Q - pdV. \quad (3.17)$$

Z předchozích argumentů můžeme zapsat i druhou hlavní větu termodynamiky pro kvazistatické procesy

$$dS \geq 0 \quad \text{nebo} \quad TdS \geq dE + pdV. \quad (3.18)$$

Příčemž kvazistatickým procesem rozumíme pozvolnou změnu energie a objemu daného systému díky interakci s termodynamickou lázní, přičemž systém zůstává v každém okamžiku v termodynamické rovnováze. Reversibilní proces je potom takový kvazistatický proces, ve kterém nedochází k nárůstu entropie ($dS = 0$).

3.2.1 Konstrukce termodynamických funkcí ze statistické mechaniky

1. Najdi hustotu stavů $\Sigma(E)$ na energetické nadploše S_E daného hamiltoniánu.
2. Definuj entropii (až na aditivní konstantu) ze vztahu $S(E, V) = k \ln \Sigma(E)/\Delta\Sigma$
3. Z této rovnice najdi energii E jako funkci S a V . Výsledná funkce je vnitřní energie systému $U(S, V) := E(S, V)$
4. Ostatní termodynamické funkce se určí z relací:

absolutní teplota	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$
tlak	$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$
volná (Helmholtzova) energie	$F = U - TS$
Gibbsův potenciál	$G = U + pV - TS = F + pV$
měrné teplo	$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

V dalších krocích je možné použít postupu rovnovážné termodynamiky.

3.3 Ideální klasický plyn, Gibbsův paradox

Jako příklad konstrukce termodynamických funkcí ze zákonů statistické (hamiltonovské) mechaniky uvedeme ideální klasický plyn. Hamiltonián ideálního plynu je

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 \quad (3.19)$$

Nyní vypočteme fázový objem plynu, který je uzavřen v objemu V . Abychom však mohli definovat entropii, musíme zavést fyzikální konstantu h , která má rozměr [hybnost] \times [vzdálenost]. Její význam vyplyne později z kvantové statistické mechaniky. Tedy

$$\Omega(E) = \int \frac{d^3q_1 \dots d^3q_N d^3p_1 \dots d^3p_N}{h^{3N}} \quad (3.20)$$

Jelikož $E = \frac{p^2}{2m}$, potom se výpočet fázového objemu redukuje na výpočet objemu $3N$ -rozměrné koule K_{3N} , s poloměrem $R = \sqrt{2mE}$. Napíšeme

$$\Omega(E) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N K_{3N}(R), \quad (3.21)$$

kde

$$K_{3N}(R) = \int_{\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 = R^2} dp_1 \dots dp_{3N}.$$

Je jasné, že $K_{3N}(R) = C_{3N} R^{3N}$. K určení konstanty C_{3N} využijeme následujících vztahů

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_{3N} e^{-(x_1^2 + \dots + x_{3N}^2)} = \pi^{3N/2},$$

$$S_{3N}(R) = \frac{\partial}{\partial R} K_{3N}(R)$$

a

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_{3N} e^{-(x_1^2 + \dots + x_{3N}^2)} &= \int_0^{\infty} dR S_{3N}(R) e^{-R^2} = 3N C_{3N} \int_0^{\infty} dR R^{3N} e^{-R^2} = \\ &= \frac{3N}{2} C_{3N} \int_0^{\infty} dt t^{\frac{3N}{2}-1} e^{-t} = \frac{3N}{2} C_{3N} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right). \end{aligned}$$

Odtud pak

$$C_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} \sim \frac{\pi^{3N/2}}{\sqrt{3\pi N} \left(\frac{3N}{2e}\right)^{3N/2}}.$$

Fázový objem tedy je

$$\Omega(E) = \sqrt{\frac{1}{3\pi N}} \left[\frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi m E e}{3N} \right)^{3/2} \right]^N \quad (3.22)$$

Z 3.13 dostaneme vyjádření pro entropii ideálního plynu

$$S(E, V) = Nk \ln \left[V \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk. \quad (3.23)$$

Uvědomme si, že E/N je konečná veličina v termodynamické limitě. Vnitřní energie je

$$U(S, V) = \left(\frac{3h^2}{4\pi m} \right) \frac{N}{V^{2/3}} e^{\frac{2S}{3kN} - 1}. \quad (3.24)$$

Absolutní teplota

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \frac{2U}{3Nk}, \quad (3.25)$$

měrné teplo

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk, \quad (3.26)$$

nakonec ještě stavová rovnice

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \frac{2U}{3V} = \frac{NkT}{V}. \quad (3.27)$$

Mikrokanonický soubor nemá velký praktický význam pro statistickou mechaniku, neboť ideální plyn je prakticky jediný systém, pro který lze odvodit všechny termodynamické veličiny. Význam mikrokanonického souboru spočívá v jeho roli při koncepčním odvození teoretických konceptů statistické mechaniky.

Entropii ideálního plynu v mikrokanonickém souboru lze tedy zapsat ve tvaru

$$S = Nk \ln(Vu^{3/2}) + Ns_0, \quad (3.28)$$

kde $u = E/N$ a $s_0 = \frac{3k}{2} \left(1 + \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right)$ jsou energie a entropie vztažené na jednu částici. Nyní si představme, že máme dva plyny s N_1 a N_2 částicemi uzavřenými odděleně v objemech V_1 a V_2 při stejné teplotě a hustotě. Nyní uvedeme oba plyny do kontaktu a objemy obou plynů sjednotíme, tj $V = V_1 + V_2$. Jelikož se mícháním teplota nezmění, potom hustota energie se nezmění a entropie směsi bude

$$\begin{aligned} S &= S_1 + S_2 = N_1 k \ln(V_1 u^{3/2}) + N_2 k \ln(V_2 u^{3/2}) + Ns_0 = \\ &= Nk \ln(Vu^{3/2}) + Ns_0 + N_1 k \ln \frac{V_1}{V} + N_2 k \ln \frac{V_2}{V}. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Vztahy 3.28 a 3.29 pro entropii ideálního plynu a směsi ideálních plynů se od sebe liší. To by samo o sobě nebylo nic zvláštního, pokud by se jednalo o směsi různorodých (rozlišitelných) plynů. Formule 3.29 však platí i pro stejné (nerozlišitelné) plyny. Jelikož však libovolný plyn uzavřený v objemu V si lze představit jako směs plynu s objemy V_1 a $V - V_1$, potom dospějeme k tzv. *Gibbsovu paradoxu*. Totiž definice entropie 3.28 nemůže být fyzikálně správná, neboť odporuje myšlenkovému experimentu s dělením na směs plynů s menšími objemy. Situace není zase až tak zlá. Entropie je, jak víme, definována až na aditivní konstantu. Toho využil J. W. Gibbs a našel empiricky východisko z tohoto paradoxu. Gibbs navrhnul, aby se fázový objem příslušející N -částicovým stavům s energií menší než E , $\Omega_N(E)$ normoval s konstantou $N!$, tj. $\Omega_N(E) \rightarrow 1/N! \Omega_N(E)$. Logiku tohoto kroku lze pochopit z toho, že plyn složený ze stejných částic musí považovat všechny permutace jednotlivých částic beze změny fyzikálních parametrů za ekvivalentní, neboť se stav systému nemůže změnit. Tzn. plyn složený z velkého počtu částic musí být považován za plyn nerozlišitelných částic, což snižuje počet realizací mikroskopických stavů o počet všech permutací. Jestliže použijeme Stirlingova vzorce, potom pro opravenou entropii dostaneme

$$S = Nk \ln \left(\frac{V}{N} u^{3/2} \right) + \frac{3}{2} Nk \left(\frac{5}{3} + \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right). \quad (3.30)$$

Tento vzorec se ukázal experimentálně správný, když za konstantu h se dosadí Planckova konstanta $h = 6,6260755 \cdot 10^{-34}$ Js. Formule 3.30 se nazývá Sackurova-Tetrodova rovnice. Vážená sumace s $(N!)^{-1}$ se nazývá správné Boltzmannovo započítávání mikroskopických stavů. Jak již víme, základem dynamiky částic není klasická, nýbrž kvantová mechanika. Jak uvidíme později, správné Boltzmannovo započítávání vychází jako správná klasická limita kvantové statistické mechaniky.

3.4 Ekvipartiční a viriálový teorém

Nyní uvedeme dva teorémy uvádějící do vztahu střední hodnoty speciální kombinace kanonických proměnných a teploty.

Uvažujme následující střední hodnotu na fázovém prostoru ($x_i = q_i$ nebo p_i , $i = 1, \dots, 3N$) v mikrokanonickém souboru

$$\left\langle x_i \frac{\partial H(x)}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{\Gamma(E)} \int_{E < H(x) < E + \Delta} dx x_i \frac{\partial H(x)}{\partial x_j} = \frac{\Delta}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H(x) < E} dx x_i \frac{\partial H(x)}{\partial x_j},$$

kde jsme převedli integraci po nadploše na integrál po fázovém objemu. Jelikož E je konstanta, potom $\frac{\partial}{\partial x_j} E = 0$ a můžeme psát

$$\begin{aligned} & \frac{\Delta}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H(x) < E} dx x_i \frac{\partial}{\partial x_j} (H(x) - E) = \\ & \frac{\Delta}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H(x) < E} dx \frac{\partial}{\partial x_j} [x_i (H(x) - E)] - \frac{\Delta}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H(x) < E} dx \delta_{ij} (H(x) - E). \end{aligned}$$

Přítom první integrál je nula, neboť jej lze převést na povrchový integrál s $H(x) = E$. Do střední hodnoty přispívá tedy pouze druhý integrál, tj.

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial H(x)}{\partial x_j} \right\rangle &= \frac{\Delta \delta_{ij}}{\Gamma(E)} \int_{H(x) < E} dx = \delta_{ij} \left(\frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \right)^{-1} \Omega(E) = \\ & \delta_{ij} \left[\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E) \right]^{-1} = \frac{k \delta_{ij}}{\left(\frac{\partial S(E)}{\partial E} \right)} = \delta_{ij} k T. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Toto je zobecněný *ekvipartiční teorém*. Tento vztah je zobecněním systémů popsaných kvadratickým hamiltoniánem

$$H(x) = \sum_{i=1}^{f/2} [A_i q_i^2 + B_i p_i^2],$$

v tomto případě totiž platí

$$\sum_i^f \left\langle x_i \frac{\partial H(x)}{\partial x_i} \right\rangle = 2 \langle H(x) \rangle.$$

Z (3.31) potom dostaneme

$$\langle H(x) \rangle = \frac{1}{2} f k T. \quad (3.32)$$

Tento ekvipartiční teorém říká, že energie je rozložena stejnoměrně mezi všechny stupně volnosti. Na každý stupeň volnosti připadne energie $1/2 kT$. Pro měrné teplo to znamená, že

$$\frac{c_v}{k} = \frac{f}{2}. \quad (3.33)$$

Tepelná kapacita systému je v přímé souvislosti s počtem stupňů volnosti systému. Ve vztahu (3.33) je opět skryt paradox klasické mechaniky, kdy neexistuje nejmenší kvantum energie. V klasické mechanice můžeme totiž zjemňovat dělení energie až do

nekonečna a tudíž dospějeme v každém systému k nekonečnému počtu stupňů volnosti. (3.33) je tedy experimentálně platné pouze pro vysoké teploty, kdy kvantová teorie přechází na klasickou.

Ze vztahu (3.31) můžeme odvodit i viriálový teorém. K tomuto účelu použijeme Hamiltonovy rovnice (2.1) s jejichž pomocí z (3.31) získáme:

$$\sum_{i=1}^{3N} \langle q_i \dot{p}_i \rangle = \sum_{i=1}^{3N} \langle q_i F_i(x) \rangle = -3NkT, \quad (3.34)$$

kde F_i je zobecněná síla. Z klasické mechaniky víme, že $q_i F_i$ je tzv. viriál.

Dříve než přistoupíme k popisu kanonického a velkého kanonického souboru, uvedu dva fyzikální příklady aplikace zobecněného ekvipartičního teorému.

- *Měrné teplo pevných látek*

Atomy v pevné látce se nacházejí v uzlech mříže a jejich pohyb je omezen pouze na kmity kolem svých rovnovážných poloh. Hamiltonián krystalu můžeme potom v harmonické aproximaci zapsat

$$H = \sum_{k=1}^{3N} \frac{p_k^2}{2m_k} + 1/2 \sum_{i,k} a_{ik} (q_i - q_i^0)(q_k - q_k^0), \quad (3.35)$$

když q_i^0 je rovnovážná poloha atomu (jeho souřadnice). Tento hamiltonián ještě zdiagonalizujeme přechodem do normálních souřadnic přičemž dostaneme nový tvar

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} [P_k^2 + \omega_k^2 Q_k^2].$$

Z viriálového teorému potom dostaneme, že střední energie

$$\bar{E} = 3Nk_B T \quad \Rightarrow \quad C_v = 3Nk_B = 3R, \quad (3.36)$$

což je *Petitův-Dulongův zákon*, který dobře platí ve vyšších teplotách.

- *Rayleighův-Jeansův zákon*

Z Maxwellových rovnic ve vakuu

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times \vec{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} &= 0, & \vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= 0, \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} &= 0, & \vec{\nabla} \cdot \vec{H} &= 0, \end{aligned}$$

dostaneme vlnové rovnice pro elektrické a magnetické pole

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0, \quad \nabla^2 \vec{H} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = 0. \quad (3.37)$$

Dále budeme předpokládat, že elektromagnetické pole je uzavřeno v krychli o hraně L . Jestliže stěny krychle jsou dokonalým vodičem, potom $\vec{n} \times \vec{E} = 0$ a $\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0$ na hranici. Řešení vlnových rovnic můžeme napsat ve tvaru:

$$\begin{aligned} E_x &= A_x \cos(\omega t - \varphi) \cos k_x x \sin k_y y \sin k_z z, \\ E_y &= A_y \cos(\omega t - \varphi) \sin k_x x \cos k_y y \sin k_z z, \\ E_z &= A_z \cos(\omega t - \varphi) \sin k_x x \sin k_y y \cos k_z z, \\ H_x &= B_x \sin(\omega t - \varphi) \sin k_x x \cos k_y y \cos k_z z, \\ H_y &= B_y \sin(\omega t - \varphi) \cos k_x x \sin k_y y \cos k_z z, \\ H_z &= B_z \sin(\omega t - \varphi) \cos k_x x \cos k_y y \sin k_z z, \end{aligned}$$

kde \vec{A} , \vec{B} , \vec{k} jsou vzájemně ortogonální vektory a $k_x = l\pi/2$, $k_y = m\pi/2$, $k_z = n\pi/2$. Přičemž l, m, n jsou libovolná celá čísla a frekvence ω splňuje disperzní relaci

$$\omega = \omega_{lmn} = c \frac{\pi}{2} \sqrt{l^2 + m^2 + n^2}. \quad (3.38)$$

Bez újmy na obecnosti můžeme vektory \vec{k} , \vec{E} a \vec{H} zvolit tak, že $\vec{k} = (0, 0, k)$, $\vec{E} = (E, 0, 0)$ a $\vec{H} = (0, H, 0)$. Energie takto uzavřeného pole je:

$$E = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} [(\partial_t E_n)^2 + c^2 k_n^2 E_n^2 + (\partial_t H_n)^2 + c^2 k_n^2 H_n^2], \quad (3.39)$$

což je opět soubor harmonických oscilátorů, $\omega_n = ck_n = cn\pi/2$. Střední hodnota energie pro jeden stupeň volnosti je z viriálového teorému $\bar{E} = kT$ a tedy hustota energie potom je

$$\bar{E}(\omega) d\omega = 2kT dN(\omega), \quad (3.40)$$

kde $N(\omega)$ je počet oscilátorů s energií $E < \omega$. Přičemž $E = c\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ a počet stavů se určuje pouze z kladných hodnot hybností. Jeden oscilátor zaujímá objem $(c\frac{\pi}{2})^3$. Tudíž

$$N(\omega) = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi \omega^3 = \frac{\omega^3 V}{6\pi^2 c^3},$$

kde V je objem, ve kterém je pole uzavřeno. Pro hustotu energie z (3.36) můžeme psát

$$u(\omega) d\omega = \frac{\omega^2 kT}{\pi^2 c^3} d\omega, \quad (3.41)$$

což je přesně *Rayleighův-Jeansův zákon*. Jak známo, tento vede na tzv. ultrafialovou divergenci, tj. neomezený růst střední energie s frekvencí, což je v rozporu s experimentem.

3.5 Kanonický a velký kanonický soubor

Až dosud jsme se prakticky zabývali pouze "mechanickými" soubory, tj. soubory izolovanými. Skutečná termodynamika se dostává ke slovu až u systémů, které interagují s okolím, neboli tepelnou lázní. To jsou však prakticky všechny reálné systémy. Pravděpodobnostní, nebo termodynamický efekt vstupuje do hry tím, že nás stav a změny tepelné lázně nezajímají. Zajímáme se výhradně o stav námi zkoumaného systému v termodynamické rovnováze s okolím.

Při popisu takovéto situace musíme nejdříve vyjít z většího systému složeného ze zkoumaného systému popsaného hamiltoniánem $H_1(x_1)$ a tepelnou lázní s hamiltoniánem $H_2(x_2)$. Budeme předpokládat nevyrovnanost systému, tj. $N_2 \gg N_1$, $E_2 \gg E_1$. Tento složený systém můžeme chápat jako izolovaný, tudíž můžeme ho popsat mikrokano- nickým rozdělením v celkovém fázovém prostoru. Pro celkovou energii můžeme tedy psát

$$E < (E_1 + E_2) < E + 2\Delta.$$

Systémy 1 a 2 když jsou v kontaktu si budou vyměňovat energii, nepředpokládáme zatím, že by si vyměňovaly také částice. V termodynamické limitě, jak víme, hrají roli pouze energie \bar{E}_1 a $\bar{E}_2 = E - \bar{E}_1$, které jsou určeny z principu maxima entropie (3.12). Platí pro náš speciální případ $\bar{E}_2 \gg \bar{E}_1$. Fázový objem obou subsystémů podle (3.7)-(3.9) bude $\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(E - \bar{E}_1)$. Jelikož pouze energie \bar{E}_1 je důležitá a $\bar{E}_1 \ll E$ můžeme zavést malý parametr \bar{E}_1/E . Bude nás zajímat, s jakou pravděpodobností se bude systém 1 nacházet v některém ze stavů s energií E_1 . Tato pravděpodobnost (nenormalizovaná) je úměrná $\Gamma_2(E - E_1)$. Nyní

$$k \ln \Gamma_2(E - E_1) = S_2(E - E_1) = S_2(E) - E_1 \left. \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right|_{E_2=E} + \dots$$

Jelikož systémy 1 a 2 jsou v termodynamické rovnováze, $T_1 = T_2$, potom

$$k \ln \Gamma_2(E - E_1) = S_2(E) - \frac{E_1}{T} + \dots \quad (3.42)$$

odkud

$$\Gamma_2(E - E_1) \approx e^{\frac{1}{k} S_2(E)} e^{-\beta E_1}, \quad (3.43)$$

kde jsme označili $\beta = (kT)^{-1}$. Z (3.43) dostaneme rozdělení energií pro systém 1, jestliže použijeme $E_1 = H_1(x)$. Potom

$$w_1(x) = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta H_1(x)}, \quad (3.44)$$

kde Z je normalizační hustota. Tato normalizační hustota se nazývá *partiční suma* a je definována

$$Z_N(T, V) = \int \frac{dX}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(x)}, \quad (3.45)$$

kde $dX = \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i$, $N!$ je faktor správného započtení ekvivalence částic a h je normalizační konstanta. Zavedeme ještě termodynamický potenciál Helmholtzovy volné energie $F(V, T)$

$$Z_N(T, V) = e^{-\beta F(T, V)}. \quad (3.46)$$

Pomocí tohoto potenciálu zapíšeme ještě rozdělovací funkci kanonického souboru $w(x)$

$$w(x) = e^{\beta(F(T,V)-H(x))}. \quad (3.47)$$

V naší úvaze o kontaktu fyzikálního systému s tepelnou lázní jsme předpokládali, že systém a lázeň si nevyměňují částice. Nyní si představme, že umožníme nejen výměnu energie mezi systémem a lázní, ale i výměnu částic. Třebaže se může jevit že výměna energie systému s tepelnou lázní je přirozená, je výměna částic se systémem méně pravděpodobná a méně realistická. Jestliže však nepřipustíme výměnu částic s rezervoárem, musíme vycházet z toho, že počet částic systému je přesný a pro srovnání experimentů tedy neměnný. Což ovšem už reálně zaručit nemůžeme, a proto umožňujeme fluktuace i v počtu částic. Takový systém potom nazýváme *velkým kanonickým souborem*, narozdíl od kanonického souboru, kde fluktuuje pouze energie.

V případě velkého kanonického souboru je třeba považovat fázový objem Γ za explicitní funkci energie E , objemu V a počtu částic N , tj. $\Gamma(E, V, N)$. Opět nás nebude zajímat stav teplotní lázně, nýbrž výhradně vnitřní stav zkoumaného systému. Úplný soubor složený se systémů S_1 a S_2 je opět mikrokanonický a tedy rozdělovací funkci na úplném prostoru lze psát

$$w(x) = \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \Theta(H(x) - E) \Theta(E + \Delta - H(x)). \quad (3.48)$$

Z této funkce chceme odvodit rozdělovací funkci pro zkoumaný systém se souřadnicemi X_1 . Tudíž přes souřadnice X_2 přeintegrujeme. Jestliže se systém S_1 právě skládá z N_1 částic, potom

$$w_{N_1}(x_1) = \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \int_{\Gamma(N-N_1)} d\mu(x_2) \Theta(H(x) - E) \Theta(E + \Delta - H(x)).$$

Jestliže ještě energie systému S_1 je E_1 , potom

$$w_{N_1}(x_1, E_1) = \frac{\Gamma_2(E - E_1, V_2, N - N_1)}{\Gamma(E, V, N)}. \quad (3.49)$$

Dále již můžeme postupovat stejně jako v případě kanonického souboru, přičemž však rozvíjíme ve dvou nezávislých proměnných E_1 a N_1 .

$$\begin{aligned} k \ln \Gamma_2(E - E_1, N - N_1) &= S_2(E, N) - E_2 \left(\frac{\partial S_2(E_2, N_2)}{\partial E_2} \right)_{E_2=E, N_2=N} - N_2 \left(\frac{\partial S_2(E_2, N_2)}{\partial N_2} \right)_{E_2=E, N_2=N} \\ &= S_2(E, N) - \frac{E_1}{T} + N_1 \frac{\mu}{T}, \end{aligned}$$

kde jsme označili

$$\left(\frac{\partial S_2(E_2, N_2)}{\partial N_2} \right)_{E_2=E, N_2=N} = -\frac{\mu}{T}. \quad (3.50)$$

Veličina μ se nazývá *chemický potenciál*. Analogicky k (3.43) a (3.44) dostaneme:

$$w_{N_1}(x_1) = \frac{1}{Z} e^{-\beta(H_1(x_1) - \mu N_1)}, \quad (3.51)$$

kde opět Z je normalizační konstanta a nazývá se *velká kanonická partiční suma*. Tuto sumu získáme sčítáním přes všechny částicové realizace N_1 a integrací přes všechny mikrostavy systému. Tj.

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{\Gamma_N} dX e^{-\beta(H_1(x_1) - \mu N_1)}. \quad (3.52)$$

Jestliže ještě zavedeme *únikový koeficient* (fugacity)

$$z = e^{\beta\mu}, \quad (3.53)$$

potom lze velkou kanonickou partiční sumu zapsat

$$Z = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(E, V), \quad (3.54)$$

kde $Z_N(E, V)$ je kanonická partiční suma.

Analogicky jako v případě kanonické partiční sumy lze zavést tzv. velký kanonický potenciál $\Omega(T, V, \mu)$ tak, že

$$Z = e^{-\beta\Omega(T, V, \mu)}, \quad (3.55)$$

a tedy rozdělovací funkce velkého kanonického rozdělení má tvar

$$w(x) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N e^{\beta(\Omega(T, V, \mu) - H_N(x))}. \quad (3.56)$$

3.6 Vztahy mezi termodynamickými potenciály

O způsobu jakým lze z veličin na fázovém prostoru zkonstruovat termodynamické potenciály jsme se zmiňovali v paragrafu o mikrokanonickém rozdělení. V tomto rozdělení byla entropie hlavním termodynamickým potenciálem, z kterého jsme pak byli schopni odvodit další termodynamické veličiny jako je vnitřní energie, měrné teplo atd. Nyní učiníme prakticky totéž pro kanonický a velký kanonický soubor. Výchozími vztahy budou (3.47) a (3.56) definující rozdělovací funkce jednotlivých rozdělení ve fázovém prostoru. Podobný vztah existuje samozřejmě i pro mikrokanonické rozdělení. Tam můžeme psát

$$w(x) = \frac{1}{Z_{mic}} \Theta(H(x) - E) \Theta(E + \Delta - H(x)), \quad (3.57)$$

kde opět

$$Z_{mic} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dX \Theta(H(x) - E) \Theta(E + \Delta - H(x)) = \Gamma(E).$$

Partiční suma se vyjádří opět přes termodynamický potenciál

$$Z_{mic} = e^{\frac{1}{k} S(E, V)}, \quad (3.58)$$

odkud dostaneme, že $S(E, V)$ je právě entropie. V (3.58) pochopitelně nevystupuje teplota. Tzn. v analogii s (3.47) a (3.56) můžeme uzavřít, že entropie je pro mikrokanonický

soubor nejdůležitější termodynamický potenciál, volná energie pro kanonický a velký kanonický soubor.

Nyní nás zajímá vztah mezi jednotlivými termodynamickými potenciály různých statistických souborů. Aby statistická mechanika byla konzistentní, je nezbytné, aby mezi jednotlivými potenciály platily vztahy, které známe z termodynamiky. Tj. aby jednotlivé potenciály nezávisely na konkrétním statistickém souboru, ve kterém byly vypočteny. Tzn. jednotlivé statistické soubory musí být v termodynamické limitě ekvivalentní. Důkaz ekvivalence statistických souborů provedeme v kapitole 5 věnované teorii fluktuací.

Nejdříve označme střední hodnotu libovolné funkce $f(x)$ na fázovém prostoru s rozdělovací funkcí $w(x)$:

$$\langle f(x) \rangle = \int d\mu_N(x) w(x) f(x), \quad (3.59)$$

když jsme použili definice $d\mu_N(x) = \frac{1}{N!h^{3N}}dX$ na N -částicovém fázovém prostoru. Přičemž $w(x)$ je rozdělovací funkce statistického souboru. Ekvivalence souborů znamená, že střední hodnoty všech mocnin funkce $f(x)$ jsou stejné ve všech souborech.

Pro nalezení vztahu mezi S , F a Ω vyjdeme z (3.57) jako definice. Potom Z_N z (3.45) lze zapsat

$$\begin{aligned} Z(\Pi, V, N) &= \int d\mu_N(x) e^{-\beta H(x)} \\ &= \int dE \int d\mu_N(x) \delta(H(x) - E) e^{-\beta H(x)} \\ &= \int_0^\infty dE Z_{mic}(E) e^{-\beta E} = \int_0^\infty dE e^{-\beta(E - TS(E, V, N))}. \end{aligned} \quad (3.60)$$

Jak již víme z paragrafu 3.2 do integrálu (3.60) přispívá pouze člen, který minimalizuje výraz v exponentu, tj. pro energii $U(N, S, V)$, která splňuje rovnici

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

Jestliže použijeme tento fakt, v (3.60) a srovnáme výsledek s (3.47), potom dostaneme

$$F(T, V, N) = U(S, V, N) - TS. \quad (3.61)$$

Tzn. potenciál $F(T, V, N)$ z (3.47) je skutečně Helmholtzova volná energie. Tzn. jestliže entropie S je funkce určená z mikrokanonického rozdělení, potom F je volná energie z kanonického rozdělení.

Analogicky pro velký kanonický soubor platí

$$Z(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \int_0^\infty dE e^{-\beta(E - TS(E, V, N) - \mu N)}. \quad (3.62)$$

Do partiční sumy přispívá pouze sedlový bod, tj.

$$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V}, \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, V}, \quad (3.63)$$

což vede na velký kanonický potenciál

$$\Omega(T, V, \mu) = U(S, V, N) - TS - \mu \langle N \rangle, \quad (3.64)$$

přičemž opět veličiny N, V, S, T jsou určeny z mikrokanonického rozdělení. Opět jako v kanonickém rozdělení nabývá velký kanonický potenciál minima v termodynamické rovnováze. Využijeme-li ještě dalšího definičního vztahu

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{N, S}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V}, \quad (3.65)$$

dostaneme termodynamické potenciály v diferenciálním tvaru

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - pdV + \mu dN, \\ d\Omega &= -SdT - pdV + Nd\mu. \end{aligned} \quad (3.66)$$

V dalším kroku využijeme ještě homogenity termodynamických potenciálů. Z definice entropie na fázovém prostoru v termodynamické limitě platí

$$S(E, V, \alpha N) = \alpha S \left(\frac{E}{\alpha}, \frac{V}{\alpha}, N \right) \quad (3.67)$$

o čemž se snadno přesvědčíme v případě ideálního plynu. Můžeme tedy psát

$$S(E, V, N) = Ns(u, v), \quad (3.68)$$

kde $s = S/N$, $u = E/N$, $v = V/N$ jsou hustoty entropie, energie a měrný objem. Tyto veličiny jsou intenzivní a nezávisí na počtu částic. Z (3.68) tedy dostaneme

$$\frac{dS(E, V, N)}{dN} = s(u, v). \quad (3.69)$$

Jestliže nyní rozepíšeme úplnou derivaci na levé straně (3.68) pomocí parciálních derivací a užijeme diferenciálních tvarů termodynamických potenciálů, tak dostaneme

$$\frac{dS}{dN} = \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} + \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N, V} \frac{dE}{dN} + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N, E} \frac{dV}{dN} = \frac{1}{T} (-\mu + u + pv) = s,$$

odkud srovnáním levé a pravé strany a vynásobením N dostaneme

$$pV = -U(S, V, N) + TS + \mu N = -\Omega(T, V, \mu) \quad (3.70)$$

Dále můžeme zavést Gibbsovu volnou energii

$$G(T, P, N) = U(S, V, N) - TS + pV = \mu N, \quad (3.71)$$

což je Gibbs-Duhamova relace z termodynamiky. Z homogenity termodynamických potenciálů (3.68) získáme jako důsledek Gibbsovo-Duhamovo tvrzení, že termodynamické potenciály nemohou být funkcí pouze intenzivních veličin.

Ukazovali jsme, že v termodynamické limitě $N \rightarrow \infty$, kdy do termodynamické partiční sumy přispívají pouze sedlové body (maxima nebo minima termodynamických potenciálů) jsou termodynamické potenciály jednotlivých statistických souborů ekvivalentní. Tzn. termodynamické veličiny jsou nezávislé na volbě souboru a tudíž všechny

tři statistické popisy vedou na jedinou termodynamiku. Jednotlivé termodynamické potenciály jsou svázány Legendreovými transformacemi souvisejícími se změnou nezávislých proměnných v jednotlivých potenciálech.

Pro určení partičních sum jednotlivých statistických souborů jsme použili metody sedlového bodu. Přičemž jsme vždy předpokládali, že získané rovnice sedlového bodu vedou na partiční extrém, ať maximum nebo minimum. O tomto předpokladu jsme se až dosud nepřesvědčili, že skutečně platí. Nyní ukážeme, že k tomu stačí, aby měrné teplo C_V bylo kladné. Jestliže definujeme měrné teplo

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{N,V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V}, \quad (3.72)$$

potom entropie nabývá maxima jestliže

$$0 > \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) = -T^{-2} \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right) = -T^{-2} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)^{-1},$$

tzn.

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = -\frac{1}{T^2 C_V} < 0. \quad (3.73)$$

Odtud získáme význam měrného tepla pro stabilitu termodynamiky popsané aparaturou statistické mechaniky. Jestliže entropie nabývá maxima, potom volná energie a velký kanonický potenciál nabývají minima v sedlovém bodu. K problému ekvivalence statistických souborů se ještě vrátíme v kapitole 5, kde se budeme věnovat studiu fluktuací fyzikálních veličin v různých statistických souborech.

3.7 Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení a zředěný reálný plyn

Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení je fundamentálním statistickým rozdělením klasické mechaniky. Je prakticky již obsaženo v rozdělovací funkci kanonického rozdělení. Jestliže uvažujeme ideální plyn v potenciálovém poli (např. gravitačním), potom

$$H(x) = \sum_{k=1}^N \frac{\vec{p}_k^2}{2m} + \sum_{k=1}^N U(\vec{q}_k), \quad (3.74)$$

potom rozdělovací funkce uzavřeného plynu v termodynamické rovnováze má tvar

$$w(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \exp \left\{ \beta \left[F - \sum_{k=1}^N \left(\frac{\vec{p}_k^2}{2m} + U(\vec{q}_k) \right) \right] \right\}. \quad (3.75)$$

Jelikož se jedná o plyn vzájemně neinteragujících částic, lze distribuci na celém $6N$ -rozměrném fázovém prostoru napsat jako součin "jednočásticových" distribucí:

$$w(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) = \prod_{i=1}^N W(\vec{q}_i, \vec{p}_i), \quad (3.76)$$

kde

$$W(\vec{q}, \vec{p}) = \exp \left\{ \beta \left[f - \frac{\vec{p}^2}{2m} - U(\vec{q}) \right] \right\}.$$

O funkci $W(\vec{q}, \vec{p})$ se někdy mluví jako o rozdělovací funkci v tzv. μ -prostoru (6-rozměrném), který vystihuje rozložení pravděpodobností jednočásticových stavů. Na rozdíl od rozdělovací funkce w na $6N$ -rozměrném Γ -prostoru, není rozdělovací funkce $W(\vec{q}, \vec{p})$ na μ -prostoru vázána na celkovou energii, a proto normalizační konstanta tohoto rozdělení je

$$e^{-\beta f} = \int \frac{d^3q d^3p}{h^3} \exp \left\{ -\beta \left[\frac{\vec{p}^2}{2m} - U(\vec{q}) \right] \right\}.$$

Ze znalosti funkce $W(\vec{q}, \vec{p})$ potom určíme střední hustotu částic se souřadnicí \vec{q} a hybností \vec{p} v ideálním plynu

$$\bar{\nu}(\vec{q}, \vec{p}) = NW(\vec{q}, \vec{p}),$$

neboli

$$\bar{\nu} = \frac{N/V}{\left(\frac{2\pi mk_b T}{h}\right)^{3/2} J} \exp \left\{ -\beta \left[\frac{\vec{p}^2}{2m} - U(\vec{q}) \right] \right\}, \quad (3.77)$$

kde

$$J = \frac{1}{V} \int d^3q e^{-\beta U(\vec{q})}.$$

Rozdělení $\bar{\nu}(\vec{q}, \vec{p})$ z (3.77) se nazývá **Maxwell-Boltzmannovo** rozdělení. Určuje hustotu částic v jednočásticovém fázovém prostoru. V situacích, kdy fyzika nezávisí na prostorových souřadnicích \vec{q} můžeme přes ně integrovat a dostaneme Maxwellovo rozdělení rychlostí, pokud ještě použijeme vztahu $\vec{p} = m\vec{v}$

$$\varphi(\vec{v}) = N \left(\frac{h}{2\pi k_b T} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m\vec{v}^2}{2k_b T} \right\}. \quad (3.78)$$

Toto je zcela univerzální rozdělení rychlostí v klasické statistické mechanice a platí i pro neideální plyny, pokud interakce nezávisí na rychlostech.

Analogicky v situacích, kde nezáleží na rozdělení hybností dospějeme k Boltzmannovu rozdělení

$$\rho(\vec{q}) = \frac{N/V}{J} \exp \{-\beta U(\vec{q})\}. \quad (3.79)$$

Klasickým příkladem Boltzmannova rozdělení je tzv. barometrická formule, která určuje, jak klesá tlak s výškou v ideálním plynu v gravitačním poli. Tam totiž

$$U(\vec{q}) = mgz, \quad \vec{q} = (x, y, z),$$

Jestliže $n = N/V$ tak potom

$$n(z) = n(0) \exp \{-\beta mgz\}.$$

Z Clapeyronovy stavové rovnice $pV = NkT$ potom dostaneme

$$p(z) = p(0) \exp \{-\beta mgz\}. \quad (3.80)$$

Na závěr tohoto paragrafu se ještě stručně zmíníme o popisu klasického neideálního plynu. V neideálním plynu již částice mohou vzájemně interagovat. Typický hamiltonián neideálního plynu má tvar

$$H = H_0 + H_I = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\vec{q}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \Phi_{ik}, \quad (3.81)$$

kde $\Phi_{ik} = \Phi(|\vec{q}_i - \vec{q}_k|)$ je dvoučasticová interakce. Typickým reprezentantem dvoučasticové klasické interakce je tzv. Lennardův-Jonesův potenciál

$$\Phi(r) = \frac{a_1}{r^{12}} - \frac{a_2}{r^6}. \quad (3.82)$$

Druhý příspěvek se tady nazývá van der Waalsovým potenciálem. Partiční sumu obecného neideálního plynu nelze najít, lze však minimálně v případě zředěného plynu použít tzv. viriálového rozvoje k získání korekcí ke stavové rovnici ideálního plynu. Celkovou partiční sumu lze zapsat ve tvaru

$$Z = Z_0 Z_I = Z_0 \frac{1}{V^N} \int_V d\vec{q}_1 \dots \int_V d\vec{q}_N \exp \left\{ \sum_{i \neq j} \frac{\Phi_{ij}}{2k_B T} \right\},$$

kde Z_0 je partiční suma ideálního plynu. Přitom můžeme exponenciálu s interakcemi přepsat do tvaru součinu

$$\exp \left\{ \sum_{i \neq j} \frac{\Phi_{ij}}{2k_B T} \right\} = \prod_{1 \leq i < j \leq N} (1 + f_{ij})$$

s funkcí $f_{ij} = e^{-\Phi_{ij}/k_B T} - 1$. Pomocí tohoto součinu lze psát poruchovou řadu pro Z_I

$$\begin{aligned} Z_I &= 1 + \frac{1}{V^2} \sum_{i < j} \int_V d\vec{q}_i \int_V d\vec{q}_j f(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|) \\ &+ 1 + \frac{1}{V^4} \sum_{i < j} \sum_{k < l} \int_V d\vec{q}_i \int_V d\vec{q}_j \int_V d\vec{q}_k \int_V d\vec{q}_l f(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|) f(|\vec{q}_k - \vec{q}_l|) + \dots \end{aligned} \quad (3.83)$$

Odtud je vidět, že rozvíjíme Z_I v mocninách hustoty částic (N/V). Omezíme-li se pouze na první člen rozvoje, potom suma přes všechny dvojice vede na $\frac{1}{2}N(N-1)$ stejných příspěvků tvaru

$$\int_{V^2} d\vec{q}_i d\vec{q}_j f(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|) = V \int_0^\infty f(r) 4\pi r^2 dr,$$

tzn. v nejnižším přiblížení v termodynamické limitě máme

$$Z_I = 1 + \frac{N(N-1)}{2V} \int_0^\infty f(r) 4\pi r^2 dr \Rightarrow F_I \approx -k_B T \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^\infty f(r) r^2 dr.$$

Funkce $f(r)$ má pro Lennardův-Jonesův potenciál tvar

Použijeme proto přiblížení

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} f(r)r^2 dr &\approx -\int_0^{\sigma} r^2 dr + \int_{\sigma}^{\infty} \left[-\frac{\Phi(r)}{k_B T} \right] r^2 dr \\ &= -\frac{\sigma^3}{3} - \beta \int_{\sigma}^{\infty} \Phi(r)r^2 dr. \end{aligned}$$

Označme ještě

$$b = \frac{2\pi}{3}\sigma^3, \quad a = -2\pi \int_{\sigma}^{\infty} \Phi(r)r^2 dr.$$

Odtud volná energie výměnné interakce je

$$F_I = \frac{N^2}{V} [k_B T b - a]$$

a stavová rovnice

$$p = -\frac{\partial}{\partial V} [F_0 + F_I] = k_b T \frac{N}{V} + \frac{N^2}{V^2} [k_B T b - a],$$

neboli

$$p = \frac{k_b T}{v} \left[1 + \left(b - \frac{a}{k_b T} \right) \frac{1}{v} \right]. \quad (3.84)$$

Snadno se přesvědčíme, že (3.84) je prvním členem rozvoje van der Waalsovy stavové rovnice reálného plynu

$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - bN) = N k_b T. \quad (3.85)$$

Výpočet vyšších viriálových koeficientů rozvoje stavové rovnice do mocnin v^{-1} je již mnohem složitější. O metodách výpočtů z rozvoje viriálového typu se zmíníme v kapitole 8, kde budeme studovat klastrové rozvoje.

Stavová rovnice pro Maxwellův-Boltzmannův plyn

Stavová rovnice plynů vyjadřuje závislost tlaku na objemu, teplotě a počtu částic. Odvodit stavovou rovnici můžeme dvěma způsoby.

1. Najdeme explicitně vztah pro entropii

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Gamma(E, V, N)$$

a použijeme definice

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

Takovýto postup je prakticky použitelný pouze v případě ideálního plynu bez působení vnějšího pole, kde

$$S(E, V, N) = k_b N \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{E}{N} \right)^{s/2} \right],$$

odkud přímo dostaneme

$$pV = N k_b T.$$

2. Pro složitější systémy (ve vnějším poli nebo s interakcí) použijeme Gibbsovy-Duhemovy rovnice. Přičemž pracujeme v kanonickém rozdělení a s Helmholtzovou volnou energií. Jestliže využijeme vztahu

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu,$$

Potom stavová rovnice z Gibbs-Duhemova vztahu je

$$pV = \left(\frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N}\right)_{T,V} N - F(T, V, N).$$

Pokud ovšem plyn je umístěn ve vnějším poli, tj. globální tlak nemá termodynamický význam. Tj. ani globální Gibbsova-Duhemova rovnice neplatí. Jediná možnost zavedení tlaku v nehomogenním prostředí je lokální závislost. Objemová závislost se redukuje pouze na ty proměnné, které nevystupují explicitně v potenciálu. Z definiční rovnice

$$p = - \left(\frac{\partial f(T, v)}{\partial v}\right)_T$$

obdržíme

$$p(\vec{q}) = \frac{Nk_B T e^{-\beta U(\vec{q})}}{\int d\vec{q} e^{-\beta U(\vec{q})}}.$$

Alternativně odvodíme stavovou rovnici ideálního plynu v nehomogenním potenciálu přímo z velkého kanonického potenciálu. Nejdříve si rozdělíme celý objem na miniobjemy ΔV_i , uvnitř kterých je vnější potenciál konstantní, tj $U(\vec{q}) = U_i$, $\vec{q} \in \Delta V_i$. Tím rozbijeme celý systém na soubor podsystémů v termodynamické rovnováze. Tyto subsystémy si mohou mezi sebou vyměňovat energii i částice. Tj. jako celek musí být popsány velkým kanonickým souborem se stejným chemickým potenciálem a stejnou teplotou. Z Gibbsovy-Duhemovy relace pro jeden element celého systému platí

$$\begin{aligned} p\Delta V_i &= k_b T \ln \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N! h^{3N}} \left[\int d^3q d^3p e^{-\beta(p^2/2m+U_i)} \right]^N \\ &= k_b T \ln \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \left(\frac{\Delta V_i}{\lambda^3}\right)^N e^{-\beta N U_i}, \\ p \Delta V_i &= k_b T e^{\beta(\mu-U_i)} \frac{\Delta V_i}{\lambda^3}. \end{aligned}$$

Abychom uzavřeli stavovou rovnici musíme ještě vyloučit chemický potenciál pomocí počtu částic. Z definice

$$N_i = - \frac{\partial \Omega_i}{\partial \mu} = \frac{\Delta V_i}{\lambda^3} e^{\beta(\mu-U_i)}.$$

Celkový počet částic potom je

$$\begin{aligned} N &= \sum_i N_i = e^{\beta\mu} \frac{1}{\lambda^3} \sum_i \Delta V_i e^{-\beta U_i} \\ &= e^{\beta\mu} \frac{1}{\lambda^3} \int d^3q e^{-\beta U_i}. \end{aligned}$$

Dosazením této rovnice do rovnice pro tlak dostaneme

$$p_i = k_b T \frac{N e^{-\beta U_i}}{\sum_i \Delta V_i e^{-\beta U_i}}.$$

Analogicky dostaneme Boltzmannův vztah pro rozdělení částic

$$N_i = N \frac{\Delta V_i e^{-\beta U_i}}{\sum_i \Delta V_i e^{-\beta U_i}}.$$

Kapitola 4

Kvantová statistická mechanika

4.1 Postulát kvantové statistické mechaniky a matice hustoty

Každý systém v kvantové mechanice se nachází v nějakém stavu $|\Psi\rangle$, který je vektorem ze stavového Hilbertova prostoru. Tomuto stavu odpovídá vlnová funkce $\Psi(q) = \langle q|\Psi\rangle$, kde q je zobecněná souřadnice. Jestliže $|\Phi_n\rangle$ je úplný ortonormální systém na stavovém prostoru, potom lze $|\Psi\rangle$ vyjádřit

$$\Psi = \sum_n c_n |\Phi_n\rangle,$$

kde c_n jsou časově závislé konstanty, které určíme z řešení odpovídající Schrödingerovy rovnice. Fyzikálním, měřitelným veličinám potom odpovídají *samosdružené operátory* \hat{O} na stavovém prostoru. Jestliže provádíme laboratorní měření, potom neměříme okamžitou hodnotu, ale časově vystředovanou, tj.

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\sum_{n,m} \overline{(c_n, c_m)} \langle \Phi_n | \hat{O} | \Phi_m \rangle}{\sum_n \overline{c_n, c_n}}, \quad (4.1)$$

přičemž časová střední hodnota je brána přes čas mnohem menší, než je rozlišovací čas měřícího aparátu, ale mnohem delší, než typické časy molekulárních procesů.

Tzn., každému kvantovému stavu přiřadíme soubor projekcí $\{c_n\}$, které úplně popisují daný stav a jeho časový vývoj. Proto fázový prostor klasické mechaniky nahradíme stavovým prostorem \mathcal{H} , kde souřadnicemi jednotlivých stavů jsou právě koeficienty $\{c_n\}$. Jelikož se statistická mechanika zabývá soubory s 10^{23} částic, musíme i v kvantové mechanice zformulovat postulát o rozložení pravděpodobnosti izolované soustavy. Lze jej shrnout do dvou předpokladů:

Postulát stejných pravděpodobností :

$$\overline{(c_n, c_n)} = \begin{cases} \text{konst. pro } (E < E_n < E + s) \\ 0 \end{cases} \quad (4.2)$$

Postulát náhodných fází

$$\overline{(c_n, c_m)} = 0 \quad \text{pro } n \neq m. \quad (4.3)$$

když jsme stavy Φ_n vybrali jako vlastní stavy odpovídajícího hamiltoniánu \hat{H} , který je nyní samozřejmě samosdruženým operátorem. Tzn., že kvantové statistické soubory lze popsat *nekoherentní směsí* vlastních stavů operátoru hamiltoniánu. Střední hodnoty operátorů měřitelných veličin 4.1 potom lze zapsat

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\sum_n |c_n|^2 \langle \Phi_n | \hat{O} | \Phi_n \rangle}{\sum_n |c_n|^2}. \quad (4.4)$$

Kvantové stavy odpovídající statistickým souborům lze výhodně zapsat v invariantní formě, tj. nezávisle na výběru ortonormálního systému $\{|\Phi_n\rangle\}$, pomocí operátoru matice hustoty $\hat{\rho}$. Tento operátor je definován v ortonormálním systému vlastních stavů hamiltoniánu

$$\hat{\rho} = \sum_n c_n |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n|. \quad (4.5)$$

Pomocí tohoto operátoru lze zapsat střední hodnoty měřitelných veličin vztahem

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\sum_n \langle \Phi_n | \hat{\rho} \hat{O} | \Phi_n \rangle}{\sum_n \langle \Phi_n | \hat{\rho} | \Phi_n \rangle} = \frac{\text{Tr}[\hat{\rho} \hat{O}]}{\text{Tr} \hat{\rho}}. \quad (4.6)$$

V analogii s klasickou statistickou mechanikou lze definovat statistický operátor zobecňující rozdělovací funkci $w(x)$ na fázovém prostoru

$$\hat{w} = \frac{1}{\text{Tr} \hat{\rho}} \hat{\rho}. \quad (4.7)$$

Stejně tak jako klasická rozdělovací funkce splňuje Liouvilleovu rovnici, tak kvantový operátor hustoty splňuje *von Neumannovu rovnici*

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}], \quad (4.8)$$

která je důsledkem Schrödingerovy rovnice. Kvantová statistická mechanika popisuje tzv. *smíšené stavy*, které jsou nekoherentní superpozicí *čistých stavů*, neboli vlastních stavů úplného systému měřitelných veličin. Tj. čisté stavy jsou charakterizovány operátorem hustoty s projekcí do jediného stavu, tj.

$$\hat{\rho}_\Psi = |\Psi\rangle \langle \Psi|, \quad (4.9)$$

kdežto smíšený stav je popsán maticí hustoty s projekcemi do více než jednoho stavu. Jestliže změníme bázi stavů $\{|\Phi_n\rangle\}$ na jinou, např. $\{|\chi_n\rangle\}$, potom matice hustoty již nemá diagonální tvar

$$\hat{\rho} = \sum_{m,n} c_{n,m} |\chi_n\rangle \langle \chi_m|. \quad (4.10)$$

Čistý stav se pozná podle faktorizace $C_{n,m} = C_n^* C_m$.

4.2 Kvantové statistické soubory a třetí věta termodynamiky

Stejně jako v klasické statistické mechanice definujeme i v kvantové mechanice statistické soubory. Vyjdeme nejdříve z izolovaného systému, tj. mikrokanonického souboru. Jestliže

se zkoumaný systém nachází v konečném objemu, vlastní energie hamiltoniánu jsou diskrétní.

Platí

$$\begin{aligned}\hat{H}|\Phi_n\rangle &= E_n|\Phi_n\rangle, \\ \langle\Phi_n|\Phi_m\rangle &= \delta_{nm}, \\ \langle\Phi_n|\hat{H}|\Phi_m\rangle &= E_n\delta_{nm}.\end{aligned}\tag{4.11}$$

Víme, že operátor matice hustoty je diagonální v energetické reprezentaci, tj. $\langle\Phi_n|\hat{\rho}|\Phi_m\rangle \sim \delta_{nm}$, neboli

$$\hat{\rho} = \sum_m p_m |\Phi_m\rangle\langle\Phi_m|. \tag{4.12}$$

Z postulátu stejných pravděpodobností dostaneme $p_m = \text{konst}$ pro $E < E_m < E_m + \Delta$. Přičemž tuto konstantu určíme z normalizace, kterou na operátor matice hustoty naložíme, tj.

$$\text{Tr } \hat{\rho} = \sum_m p_m = 1, \tag{4.13}$$

kde $p_m \geq 0$ jsou pravděpodobnosti.

Označíme "fázový objem"

$$\Delta\Phi(E) = \text{Tr} \left(\sum_m^{E < E_m < E+s} |\Phi_m\rangle\langle\Phi_m| \right) = \sum_m^{E < E_m < E+s} 1 = \begin{array}{l} \text{počet stavů s energií} \\ \text{mezi } E \text{ a } E + s \end{array} \tag{4.14}$$

Z 4.12 a 4.14 dostaneme

$$\hat{\rho}_{\text{micro}} = \frac{1}{\Delta\Phi(E)} \sum_m^{E < E_m < E+s} |\Phi_m\rangle\langle\Phi_m|. \tag{4.15}$$

Pomocí této matice hustoty můžeme opět definovat termodynamické funkce. Kvantová partiční suma a entropie jsou

$$Z_{\text{mic}}(E) = \Delta\Phi(E), \tag{4.16}$$

$$S(E) = k_B \ln \Delta\Phi(E). \tag{4.17}$$

Entropii v termodynamické limitě můžeme ještě definovat ekvivalentním způsobem pomocí hustoty stavů $D(E) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\Delta\Phi(E)}{\Delta}$

$$S(E) = k_B \ln D(E), \tag{4.18}$$

$$Z_{\text{micro}} = D(E)\epsilon_0, \tag{4.19}$$

kde ϵ_0 je jednotka energie.

Entropii také můžeme definovat pomocí počtu stavů s energií menší než E , $\Phi(E)$, tedy

$$S(E) = k_B \ln \Phi(E). \tag{4.20}$$

Jestliže statistický soubor není úplně izolován a je v termodynamické rovnováze s tepelnou lázní, potom je operátor hustoty determinován *kanonickým rozdělením*, tj.

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\text{Tr } e^{-\beta\hat{H}}} e^{-\beta\hat{H}}. \tag{4.21}$$

Tento vztah můžeme odvodit úplně analogicky jako v klasické statistické mechanice.

Jestliže ještě připustíme výměnu částic mezi zkoumaným systémem a lázní, potom je potřeba rozšířit stavový prostor s N částicemi na direktní sumu stavových prostorů s libovolným počtem částic. Na tomto prostoru zavedeme ještě operátor počtu částic \widehat{N} a statistický operátor *velkého kanonického souboru* je

$$\widehat{\rho} = \frac{e^{-\beta(\widehat{H}-\mu\widehat{N})}}{\text{Tr } e^{-\beta(\widehat{H}-\mu\widehat{N})}}. \quad (4.22)$$

Pro termodynamické potenciály a veličiny platí potom v kvantové statistické mechanice úplně stejné relace jako v klasické teorii (paragraf 3.6).

Na závěr tohoto paragrafu ještě ukážeme platnost třetí hlavní věty termodynamiky, která tvrdí:

Entropie termodynamického systému při absolutní nule ($T = 0$) je univerzální konstanta, kterou je možné položit rovnu nule.

Systém při nulové teplotě se nachází ve stavu s nejnižší energií, protože pro $\beta \rightarrow \infty$ je $\widehat{\rho} = |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|$. Pokud má systém diskrétní energie, tak

$$S(E, T = 0) = k_B \ln 1 = 0$$

a třetí věta je explicitně splněna. Potíže nastávají v systémech s degenerovaným základním stavem a v systémech se spojitým spektrem. Tam již žádný rigorózní argument není možné použít. Zde má již třetí věta termodynamiky empirický charakter z extrapolace existujících systémů. Podstatné zde je, že degenerace základního stavu má asymptotiku $g \equiv N^\alpha$, tj.

$$S(E, T = 0) = k_B \ln g = \alpha k_B \ln N \ll N \quad (4.23)$$

a opět hustota entropie je opět rovna nule. Jediné možné narušení třetí věty termodynamiky by byla degenerace $g \equiv e^N$, která zatím nebyla v přírodě pozorována.

4.3 Kvantové ideální plyny, Bose-Einsteinovo a Fermi-Diracovo rozdělení

V kvantové statistické mechanice stavový prostor nahrazuje fázový prostor. Fázový objem je nahrazen počtem kvantových stavů. Jednotlivé kvantové stavy se rozlišují pomocí úplného systému komutujících operátorů. Jestliže zkoumaný kvantový systém je uzavřen v konečném objemu a má konečnou energii, potom možné kvantové stavy jsou nedegenerované a jsou charakterizovány diskrétními kvantovými čísly. Označme soubor kvantových čísel popisujících jednočásticové stavy jako $\alpha_i = (E, n, l, m_l, m_s, \dots)$. Jednočásticová Schrödingerova rovnice na vlastní stavy má tvar

$$\widehat{H}^{(i)}|\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle = \epsilon_{\alpha_i}|\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle. \quad (4.24)$$

Uvažujeme-li nyní ideální plyn, tj. systém neinteragujících částic, potom celkový hamiltonián je

$$\widehat{H}_N = \sum_{i=1}^N \widehat{H}^{(i)}, \quad (4.25)$$

kde \widehat{H}^i je jednočásticový hamiltonián i -té částice plynu.

N -částicové stavy jsou direktním produktem jednočásticových stavů

$$|\varphi_N\rangle \equiv |\varphi_{\alpha_1} \dots \varphi_{\alpha_N}\rangle \equiv |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle \otimes |\varphi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle \otimes \dots \otimes |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle. \quad (4.26)$$

Takto zkonstruovaný N -částicový stav ovšem nebere do úvahy nerozlišitelnost částic. Tzn. $|\varphi_N\rangle$ odpovídá stav N rozlišitelných částic. Kvantová dynamika však není schopna sledovat "trajektorie" jednotlivých částic, ale pouze vnímat částice jako nerozlišitelné objekty. Správným kvantově mechanickým stavem N částic musí být vektor nerozlišující pořadí v direktním součinu. Vytvoříme tedy dvě možné permutace v direktním součinu 4.26

$$|\varphi_N^{(\pm)}\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (\pm 1)^p \mathcal{P} \left(|\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle |\varphi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle \dots |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle \right) \quad (4.27)$$

kde \mathcal{P} je permutace činitelů v direktním součinu a p je řád permutace. Symetrické permutace a vektor $|\varphi_N^{(+)}\rangle$ popisují tzv. *bosony*, kdežto antisymetrické permutace a vektor $|\varphi_N^{(-)}\rangle$ *fermiony*. Z definice 4.27 ihned plyne *Pauliho princip*, totiž že identické fermiony se nemohou nacházet ve stejném kvantovém stavu, tj. kdy $|\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle = |\varphi_{\alpha_j}^{(j)}\rangle$. Potom $|\varphi_N^{(-)}\rangle = 0$. Pauli odvodil z principu unitarity a kauzality větu o vztahu spinu a statistiky. Platí, že částice s celočíselným spinem jsou bosony a řídí se Bose-Einsteinovou statistikou. Částice s poločíselným spinem jsou fermiony a řídí se Fermiho-Diracovou statistikou. Mezi bosony patří fotony, fonony, intermediální bosony a složené částice (α -částice). Mezi fermiony patří elektrony a nukleony.

Kvantové mnohočásticové stavy je vhodné reprezentovat na tzv. *Fockově prostoru*. Formálně lze napsat, že

$$\mathcal{H}_{\text{Fock}} = \sum_{N=0}^{\infty} \oplus \mathcal{H}_N, \quad (4.28)$$

kde \mathcal{H}_N jsou N -částicové stavové prostory. Stavy ve Fockově prostoru jsou tzv. Slaterovy determinanty, které lze zapsat v následujícím tvaru:

$$|\varphi_N^{(-)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle & |\varphi_{\alpha_1}^{(2)}\rangle & \dots & |\varphi_{\alpha_1}^{(N)}\rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ |\varphi_{\alpha_N}^{(1)}\rangle & |\varphi_{\alpha_N}^{(2)}\rangle & \dots & |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle \end{vmatrix}. \quad (4.29)$$

Jednotlivé N -částicové stavy lze charakterizovat pomocí tzv. obsazovacích čísel n_{α_i} vyjadřující počet částic v daném kvantovém stavu α_i , tj.

$$|\varphi_N^{(\pm)}\rangle \rightarrow |N; n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(\pm)} = \frac{C_{\pm}}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (\pm 1)^p \mathcal{P} \left(|\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle \dots |\varphi_{\alpha_1}^{(n_{\alpha_1})}\rangle \right) \dots, \quad (4.30)$$

kde výraz $|\varphi_{\alpha_i}^{(N_i)}\rangle$ se na pravé straně vyskytuje n_{α_i} -krát.

Normalizační konstanta C_{\pm} je určena počtem ekvivalentních výběrů částic s daným počtem obsazovacích čísel, tj.

$$C_{\pm} = \left(\prod_{i=1}^N n_i! \right)^{-1/2}. \quad (4.31)$$

Tato konstanta je vybrána tak, aby stavy $|N; n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle$ byly ortonormální, na rozdíl od Slaterových determinantů, tj.

$$\pm \langle N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots | N'; \dots, n'_{\alpha_i}, \dots \rangle = \delta_{NN'} \prod_i \delta_{n_{\alpha_i} n'_{\alpha_i}}. \quad (4.32)$$

Význačnou charakteristikou Fockova prostoru je tzv. *cyklický vektor*. Tento cyklický vektor je něco jako počátek souřadnic v klasické mechanice a je to stav bez částic, neboli vakuum. Uvědomme si, že v kvantové mechanice i vakuum obsahuje tzv. nulové kmity a tedy jakousi zbytkovou energii, takže vlastně i vakuum je netriviálním stavem. Zvláště pak v interagujících systémech. Ortonormální bázi Fockova prostoru lze generovat pomocí tzv. kreačních operátorů, který je definován pro bosony

$$a_{\alpha_i}^\dagger |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(+)} = \sqrt{n_{\alpha_i} + 1} |N + 1; \dots, n_{\alpha_i} + 1, \dots\rangle^{(+)} \quad (4.33)$$

a pro fermiony

$$c_{\alpha_i}^\dagger |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(-)} = (-1)^{N_i} \delta_{n_{\alpha_i} 0} |N + 1; \dots, n_{\alpha_i} + 1, \dots\rangle^{(-)}, \quad (4.34)$$

přičemž $n_{\alpha_i} = 0, 1$ a $N_i = \sum_{j=1}^{i-1} n_{\alpha_j}$. Hermitovsky sdružené operátory k nim se nazývají anihilační operátory a platí pro ně

$$a_{\alpha_i} |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(+)} = \sqrt{n_{\alpha_i}} |N - 1; \dots, n_{\alpha_i} - 1, \dots\rangle^{(+)}, \quad (4.35)$$

$$c_{\alpha_i} |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(-)} = (-1)^{N_i} \delta_{n_{\alpha_i} 0} |N - 1; \dots, n_{\alpha_i} - 1, \dots\rangle^{(-)}. \quad (4.36)$$

Jestliže $|0\rangle$ je Fockovo vakuum, tak definatoricky

$$a_{\alpha_i} |0\rangle = c_{\alpha_i} |0\rangle = 0. \quad (4.37)$$

Pro tyto kreační a anihilační operátory platí fundamentální komutační relace

$$\begin{aligned} [a_{\alpha_r}, a_{\alpha_s}] &= [a_{\alpha_r}^\dagger, a_{\alpha_s}^\dagger] = 0 & [a_{\alpha_r}, a_{\alpha_s}^\dagger] &= \delta_{rs} \\ \{c_{\alpha_r}, c_{\alpha_s}\} &= \{c_{\alpha_r}^\dagger, c_{\alpha_s}^\dagger\} = 0 & \{c_{\alpha_r}, c_{\alpha_s}^\dagger\} &= \delta_{rs}, \end{aligned} \quad (4.38)$$

kde $\{a, b\} = ab + ba$ je antikomutátor.

Zápis stavů na Fockově prostoru pomocí obsazovacích čísel a kreačních a anihilačních operátorů se nazývá druhé kvantování a je fundamentálním teoretickým prostředkem popisu kvantové statistiky mnoha částic. Kvantová statistika (druhé kvantování) popisuje stavy pomocí slaterových determinantů a měřitelné veličiny pomocí operátorů složených výlučně z kreačních a anihilačních operátorů. Např. operátor počtu částic je

$$\hat{N}_{(\pm)} = \sum_i \begin{cases} a_{\alpha_i}^\dagger a_{\alpha_i} \\ c_{\alpha_i}^\dagger c_{\alpha_i} \end{cases}, \quad (4.39)$$

kinetická energie

$$\hat{H}_{\text{kin}} = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \begin{cases} a_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger a_{\mathbf{k}\alpha} \\ c_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger c_{\mathbf{k}\alpha} \end{cases}. \quad (4.40)$$

Fockův prostor je fundamentálním stavovým prostorem kvantové statistické mechaniky. Explicitně vychází z proměnného počtu částic a proto fundamentálním kvantovým

statistickým souborem je *velký kanonický soubor*. Partiční suma na Fockově prostoru potom je

$$Z(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}_N - \mu\hat{N})}. \quad (4.41)$$

V případě ideálního plynu máme

$$\hat{H}_N = \sum_{i=1}^N \hat{H}^{(i)1}, \quad \hat{H}^{(i)1} = \epsilon_i \hat{n}_i, \quad (4.42)$$

kde $\hat{n}_i = \begin{cases} a_i^\dagger a_i \\ c_i^\dagger c_i \end{cases}$. Tudiž

$$\begin{aligned} Z(T, V, \mu) &= \sum_{N=1}^{\infty} \sum_{\{n_i\}}^{\sum n_i=N} e^{-\beta \sum_i n_i (\epsilon_i - \mu)} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{-\beta \sum_i n_i (\epsilon_i - \mu)} \\ &= \prod_i \left(\sum_{n_i} e^{-\beta \sum_i n_i (\epsilon_i - \mu)} \right). \end{aligned} \quad (4.43)$$

Nyní dostaneme rozdílné výsledky pro bosony $n_i = 1, 2, \dots, \infty$

$$Z^{(+)}(T, V, \mu) = \prod_i \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}} \right] \quad (4.44)$$

a fermiony $n_i = 0, 1$

$$Z^{(-)}(T, V, \mu) = \prod_i \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \right]. \quad (4.45)$$

Odpovídající velké kanonické potenciály jsou:

$$\Omega^{(+)}(T, V, \mu) = +k_B T \sum_i \ln \left[1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \right], \quad (4.46)$$

$$\Omega^{(-)}(T, V, \mu) = -k_B T \sum_i \ln \left[1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \right]. \quad (4.47)$$

Z velkého kanonického potenciálu získáme střední počet částic

$$\begin{aligned} \langle \hat{N} \rangle^{(+)} &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z^{(+)}(T, V, \mu) = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1}, \\ \langle \hat{N} \rangle^{(-)} &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z^{(-)}(T, V, \mu) = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1}. \end{aligned} \quad (4.48)$$

Z těchto rovnic nalezneme μ jako funkci $\langle \hat{N} \rangle$ a dostaneme stavovou rovnici ideálního kvantového plynu:

$$pV = k_B T \ln Z^{(\pm)}(T(\langle V \rangle), \mu(T, V, \langle N \rangle^{\pm})). \quad (4.49)$$

Stejně jako v klasické statistické mechanice bylo možné přejít u ideálních plynů od N -částicového fázového prostoru k "střednímu" jednočásticovému, je i kvantové statistické mechanice možné ideální plyny popisovat pomocí *středního obsazovacího čísla* jednočásticových kvantových stavů α_r s energií ϵ_r . Z 4.48 dostaneme

$$\langle \hat{N} \rangle^{(\pm)} = \sum_r \nu_r^{\pm},$$

kde

$$\nu_r^{(\pm)} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} \mp 1}. \quad (4.50)$$

$\nu_r^{(+)}$ je tzv. *Boseho-Einsteinovo rozdělení*, kdežto $\nu_r^{(-)}$ je *Fermiho-Diracovo rozdělení*. V případě velkých energií ($\epsilon_r - \mu \gg k_B T$) se obě kvantová rozdělení redukují na Boltzmannovo rozdělení. Rozdíly mezi klasickou a kvantovou mechanikou se stávají patrnými teprve až při nízkých teplotách a malých energiích ($\epsilon_r - \mu \sim k_B T$). Z 4.50 rovněž plyne, že pokud $\epsilon_r \geq 0$, potom $\mu \leq 0$, abychom dostali konzistentní pravděpodobnostní rozdělení. Kritický bod $\mu = 0$ odpovídá *Boseho-Einsteinově kondenzaci*, kterou se budeme zabývat v kapitole 6.

Kapitola 5

Teorie fluktuací a obecné vlastnosti statistických sum

V paragrafu 3.6 jsme ukázali, že termodynamické potenciály odvozené z různých statistických souborů jsou v termodynamické limitě stejné, tj. že existuje pouze jediná rovnovážná termodynamika odvozená ze statistické mechaniky. Tímto postupem jsme však nedokázali úplnou ekvivalenci statistických souborů, neboť jsme dosud nemluvili o *fluktuacích* fyzikálních veličin v jednotlivých souborech. Např. energie je pevně dána v mikrokanonickém souboru kdežto je neurčena v kanonickém rozdělení. Dosud víme, že nejpravděpodobnější energie kanonického rozdělení je energie mikrokanonického rozdělení. K úplné ekvivalenci různých statistických souborů potřebujeme ukázat, že fluktuace fyzikálních veličin jsou zanedbatelné v termodynamické limitě. Navíc při odvození kanonického a velkého kanonického souboru z mikrokanonického jsme vycházeli z konečné energie tepelné lázně E_L , přesto však jsme v rozdělení energií kanonického souboru integrovali i přes energie $E > E_L$. Totéž platí o počtu částic ve velkém kanonickém souboru. Tyto příspěvky jsou však stejně zanedbatelné jako fluktuace těchto veličin pro dostatečně velký počet částic.

5.1 Gibbsova metoda výpočtu kvadratických fluktuací

Mírou fluktuací veličin ve statistických souborech jsou *korelační momenty*, případně *korelační funkce*. Korelace jsme definovali v kap. 1. Obecně korelační momenty (funkce) lze psát

$$\chi(F_1^{k_1}, \dots, F_n^{k_n}) = \langle (F_1 - \langle F_1 \rangle)^{k_1} \dots (F_n - \langle F_n \rangle)^{k_n} \rangle. \quad (5.1)$$

Nás budou nejvíce zajímat *kvadratické korelace* ($k_i = 2$) popisující fluktuace fyzikálních veličin. Pro libovolnou fyzikální veličinu označíme

$$\Delta F = \langle (F_1 - \langle F_1 \rangle)^2 \rangle^{1/2}, \quad (5.2)$$

což je variance veličiny F . Relativní fluktuace je potom

$$\Delta_{rel} F = \frac{\Delta F}{\langle F^2 \rangle^{1/2}}. \quad (5.3)$$

Fyzikální veličiny nezávisí na výběru statistického souboru, pokud jejich střední hodnoty jsou stejné a relativní fluktuace zanedbatelné.

Budeme uvažovat kanonické rozdělení s hamiltoniánem $H(x)$. Budou nás zajímat fluktuace fyzikálních veličin $A_k(x)$. Z tohoto důvodu rozšíříme původní hamiltonián o tyto "zobecněné síly" A_k :

$$dH(x; a) = dH(x) + \sum_k A_k da_k. \quad (5.4)$$

Volná energie s tímto novým Hamiltoniánem potom je:

$$-\beta F(N, T, V; a) = \ln \int d\mu_N(x) e^{-\beta H(x; a)}. \quad (5.5)$$

Nyní snadno zjistíme, že

$$\langle A_k \rangle = \frac{\partial F(N, T, V; a)}{\partial a_k} = \left\langle \frac{\partial H(x; a)}{\partial a_k} \right\rangle. \quad (5.6)$$

Za předpokladu, že veličiny A_k *nezávisí na* $\{a_l\}$, potom

$$\text{cov}(A_k A_l) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 F(N, T, V; a)}{\partial a_k \partial a_l}. \quad (5.7)$$

Zcela obecně platí následující lemmata:

$$\mathbf{1. \text{Gibbsovo lemma:}} \quad \left[\frac{\partial \langle \phi \rangle}{\partial \beta} = -\langle (\phi - \langle \phi \rangle)(H - \langle H \rangle) \rangle \right] \quad (5.8)$$

$$\mathbf{2. \text{Gibbsovo lemma:}} \quad \left[\frac{\partial \langle \phi \rangle}{\partial a} - \left\langle \frac{\partial \phi}{\partial a} \right\rangle = -\beta \left\langle \left(\frac{\partial H}{\partial a} - \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle \right) (\phi - \langle \phi \rangle) \right\rangle \right] \quad (5.9)$$

Obě lemmata získáme přímým derivováním středované veličiny $\langle \phi \rangle$. Druhé lemma 5.9 je zobecněním vztahu 5.7. Tato lemmata můžeme využít na výpočet fluktuací fyzikálních veličin. Výpočet korelací a fluktuací pomocí derivací a vztahů 5.7-5.9 se nazývá *Gibbsova metoda* a je ekvivalentem výpočtu momentů distribuční funkce z generujícího funkcionálu. Z 5.8 snadno vypočteme fluktuace energie v kanonickém rozdělení:

$$\begin{aligned} \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle &= -\frac{dU(N, S, V)}{d\beta} = -\left(\frac{dU}{dS} \right)_{N, V} \left(\frac{dS}{d\beta} \right)_{N, V} \\ &= -T(k_B T^2) \left(\frac{dS}{dT} \right)_{N, V} = k_B T^2 C_V = N k_B T^2 c_V. \end{aligned}$$

Tudíž relativní fluktuace energie je

$$\Delta_{rel} E = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{k_B T^2}{U^2} T c_V}. \quad (5.10)$$

Tzn. že energie v kanonickém souboru podléhá *normálnímu rozdělení* se středem $E = \langle H \rangle = U$ a šířkou rozdělení $\Delta E = \sqrt{2N k_B T^2 c_V}$.

Volná energie kanonického souboru je pak dána $F \approx U - TS - 1/2 k_B T \ln(N c_V)$, kde S je entropie mikrokanonického souboru. Poslední člen je úměrný pouze $\ln N$, kdežto první dva N . Tzn., že příspěvek od fluktuací volné energie je zanedbatelný.

Analogicky odvodíme fluktuace počtu částic ve velkém kanonickém rozdělení. Z 5.9 a z vlastnosti $\left\langle \frac{\partial N}{\partial \mu} \right\rangle = 0$ dostaneme

$$(N - \langle N \rangle)^2 = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} = -k_B T V \frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2}, \quad (5.11)$$

když jsme ještě použili vztahu 3.70. Nyní od proměnné μ přejdeme k proměnné $v = V/N$. Platí následující vztahy

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = f(v) - v \frac{\partial f(v)}{\partial v},$$

kde $f = F/N$, $P = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_{T,N}$. Odtud dostaneme

$$\frac{\partial \mu}{\partial v} = -v \frac{\partial^2 f}{\partial v^2}, \quad \frac{\partial P}{\partial \mu} = \frac{\partial v}{\partial \mu} \frac{\partial P}{\partial v} = \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)^{-1} \frac{\partial P}{\partial v} = v^{-1}.$$

Dále potom

$$\frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} = \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{v} \right) = -\frac{1}{v^2} \frac{\partial v}{\partial \mu} = -\frac{1}{v^2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial v} \right)^{-1} = \frac{1}{v^3} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} \right)^{-1}.$$

Označíme izotermickou kompresibilitu:

$$\boxed{\kappa_T = \frac{1}{v} \left(\frac{d^2 f}{dv^2} \right)^{-1} = -\frac{1}{v} \left(\frac{dP}{dv} \right)_{T,N}^{-1}}, \quad (5.12)$$

kteřá pro fluktuace částic hraje stejnou roli jako měrné teplo na částici pro fluktuace energie. 5.11 můžeme pomocí 5.12 zapsat $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle N \rangle k_B T \kappa_T / V$, tzn.:

$$\boxed{\Delta_{rel} N = \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \sqrt{k_B T \frac{\kappa_T}{v}}}. \quad (5.13)$$

Veličina $\beta v = \kappa_T^0$ je kompresibilita ideálního plynu. Stejným způsobem jako v případě kanonického souboru jsou fluktuace počtu částic ve velkém kanonickém souboru v termodynamické limitě zanedbatelné a korekce k termodynamickým potenciálům a měřitelným veličinám vymizí jako $N^{-1/2}$ vůči jejich středním hodnotám.

Již dříve jsme uvedli, že princip maximality entropie (minimality volné energie) vyžaduje, aby $C_V > 0$ a $\kappa_T > 0$. Obdobně při existenci dalších zobecněných sil (magnetické pole atd.) musí být odpovídající druhé derivace (susceptibility) *kladné*, aby výsledek rovnovážná termodynamika odpovídala *stabilnímu řešení!*

5.1.1 99a-99f...

5.2 Darwinova - Fowlerova metoda

V minulém paragrafu jsme dokázali matematickou ekvivalenci statistických souborů v termodynamické limitě pomocí Gibbsovy metody fluktuací. V úloze 5 a cvičení 2 jsme viděli, že např. kanonické rozdělení energií lze odvodit z nejpravděpodobnějšího rozdělení

při určité vedlejší podmínce (zachování celkové energie). Při tomto odvození bylo potřeba použít Stirlingovu formuli. V tomto paragrafu ukážeme, že ať klasické či kvantové statistické rozdělení (kanonické) lze odvodit zcela obecně tzv. *Darwinovou - Fowlerovou metodu* z nejpravděpodobnějšího rozdělení energií s vedlejšími podmínkami, aniž bychom užili metody Lagrangeových multiplikátorů (úloha 5, cvičení 2) a Stirlingovy formule. Toto nové odvození nám v trochu jiném světle objasní pravděpodobnostní charakter rovnovážné statistické mechaniky a význam termodynamické limity, která vede na tzv. metodu sedlového bodu pro analytické funkce.

Předpokládejme tedy, že máme M ekvivalentních, ale rozlišitelných souborů, z nichž každý se může nacházet v nějakém z energetických stavů $E_0, E_1, \dots, E_k, \dots$. Budeme vycházet z toho, že $E_0 = 0$ a E_k jsou přirozená čísla bez společného dělitele. Toho je možné dosáhnout jestliže máme konečný systém na vhodné energetické škále. Potom je naším úkolem najít *nejpravděpodobnější* rozdělení $\{m_k\}$ nezáporných celých čísel, která udávají četnost obsazení energetické hladiny E_k , přičemž máme splnit:

$$\sum_{k=0}^{\infty} m_k = M, \quad (5.14)$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} E_k m_k = MU, \quad (5.15)$$

kde jak M , tak U jsou přirozená čísla. Počet realizací jednoho rozdělení je

$$W\{m_k\} = \frac{M!}{m_0! m_1! \dots} \quad (5.16)$$

a střední hodnota

$$\langle m_k \rangle \equiv \frac{\sum'_{\{m_i\}} m_k W\{m_k\}}{\sum'_{\{m_i\}} W\{m_k\}},$$

přičemž $\sum'_{\{m_i\}}$ označuje odpovídající sumaci přes rozdělení $\{m_i\}$ s podmínkami 5.14 a 5.15. V dalším kroku zobecníme $W\{m_k\}$ na

$$W\{m_k, g_k\} = M! \frac{g_0^{m_0} g_1^{m_1}}{m_0! m_1!} \dots \quad (5.17)$$

tak, abychom dostali *vytvorující funkci*

$$\Gamma(M, U) = M! \sum'_{\{m_i\}} W\{m_k, g_k\}. \quad (5.18)$$

Střední hodnoty součinů proměnných m_k potom jsou

$$\langle m_{i_1} \dots m_{i_l} \rangle = g_{i_1} \frac{\partial}{\partial g_{i_1}} \dots g_{i_l} \frac{\partial}{\partial g_{i_l}} \Gamma(M, U) \Big|_{g_i=1}, \quad (5.19)$$

o čemž se snadno přesvědčíme z 5.17 a 5.18. Co je pro výpočet vytvorující funkce obtížné jsou omezení 5.14 a 5.15. Proto přejdeme k nové funkci

$$G(M, z) = \sum_{U=0}^{\infty} z^{MU} \Gamma(M, U), \quad (5.20)$$

kde přirozeně U je nezáporné celé číslo a $z \in \mathcal{C}$.

Jestliže vyjádříme $G(M, z)$ pomocí sumací přes konfigurace, potom

$$G(M, z) = \sum_{m_0, m_1, \dots; \sum m_i = M} \frac{M!}{m_0! m_1! \dots} [(g_0 z^{E_0})^{m_0} (g_1 z^{E_1})^{m_1} \dots] = \left(\sum_{k=0}^{\infty} g_k z^{E_k} \right)^M.$$

Omezení na celkovou energii je identicky splněno a neomezuje sumace přes obsazovací čísla! Označme dále

$$f(z) = \sum_{k=0}^{\infty} g_k z^{E_k}. \quad (5.21)$$

Z Laurantovy věty komplexní analýzy dostaneme zpětnou transformaci od $G(M, z)$ ke $\Gamma(M, U)$

$$\Gamma(M, U) = \frac{1}{2\pi i} \oint dz \frac{[f(z)]^M}{z^{MU+1}} = \frac{1}{2\pi i} \oint dz I(z), \quad (5.22)$$

přičemž integrační křivka obepíná $z = 0$ a leží v oblasti analyticity integrandu $I(z)$. Pro $z = x \in \mathcal{R}^1$ je $f(x)$ monotóně rostoucí a x^{-MU-1} je monotóně klesající. Proto na intervalu $(0, R)$ má integrand $I(x)$ *minimum*. Jestliže uvažujeme $I(z)$, $z \in \mathcal{C}$ v okolí x_0 , kde $I(x)$ má minimum, potom zjistíme, že $I(z)$ je analytická funkce, tj. $\frac{dI(z)}{dz^*} = 0$. Odtud získáme Cauchyho - Riemannovy rovnice ($z \frac{d^2 I(z)}{dz dz^*} = 0$)

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) I(z) = 0 \quad \implies \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} I(x_0) > 0 \quad \frac{\partial^2}{\partial y^2} I(x_0) < 0, \quad (5.23)$$

neboť $I(x)$ nabývá v x_0 minima! Tudíž $z = x_0$ je pro integrand $I(z)$ *sedlový bod*. Zavedeme ještě funkci $g(z)$:

$$I(z) = e^{Mg(z)},$$

tj.

$$g(z) = \ln f(z) - U \ln z, \quad (5.24)$$

když jsme zanedbali členy úměrné $1/M$, neboť nás zajímá pouze termodynamická limita $M \rightarrow \infty$. Sedlový bod x_0 je řešením rovnice

$$g'(x_0) = 0 \quad \Longrightarrow \quad \frac{\sum_k E_k x_0^{E_k}}{\sum_k x_0^{E_k}} = U. \quad (5.25)$$

Navíc v limitě $M \rightarrow \infty$

$$\left(\frac{\partial^2 I}{\partial x^2} \right)_{x \rightarrow x_0} = M g''(x_0) \exp\{M g(x_0)\} \rightarrow_{M \rightarrow \infty} \infty,$$

neboť $g(x_0) > 0$ a $g''(x_0) > 0$. Vzhledem k analytičnosti funkce $g(z)$ v okolí bodu $z = x_0$ ji můžeme rozvinout do mocninné řady $g(z) = g(x_0) + 1/2(z - x_0)^2 g''(x_0) + \dots$

Vyšší členy můžeme zanedbat, neboť v případě $M \rightarrow \infty$ funkce $g(z)$ nabývá v x_0 nekonečně ostré minimum podél reálné osy. Vytvořující funkce $\Gamma(M, U)$ potom je

$$\begin{aligned} \Gamma(M, U) &= e^{Mg(x_0)} \frac{1}{2\pi i} \oint dz \exp\left\{\frac{1}{2} M g''(x_0)(z - x_0)^2\right\} \\ &= e^{Mg(x_0)} \frac{1}{\pi i} \oint dy \exp\left\{-\frac{1}{2} M g''(x_0)(y)^2\right\}, \end{aligned}$$

kde jsme zdeformovali integrační křivku na imaginární osu $z - x_0 = iy$. Tzn.

$$\boxed{\Gamma(M, U) = \frac{e^{Mg(x_0)}}{\sqrt{2\pi M g''(x_0)}}} \quad (5.26)$$

a $1/M \ln \Gamma(M, U) \approx g(x_0) - 1/(2M) \ln[2\pi M g''(x_0)]$, z čehož vyplývá, že v limitě $M \rightarrow \infty$ se vytvořující funkcionál exaktně redukuje na $g(x_0)$. Platí

$$\begin{aligned} g(x_0) &= \ln f(x_0) - U \ln x_0, \\ g''(x_0) &= \frac{f''(x_0)}{f(x_0)} - \frac{U(U-1)}{x_0^2}. \end{aligned}$$

Jestliže označíme $\overline{x_0 = e^{-\beta}}$, potom

$$\begin{aligned} g(x_0) &= \ln \left[\sum_k g_k e^{-\beta E_k} \right] + \beta U, \\ g''(x_0) &= e^{2\beta} \langle (E - U)^2 \rangle. \end{aligned} \quad (5.27)$$

Pro střední hodnotu rozdělení a její fluktuace dostaneme ($g_0 = 1$)

$$\begin{aligned} \frac{\langle m_k \rangle}{M} &= \frac{e^{-\beta E_k}}{\sum_k e^{-\beta E_k}}, \\ \frac{\langle m_k^2 \rangle - \langle m_k \rangle^2}{M^2} &= \frac{1}{M} \frac{\langle m_k \rangle}{M} \left\{ 1 - \frac{\langle m_k \rangle}{M} - \frac{\langle m_k \rangle}{M} \frac{(E_k - U)^2}{\langle (E_k - U)^2 \rangle} \right\}. \end{aligned}$$

Tudíž nejpravděpodobnější rozdělení \overline{m}_k je rovno statistické střední hodnotě $\langle m \rangle_k$ v termodynamické limitě $M \rightarrow \infty$.

Darwinova-Fowlerova metoda odvození nejpravděpodobnější distribuce odvozuje exaktně kanonické rozdělení včetně fluktuací z metody sedlového bodu v komplexní rovině *bez použití přibližné Stirlingovy formule!* Darwinova - Fowlerova metoda není omezena na klasickou nebo kvantovou statistiku a platí zcela obecně.

5.3 Klasická limita partiční funkce

Dosud jsme odděleně vyšetřovali případy klasické a kvantové statistické mechaniky. Jak ale víme, kvantová statistická mechanika je fundamentální a klasická z ní musí být odvozena z principu korespondence. Proto nyní ukažme, že kvantová statistická mechanika přechází v klasickou (Boltzmannovu) v limitě vysokých teplot. Z důvodu přehlednosti provedeme toto odvození pouze pro ideální plyn. Zobecnění na interagující částice lze najít v knize K. Huanga.

Operátor hamiltoniánu pro ideální (homogenní) plyn má tvar

$$\hat{H}(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N) = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2 \psi(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N).$$

Partiční suma kvantového ideálního plynu je

$$Z(N, T, V) = \sum_n \langle \phi_n | e^{-\beta \hat{H}} | \phi_n \rangle, \quad (5.28)$$

kde sumujeme přes všechny kvantové stavy $|\phi_n\rangle$ "Slaterův determinant" daného kvantového stavu n . Jestliže je plyn uzavřen v konečném objemu $V = L^3$, potom hybnosti \vec{p}_i mohou nabývat pouze diskrétní hodnoty $\vec{p}_i = \frac{2\pi\hbar}{L}\vec{n}$, kde \vec{n} je vektor s celočíselnými souřadnicemi. Hamiltonián \hat{H} diagonalizujeme pomocí Slaterova determinantu složeného z jednočásticových funkcí

$$\varphi_{\vec{p}}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{q} \right\}, \quad (5.29)$$

tzn.

$$\langle \Gamma_N | \phi_p \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\vec{p}_1}(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_{\vec{p}_1}(\vec{r}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{\vec{p}_N}(\vec{r}_1) & \dots & \varphi_{\vec{p}_N}(\vec{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (5.30)$$

přičemž $\hat{H}|\phi_p\rangle = \left(1/(2m) \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2\right) |\phi_p\rangle$.

Partiční funkci $Z(N, T, V)$ z 5.28 vypočteme pomocí funkcí 5.30 v termodynamické limitě $N \rightarrow \infty$, tj. $V \rightarrow \infty$ platí

$$\sum_{\vec{p}} \longrightarrow \frac{V}{\hbar^3} \int d^3p \sum_{\{\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N\}} \longrightarrow \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\hbar^3} \int d^3p \right]^N,$$

kde $2\pi\hbar = h$. Tedy

$$\text{Tr } e^{-\beta \hat{H}} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int d^{3N}p d^{3N}q |\phi_p(q)|^2 e^{-\beta \hat{H}p}. \quad (5.31)$$

Na souřadnicích q závisí pouze norma Slaterových determinantů

$$|\phi_p(q)|^2 = \frac{1}{N!} \sum_P (\pm 1)^{P'} \varphi_{\vec{p}_1}^*(\vec{q}_1) \varphi_{P_{\vec{p}_1}}(\vec{q}_1) \dots \varphi_{\vec{p}_N}^*(\vec{q}_N) \varphi_{P_{\vec{p}_N}}(\vec{q}_N).$$

kde P a P' jsou permutace souřadnic částic. Dosadíme vyjádření 5.29 a dostaneme

$$|\phi_p(q)|^2 = \frac{1}{V^N N!} \sum_P (\pm 1)^P \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \vec{p}_1 (\vec{q}_1 - P\vec{q}_1) + \dots + \frac{i}{\hbar} \vec{p}_N (\vec{q}_N - P\vec{q}_N) \right\}.$$

Dosadíme toto vyjádření do 5.31 a dostaneme

$$\begin{aligned}
 \text{Tr } e^{-\beta\hat{H}} &= \frac{1}{N!\hbar^{3N}} \sum_P (\pm 1)^P \int d^{3N}q \left[d^3p e^{-\beta\frac{p^2}{2m}} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot(\vec{q}-P\vec{q})} \right]^N \\
 &= \frac{1}{N!\hbar^{3N}} \sum_P (\pm 1)^P \int d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta\frac{(\vec{p}_1^2+\dots+\vec{p}_N^2)}{2m}} \left[\frac{\int d^3p e^{-\beta\frac{p^2}{2m}} e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot(\vec{q}-P\vec{q})}}{\int d^3p e^{-\beta\frac{p^2}{2m}}} \right]^N \quad (5.32) \\
 &= \frac{1}{N!\hbar^{3N}} \int d^Nq d^Np \exp \left\{ -\frac{\beta}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 \right\} \sum_P (\pm 1)^{|P|} f(\vec{q}_1 - P\vec{q}_1) \dots f(\vec{q}_N - P\vec{q}_N).
 \end{aligned}$$

Přičemž funkce $f(\vec{q})$ je definována:

$$f(\vec{q}) = e^{-\pi\frac{q^2}{\lambda^2}}, \quad \lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}}. \quad (5.33)$$

Konstanta λ je de Broglieova *teplotní vlnová délka*, která vznikne integrací v posledním řádku v 5.32. Jelikož nyní $T \rightarrow \infty$, potom $\lambda \rightarrow 0$ a $f(\vec{q}) \sim 1$ pro $\vec{q} = 0$ a $f(\vec{q}) = 0$ pro $|q| \gg \lambda$, tj. $\vec{q} \neq 0$. Tzn. z úplné sumy přežívá v klasické limitě pouze "diagonální" element $P\vec{q}_i = \vec{q}_i$ a partiční suma je

$$\text{Tr } e^{-\beta\hat{H}} \sim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{N!\hbar^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p e^{-\beta\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}}, \quad (5.34)$$

což je dříve odvozený vztah pro partiční funkci klasického ideálního plynu.

Na závěr ještě určíme první kvantovou korekci ke klasické partiční sumě. Tj. jestliže $\vec{q}_i - \vec{q}_j \gg \lambda$, ale λ je konečné, potom z úplné sumy do kvantové partiční sumy zůstanou první dva členy

$$1 \pm \sum_{Kj} f_{ij}^2 \approx \prod_{Kj} (1 \pm f_{ij}^2) = \exp \left\{ -\beta \sum_{Kj} \tilde{v}_{ij} \right\}, \quad (5.35)$$

kde \tilde{v}_{ij} je efektivní dvoučásticová interakce

$$\tilde{v}_{ij} \equiv -k_B T \ln(1 \pm f_{ij}^2) = -k_B T \ln \left[1 \pm e^{\frac{2\pi|\vec{q}_i - \vec{q}_j|^2}{\lambda^2}} \right]. \quad (5.36)$$

Tzn. první kvantová korekce ke klasické partiční sumě má za efekt vznik efektivní dvoučásticové interakce a je tedy ekvivalentní klasické teorii s dvoučásticovou interakcí. Tato je přitažlivá pro bosony a odpudivá pro fermiony. *Kvantová dynamika vede na efektivní klasickou interakci.*

Kapitola 6

Boseho-Einsteinův plyn

6.1 Chemický potenciál a Boseho-Einsteinova kondenzace

V kapitole 4, vztahy 4.48 a 4.49 jsme formálně zapsali stavovou rovnici ideálních kvantových plynů. Nyní v této a následující kapitole se budeme věnovat důsledkům těchto rovnic v konkrétních případech. Nejdříve se budeme zabývat Boseho plynem hmotných nerelativistických částic. Energie částic je dána kinetickou energií, tj.

$$\epsilon_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}, \quad (6.1)$$

přičemž sumace přes možné stavy je sumace přes možné hybnosti pro plyn uzavřený v objemu $V = L^3$. V termodynamické limitě nahradíme sumaci integrací

$$\sum_{\mathbf{p}} \rightarrow \frac{V}{h^3} \int_0^\infty dp (4\pi p^2), \quad (6.2)$$

neboť energie nezávisí na směru hybnosti. Platí

$$\frac{V}{h^3} \int_0^\infty dp (4\pi p^2) e^{-\beta p^2/2m} = V \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

De Broglieova vlnová délka je $\lambda = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{1/2}$. Grandkanonický potenciál ideálního Boseho plynu je

$$\Omega^{(+)} = \frac{4\pi}{h^3} k_B T V \int_0^\infty dp p^2 \ln \left(1 - z e^{-\beta p^2/2m} \right), \quad (6.3)$$

$z = e^{\beta\mu}$. Objemová hustota částic potom je

$$n = \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{e^{\beta(p^2/2m - \mu)} - 1}. \quad (6.4)$$

Z rovnice 6.4 určíme chemický potenciál μ jako funkci hustoty částic n . Z důvodů konzistence musí být chemický potenciál záporný. Jak víme z Gibbsovy-Duhemovy relace (3.71), chemický potenciál odpovídá energii jedné částice při daném tlaku a teplotě. Jestliže je chemický potenciál záporný, pak jeho absolutní hodnota udává energii, kterou je třeba systému dodat, abychom při daném tlaku a teplotě počet částic zvýšili o

jednu. Jestliže je chemický potenciál roven nule, potom se počet částic v systému nemusí zachovávat, neboť bez ztráty energie mohou částice přecházet z lázně do systému a naopak. Toto je situace typická pro "nehmotné" bosony, fotony a fonony.

V případě hmotných částic určíme μ z 6.4. Z 6.4 je zřejmé, že v limitě nízkých teplot $\beta \rightarrow \infty$ musí $\mu \rightarrow 0$, abychom rovnici 6.4 mohli splnit. Musí dokonce platit $\beta|\mu| \ll 1$, tzn., že počet částic v základním stavu $\epsilon = 0$ je

$$n_0 \approx \frac{1}{\beta|\mu|} \approx \gamma N \gg 1. \quad (6.5)$$

Tzn. při nízkých teplotách bude základní stav makroskopicky obsazen, přestože jeho "míra" v partiční sumě 6.3 je nula. V případě nízkých teplot je tedy třeba výrazy 6.3 a 6.4 korigovat tak, že základnímu stavu připišeme makroskopickou váhu. Budeme psát

$$\Omega^{(+)} = \frac{4\pi}{h^3} k_B T V \int_0^\infty dp p^2 \ln(1 - z e^{-\beta p^2/2m}) + k_B T \ln(1 - z), \quad (6.6)$$

$$n = \frac{4\pi}{h^3} k_B T V \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{e^{\beta(p^2/2m - \mu)} - 1} + \frac{1}{V} \frac{z}{1 - z}.$$

Při nízkých teplotách přechází stále více váhy na dodatečný příspěvek ze základního stavu, kam "zkondenzují" všechny částice při teplotě absolutní nuly, $\beta = \infty$.

Z rovnice 6.6 můžeme nyní odvodit stavovou rovnici ideálního Boseho plynu. K tomu účelu rozvineme logaritmus do mocninné řady a integrujeme člen po členu. Označíme ještě $x = \hbar k \sqrt{\frac{\beta}{2m}}$, $p = \hbar k$ a použijeme Gibbsovu-Duhemovu relaci 3.70

$$\begin{aligned} \frac{p}{k_B T} &= -\frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\lambda^3} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - z e^{-x^2}) - \frac{1}{V} \ln(1 - z) \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\lambda^3} \int_0^\infty dx x^2 \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n} e^{-nx^2} - \frac{1}{V} \ln(1 - z) \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\lambda^3} \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n} \left(-\frac{\partial}{\partial n} \right) \int_0^\infty dx e^{-nx^2} - \frac{1}{V} \ln(1 - z) \\ &= \frac{1}{\lambda^3} \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n^{5/2}} - \frac{1}{V} \ln(1 - z) = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \ln(1 - z) \end{aligned}$$

Tzn. stavová rovnice ideálního Boseho plynu má tvar

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \ln(1 - z), \quad (6.7)$$

$$n = z \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \ln(1 - z) \right] = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1 - z}.$$

Funkce $g(z)$ je tabelovaná funkce se známým chováním v komplexní rovině. Nyní si speciálně všimneme druhé rovnice v 6.7. Proměnná $z = e^{\beta\mu} \in \langle 0, 1 \rangle$, aby hustota částic zůstala pozitivní. Dále $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \rightarrow \infty$ pro $T \rightarrow 0$. Funkce $g_{3/2}(z)$ je však na intervalu

$\langle 0, 1 \rangle$ omezená, přičemž

$$g_{3/2}(z) \underset{z \sim 0}{\sim} z + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots$$

$$g_{3/2}(1) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-3/2} = \zeta(3/2) \approx 2.612 \dots$$

kde $\zeta(z)$ je Riemannova ζ -funkce. Tudíž graficky lze $g_{3/2}(x)$ schématicky znázornit

Třebaže $g_{3/2}(1)$ je konečné číslo, derivace $g_{3/2}$ v krajním bodě $x = 1$ diverguje.

V dalším kroku označíme $N_0 = \frac{z}{1-z}$ bude počet částic, které se nacházejí v základním stavu. Potom lze psát

$$\lambda^3 \frac{N_0}{V} = \lambda^3 \frac{N}{V} - g_{3/2}(z). \quad (6.8)$$

Odtud vidíme, že počet částic v základním stavu bude nenulový, jestliže $\lambda^3 \frac{N}{V} > \max g_{3/2}(z) = g_{3/2}(1)$. Jelikož $g_{3/2}(1)$ je konečné číslo, tento případ nastane při konečné teplotě. Tato teplota je definována

$$k_B T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m(v g_{3/2}(1))^{2/3}}, \quad (6.9)$$

kde $v = \frac{V}{N} = \frac{1}{n}$. Tato teplota se nazývá Boseho-Einsteinovou a proces makroskopické kondenzace částic do základního stavu se nazývá *Boseho-Einsteinova kondenzace*. Tato kondenzace je prvním případem fázového přechodu, se kterým se ve statistické fyzice setkáváme. Tento přechod je indukován kvantovými fluktuacemi a realizuje se i pro ideální, neinteragující plyny. V následujícím rozebereme vlastnosti Boseho plynu pod kritickou teplotou. Z podmínky 6.9 na kritickou teplotu dostaneme podmínku na kritický objem

$$v_c = \frac{\lambda^3}{g_{3/2}(1)}, \quad (6.10)$$

která nám říká, že částice Boseho plynu začnou kondenzovat, když tepelná vlnová délka dosáhne řádově velikosti střední vzdálenosti mezi částicemi ($d \sim v^{1/3}$). V kritické teplotě dochází ke zlomu v teplotní závislosti chemického potenciálu

$$\mu = \begin{cases} \text{řešení rovnice } \frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(e^{\beta\mu}) \\ 0 \end{cases}, \quad (6.11)$$

což lze graficky znázornit

V oblasti pod kritickou teplotou přestává chemický potenciál hrát roli. Jeho roli prakticky přebírá počet částic kondenzovaných v základním stavu. V blízkosti kritické teploty se tento "parametr uspořádání" chová

$$\frac{N_0}{N} \approx 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} = 1 - \frac{v}{v_c} \quad (6.12)$$

Opět grafické znázornění vývoje parametru N_0 je

Jelikož chemický potenciál a tedy i proměnná z jsou bezvýznamné pro $T < T_c$, potom je třeba i nově definovat stavovou rovnici pro Boseho ideální plyn. Platí

$$\frac{p}{k_B T} = \begin{cases} \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) & T > T_c (v > v_c) \\ \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(1) & T < T_c (v < v_c) \end{cases}, \quad (6.13)$$

přičemž $g_{5/2}(1) = \zeta(5/2) \simeq 1.342\dots$. Ze stavové rovnice 6.13 vidíme, že tlak plynu nezávisí na objemu pro $T < T_c (v < v_c)$.

Typické izotermy Boseho plynu mají tvar

kde jsme kritické hodnoty tlaku určili z kritického objemu přes tepelnou délku λ .

Oblast konstantního tlaku můžeme interpretovat stejně jako v případě přechodu kapalina \rightarrow pára, tj. že systém se nachází ve smíšeném stavu s fází B (plyn) a fází A (kapalina) s jednotkovými objemy v_c a 0. Změna objemu mezi kapalinou a plynem je s $v = v_c$ a latentní teplo z Clapeyronovy rovnice

$$\frac{dP_c}{dT} = \frac{5}{2} \frac{k_B g_{5/2}(1)}{\lambda^3} = \frac{1}{T v_c} \left[\frac{5}{2} k_B T \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \right] = \frac{l}{T v_c}$$

je

$$l = \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \frac{5}{2} k_B T. \quad (6.14)$$

Vnitřní energie bosonového plynu je

$$U = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta \Omega(z, T, V))|_{z, V} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[V \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m} \beta \right)^{-3/2} g_{5/2}(z) \right] = \frac{3}{2} V \frac{k_B T}{\lambda^3} g_{5/2}(z) = \frac{3}{2} pV.$$

Toto je tzv. kalorimetrická stavová rovnice.

Kompresibilita

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, N} = \frac{1}{n^2} \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T.$$

Ze stavové rovnice 6.13 můžeme spočítat další termodynamické veličiny. Zajímavé jsou hlavně měrné teplo a kompresibilita.

$$\frac{c_V}{Nk_B} = \begin{cases} \frac{15}{4} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} \\ \frac{15}{4} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(1) \end{cases}, \quad (6.15)$$

$$\kappa_T = \begin{cases} v \frac{g_{1/2}(z)}{g_{3/2}(z)} \\ v \frac{g_{1/2}(1)}{g_{3/2}(1)} = \infty \end{cases}, \quad (6.16)$$

Graficky lze tyto funkce znázornit

Tzn. že v kritickém bodě Bose-Einsteinovy kondenzace izotermická kompresibilita diverguje a měrné teplo vykazuje ostrý peak v T_c . Na závěr je dobré ještě připomenout, že Boseho-Einsteinova kondenzace je atributem pouze hmotných částic, jejichž počet se zachovává. Nehmotné bosony jako fonony a fotony se chovají jinak.

6.2 Fonony v pevné látce

Jak víme jsou atomy v pevné látce pravidelně rozmístěny v některé z tzv. *Bravaisových mřížek*, přičemž díky interakci s okolím tyto atomy oscilují kolem svých rovnovážných poloh. Ukazuje se, že dobrým popisem těchto oscilací je tzv. *harmonická aproximace*, která popisuje okamžité výchylky atomů jako harmonické oscilátory. Jestliže $\vec{u}_i = \vec{X}_i(t) - \vec{R}_i$ je okamžitá výchylka souřadnice i -tého atomu z rovnovážné polohy \vec{R}_i , potom

$$H = \frac{1}{2} M \sum_{i, \alpha} u_{i\alpha}^2(t) + \sum_{i, \alpha} \varphi_{i\alpha} U_{i\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{i, j} \varphi_{ij}^{\alpha\beta} u_{i\alpha} u_{j\beta} + \mathcal{O}(???). \quad (6.17)$$

Přejdeme-li ještě od souřadnic mřížkových bodů \vec{R}_i k Brillouinovým impulsům \vec{q} pomocí Fourierovy transformace a v následném kroku provedeme transformaci k tzv. *normálním módům*, dostaneme diagonální reprezentaci hamiltoniánu harmonické aproximace

$$H = \frac{1}{2}M \sum_{\vec{q}, r} \left[\dot{Q}_r^*(\vec{q}, t) \dot{Q}_r(\vec{q}, t) + \omega_r^2(\vec{q}) Q_r^*(\vec{q}, t) Q_r(\vec{q}, t) \right]. \quad (6.18)$$

Vnitřní indexy r označují jednotlivé oscilační módy. Tyto módy jsou dány jednak směrem oscilace, ale taky počtem oscilujících atomů v elementární cele; tj. v nejmenší oblasti mřížky, která se periodicky opakuje. U fononů rozlišujeme dva typy frekvenční závislosti, *disperzní relace* $\omega_r(\vec{q})$, tj. závislost charakteristické frekvence na hybnosti. Jednak jsou to *akustické fonony*, které jsou charakterizovány $\omega_r(\vec{q}) \sim \alpha|\vec{q}|$ pro $|\vec{q}| \rightarrow 0$. *Optické fonony* mají nenulovou frekvenci pro $\vec{q} = 0$. Jestliže je v elementární cele p -atomů, potom z $3p$ nezávislých módů vždy jsou vždy 3 akustické a $3(p-1)$ optické fonony.

Fonony jsou kvantové stavy harmonického oscilátoru s charakteristickou frekvencí a disperzní relací $\omega_r(\vec{q})$. Proto je výhodné v reprezentaci hamiltoniánu 6.18 přejít ke kreačním a anihilačním operátorům. Definujme

$$\begin{aligned} \hat{Q}_r(\vec{q}) &= \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_r(\vec{q})}} (b_{\vec{q}r} + b_{\vec{q}r}^+), \\ \hat{P}_r(\vec{q}) &= -i\sqrt{\frac{1}{2}M\hbar\omega_r(\vec{q})} (b_{\vec{q}r} - b_{\vec{q}r}^+), \end{aligned} \quad (6.19)$$

přičemž

$$\hat{H} = \sum_{\vec{q}, r} \hbar\omega_r(\vec{q}) (b_{\vec{q}r}^+ b_{\vec{q}r} + \frac{1}{2}). \quad (6.20)$$

Termodynamika atomových oscilátorů v pevné látce je tedy popsána fononovým plynem, tj. plynem bosonů s nulovou klidovou hmotou, tj. $\mu = 0$, a velký kanonický potenciál takového plynu je

$$\Omega(T, V) = k_B T \sum_{\vec{q}, r} \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega_r(\vec{q})}). \quad (6.21)$$

Jelikož pouze energie jsou významné pro 6.21, lze od sumace přes \vec{q} přejít na sumaci (integraci) přes energii. Z kapitoly 3 víme, že toto lze provést pomocí invariantní míry na energetické nadploše, tedy

$$\Omega(\Pi, V) = k_B T \sum_r \int dE D_r(E) \ln(1 - e^{-\beta E}),$$

kde $D_r(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{E=\text{konst}} \frac{dS_E}{|\nabla_{\vec{q}}^{(r)} E|}$ je *hustota stavů* a $\nabla_{\vec{q}}^{(r)} E = \hbar\vec{v}_g$ je grupová rychlost šíření vln v pevné látce. Tzn. hustota stavů $D(E)$ je rozhodující pro termodynamiku atomových oscilací. K získání konkrétních výsledků je třeba tuto funkci specifikovat.

Debye vycházel ve své představě z nízkoteplotní limity a předpokládal existenci pouze akustických fononů s izotropní grupovou rychlostí pro každý mód. Tzn.

$$\hbar\omega_r(\vec{q}) = \hbar v_g^{(r)} |\vec{q}|. \quad (6.22)$$

V takovém případě je hustota stavů dána vztahem

$$D_r(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{\hbar v_g^{(r)}} q(E)^2 = \frac{V}{2\pi^2} \frac{E^2}{(\hbar v_g^{(r)})^3}. \quad (6.23)$$

Nyní máme 2 transverzální módy a 1 longitudální. Označíme

$$\frac{3}{v^3} = \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}.$$

Pak již snadno získáme vztah pro celkový počet atomů v pevné látce

$$3N = \int_0^{\hbar\omega_D} (D_l(E) + 2D_t(E))dE = \frac{V}{2\pi^2\hbar^3v^3}(\hbar\omega_D)^3, \quad (6.24)$$

odkud dostaneme vyjádření pro tzv. *Debyeovu frekvenci*

$$\omega_D = (6\pi^2v^3\frac{N}{V})^{1/3}, \quad (6.25)$$

kteřá je charakteristikou pevných látek, která souvisí s grupovou rychlostí zvuku v pevné látce. Pro *Debyeův model* můžeme psát:

$$D(E) = \begin{cases} \frac{9N}{\hbar^3\omega_D^3}E^2 & \text{pro } 0 \leq E \leq \hbar\omega_D \\ 0 & \text{jinak} \end{cases}. \quad (6.26)$$

Velký kanonický potenciál pro Debyeův model potom je

$$\Omega(T, V) = \frac{9N}{(\hbar)^3}k_B T \int_0^{\hbar\omega_D} dE E^2 \ln(1 - e^{-\beta E}). \quad (6.27)$$

Při výpočtu termodynamických veličin v Debyeově modelu vystupují následující integrály

$$\begin{aligned} D(y) &= \int_0^y dx \frac{x^3}{e^x - 1}, & J(y) &= \int_0^y dx x^2 \ln(1 - e^{-x}), \\ & \int_0^\infty dx \frac{x^3}{(e^x - 1)} = \frac{\pi^4}{15}, & & \\ & \int_0^\infty dx \frac{x^{\alpha-1}}{e^x - 1} = \Gamma(\alpha)\zeta(\alpha), & & \\ \zeta(2) &= \frac{\pi^2}{6}, & \zeta(4) &= \frac{\pi^4}{90}, & \zeta(6) &= \frac{\pi^6}{945}. \end{aligned} \quad (6.28)$$

Velký kanonický potenciál potom lze zapsat

$$\Omega(T, V) = \frac{9N}{(\hbar\omega_D)^3}(k_B T)^4 J\left(\frac{T_D}{T}\right), \quad (6.29)$$

kde $T_D = \hbar\omega_D/k_B$ je Debyeova teplota. Další veličiny lze zapsat

$$\begin{aligned} S(T, V) &= -\frac{9Nk_B}{(\hbar\omega)^3}(k_B T)^3 \left[J\left(\frac{T_D}{T}\right) - D\left(\frac{T_D}{T}\right) \right], \\ C_V(T, V) &= 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}, \\ U = \Omega + TS &= \frac{qN}{(\hbar\omega_D)^3}(k_B T)^4 D\left(\frac{T_D}{T}\right). \end{aligned} \quad (6.30)$$

Z 6.30 dostáváme v limitě nízkých teplot *Debyeův zákon*

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5}Nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3, \quad (6.31)$$

který říká, že fononový příspěvek do měrného tepla pevných látek v nízkých teplotách je úměrný T^3 , což je podstatná odchylka od klasického Petitova-Dulongova zákona platného pro $T \gg T_D$. Tehdy totiž platí

$$C_V \approx 3Nk_B \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 + \dots \right]. \quad (6.32)$$

6.3 Fotonový plyn a záření černého tělesa

Fotony jsou stejně jako fonony kvanta vlnového pole, tj. nehmotné bosony se spinem $s = 1$. Fotony se řídí lineárním disperzním zákonem s grupovou rychlostí rovnající se rychlosti světla. Tj.

$$E(\vec{k}) = \hbar c |\vec{k}|. \quad (6.33)$$

Jestliže je elektromagnetické pole ideálně uzavřeno v konečném, nezářícím objemu (černé těleso), potom jednotlivé stavy jsou popsány systémem harmonických oscilátorů. Velký kanonický potenciál fotonového plynu je stejně jako u fononů determinován odpovídající hustotou stavů. My již víme z kapitoly 3 (viz 3.41), že

$$D(E) = \begin{cases} \frac{V}{\hbar^2(\hbar c)^3} E^2 & E \geq 0 \\ 0 & E < 0 \end{cases}. \quad (6.34)$$

Tzn. liší se pouze faktorem 2 za počet transverzálních módů od fononového výrazu 6.23. Navíc nemáme zde omezení na Debyeovu frekvenci. Velký kanonický potenciál má explicitní vyjádření,

$$\begin{aligned} \Omega(T, V) &= 2k_B T \sum_{\vec{k}} \ln(1 - e^{-\beta \hbar c k}) = \\ &= \frac{V}{\pi^2} k_B T (\beta \hbar c)^{-3} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - e^{-x}) = \frac{V}{\pi^2 (\hbar c)^3} (k_B T)^4 J(\infty). \end{aligned} \quad (6.35)$$

Integrál $J(\infty)$ se dá ještě spočítat pomocí integrace per partes explicitně, $J(\infty) = -\frac{\pi^4}{45}$. Máme tedy explicitně

$$\Omega(T, V) = -\frac{\pi^2 V}{45 (\hbar c)^3} (k_B T)^4. \quad (6.36)$$

Pro tlak fotonového plynu z 6.36 dostaneme

$$p = \frac{1}{3} \alpha T^4, \quad \alpha = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 (\hbar c)^3} \approx 7.578 \frac{\text{J}}{\text{m}^3 \text{K}^4}, \quad (6.37)$$

kde α je Stefanova-Boltzmannova konstanta. Střední počet fotonů v černém tělese je

$$\begin{aligned} N &= \int_{-\infty}^{\infty} dE D(E) b(E) = \int_{-\infty}^{\infty} dE D(E) (e^{\beta E} - 1)^{-1} = \\ &= \frac{V}{\pi^2 (\hbar c)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{E^2}{e^{\beta E} - 1} = \frac{V}{\pi^2 (\beta \hbar c)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^2}{e^x - 1}. \end{aligned} \quad (6.38)$$

Poslední integrál lze provést explicitně s použitím Riemannovy ζ -funkce

$$N = \frac{2V}{\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \zeta(3), \quad (6.39)$$

kde $\zeta(3) \sim 1,202$.

Analogicky můžeme spočítat entropii a vnitřní energii fotonového plynu

$$\begin{aligned} S(T, V) &= - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right) = \frac{4}{3} \alpha V T^3, \\ U(T, V) &= \int_{-\infty}^{\infty} dE D(E) E b(E) = \alpha V T^4. \end{aligned} \quad (6.40)$$

Stejně jako tlak, tak i hustota energie

$$\epsilon(T) = \frac{U(T, V)}{V} = \alpha T^4 \quad (6.41)$$

závisí pouze na teplotě. Vztah 6.41 nazýváme *Stefanův-Boltzmannův zákon*. Pro fotonový (ultrarelativistický) plyn platí vztah mezi tlakem a energií

$$p(T) = \frac{1}{3} \epsilon(T). \quad (6.42)$$

Jestliže ještě za energii E dosadíme frekvenci ze vztahu $E = \hbar\omega$, dostaneme *Planckovu formuli* pro spektrum záření absolutně černého tělesa

$$U = V \int_0^{\infty} \epsilon(\omega, T) d\omega, \quad (6.43)$$

kde

$$\epsilon(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (6.44)$$

Z této formule plynou limitní Rayleighův-Jeansův ($\hbar\omega \ll k_B T$) i Wienův zákon ($\hbar\omega \gg k_B T$).

Kapitola 7

Fermiho-Diracův plyn

7.1 Stavová rovnice ideálního plynu

Podobně jako v případě ideálního Boseho plynu i zde budeme vycházet z formální stavové rovnice 4.49 a 4.50. Pro homogenní systém přejdeme od sumace k integrálu přes hybnosti a dostaneme následující rovnice

$$\Omega^{(-)} = -\frac{4\pi}{h^3} k_B T V \int_0^{\infty} dp p^2 \ln(1 + z e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}) \quad (7.1)$$

a

$$n = \frac{4\pi}{h^3} \int_0^{\infty} dp p^2 \frac{1}{z^{-1} e^{-\frac{\beta p^2}{2m}} + 1}. \quad (7.2)$$

Na rozdíl od bosonů, chemický potenciál μ , $z = e^{\beta\mu}$ může nabývat libovolné hodnoty z reálné osy. V rovnicích 7.1 a 7.2 přejdeme k bezrozměrným proměnným $x = p\sqrt{\frac{\beta}{2m}}$ a dostaneme

$$-\frac{pV}{k_B T} = \frac{\Omega^{(-)}}{k_B T} = -\frac{4V}{\lambda^3 \sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 + z e^{-x^2}), \quad (7.3)$$

$$n = \frac{1}{\sqrt{\pi} \lambda^3} \int_0^{\infty} dx x^2 \frac{1}{z^{-1} e^{x^2} + 1}. \quad (7.4)$$

Obě pravé strany rozvineme do Taylorovy řady v mocninách z . Potom

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dx x^2 \ln(1 + z e^{-x^2}) &= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n} \int_0^{\infty} dx x^2 e^{-nx^2} = \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n} \left(-\frac{\partial}{\partial n} \right) \int_0^{\infty} dx e^{-nx^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{5/2}} \equiv \frac{\sqrt{\pi}}{4} f_{5/2}(z). \end{aligned}$$

Stejně tak jako funkce $g_n(z)$ z bosonového plynu, tak i funkce $f_n(z)$ je funkce se známým analytickým chováním v komplexní rovině. Analogicky pro hustotu částic dostaneme

$$n = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Omega^{(-)} = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z).$$

Stavová rovnice ideálního Fermiho plynu má tedy tvar

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} f_{5/2}(z), \quad (7.5)$$

$$n = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z), \quad (7.6)$$

přičemž $\lambda = \sqrt{2\pi\hbar^2/mk_B T}$, $z = e^{\mu/k_B T}$. K rovnicím 7.6 je třeba poznamenat, že platí pouze pro bezspinové částice, tj. pro částice, které kromě hybnosti nemají žádné jiné stupně volnosti. Jelikož díky větě o spinu a statistice víme, že fermiony musí mít poločíselný spin, tj. nenulový, je třeba rovnice 7.6 modifikovat vůči spinové proměnné. Počet stavů s danou velikostí spinu s je $2s + 1$. Tzn. obecně platí

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{2s + 1}{\lambda^3} f_{5/2}(z), \quad (7.7)$$

$$n = \frac{2s + 1}{\lambda^3} f_{3/2}(z). \quad (7.8)$$

Z této teplotní stavové rovnice můžeme odvodit ještě kalorimetrickou stavovou rovnici udávající vztah mezi tlakem a vnitřní energií

$$U = \left. \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta \Omega^{(-)}(z, T, V)) \right|_{z, V}, \quad (7.9)$$

odkud dostaneme

$$U = \frac{3}{2} k_B T V \frac{2s + 1}{\lambda^3} f_{5/2}(z) = \frac{3}{2} p V. \quad (7.10)$$

V případě Fermiho plynu, pro který platí Pauliho vylučovací princip, nemůže nastat Boseho-Einsteinova kondenzace. Při nízkých teplotách bude chemický potenciál kladný, tj. bude ležet nade dnem energetického spektra. V případě nulové teploty hraje pak chemický potenciál významnou roli, totiž určuje tzv. *Fermiho energii* vymezující obsazené energetické stavy.

Hodnota Fermiho energie je dána počtem fermionů v systému. K určení velikosti Fermiho energie musíme nejdříve najít asymptotiku funkce $f_{3/2}(z)$ v limitě $z \rightarrow \infty$. K tomu účelu použijeme vyjádření 7.2, odkud dostaneme v limitě $\beta \rightarrow \infty$

$$n = g \frac{4\pi}{h^3} \int_0^{p_F} dp p^2 = g \frac{4\pi}{3h^3} p_F^3 \Rightarrow p_F = \hbar \left(\frac{6\pi^2 n}{g} \right)^{1/3},$$

kde p_F je Fermiho hybnost. Fermiho energie je

$$\epsilon_F = \frac{1}{2m} p_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 n}{g} \right)^{2/3}, \quad (7.11)$$

kde jsme označili $g = 2s + 1$. Tzn. že při nulové teplotě jsou všechny energetické stavy obsazeny fermiony až do Fermiho energie 7.11.

Řádový odhad Fermiho energie elektronů

$$\hbar \doteq 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

$$m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$g = 2$$

$$\epsilon_F \propto 10^{-37} n^{2/3} (\text{J}) \propto 10^{-18} n^{2/3} (\text{eV})$$

$$\text{pro plyn} \quad n \sim 10^{23} \quad \epsilon_F \sim 10^{-2} \text{ eV}$$

$$\text{pro kovy} \quad m \sim (10 - 100)m_e \quad \epsilon_F \sim 1 \text{ eV}$$

7.2 Teorie elektronů v kovech a Sommerfeldův rozvoj

Vlastnosti pevných látek jsou určovány nejen ionty a jejich dynamikou, ale hlavně dynamikou elektronového plynu vytvořeného z valenčních elektronů. Např. jak elektrická, tak i tepelná vodivost, magnetismus jsou odrazem elektronových vlastností pevných látek. Jestliže jsou elektrony v pevné látce dostatečně zředěny, $n_e \sim 10^{17} \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, potom je lze považovat díky stínění za téměř volné. Jelikož nás zajímají hlavně nízkoteplotní vlastnosti pevných látek, elektronový plyn je vysoce degenerován, tj. $z \ll 1$. V tomto případě je plyn podstatně ovlivněn Pauliho vylučovacím principem způsobujícím odchylky od klasické teorie plynů. V tomto paragrafu budeme chtít odhadnout chování degenerovaného Fermiho plynu, které je charakterizováno chováním funkcí v blízkosti Fermiho energie. Prakticky nás budou zajímat pouze integrály a funkce závislé na energii, tj.

$$I_g(T) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \nu(E)g(E)f(E), \quad (7.12)$$

kde $\nu(E)$ je hustota energetických stavů, $f(E) = (z^{-1}e^{\beta E} + 1)^{-1}$ je Fermiho funkce a $g(E)$ je některá fyzikální funkce. K výpočtům integrálů typu 7.12 potřebujeme ještě určit hustotu stavů $\nu(E)$. Pro volné elektrony máme

$$\nu(E) = \frac{gV}{(2\pi)^3} \frac{d}{dE} \left[\frac{4\pi}{3} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \quad (7.13)$$

odkud

$$\nu(E) = \begin{cases} \frac{gV}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} & \text{pro } E > 0 \\ 0 & \text{v ostatních případech} \end{cases}. \quad (7.14)$$

Je třeba si ale uvědomit, že obecně 7.14 pro hustotu stavů elektronů v pevných látkách neplatí, hlavně díky *periodické krystalové mříži*. V případě kovů, kdy $\nu(E_F) > 0$, ovšem lze 7.14 považovat za relativně dobré přiblížení pro malé energie E , tj. pro malé hodnoty Fermiho energie E_F . V dalším budeme předpokládat, že $\nu(E_F)g(E_F) \neq 0$. Naším cílem je získat rozvoj integrálu $I_g(T)$ v teplotě pro $T \rightarrow 0$, neboli tzv. *Sommerfeldův rozvoj*.

Označíme součin $G(E) = \nu(E)g(E)$ a budeme dále předpokládat

1. $G(E) \rightarrow 0$ pro $E \rightarrow -\infty$,
2. $G(E) \sim E^\alpha$ pro $E \rightarrow \infty$,
3. $G(E)$ je hladká funkce v okolí Fermiho energie.

Označíme $\Gamma(E) = \int_{-\infty}^E dx G(x)$, což nám umožní zapsat integrál 7.12 ve tvaru

$$I_g(T) = \Gamma(E)f(E)|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} dE \Gamma(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E}. \quad (7.15)$$

Díky podmínkám 1) a 2) je vyintegrovaná část nula. Jelikož nyní derivace Fermiho funkce v nízkých teplotách je koncentrována kolem Fermiho energie, rozvineme $\Gamma(E)$ do Taylorovy řady v bodě $E = E_F = \mu$.

$$\Gamma(E) = \Gamma(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(E - \mu)^n}{n!} \frac{d^n}{dE^n} \Gamma(E) \Big|_{E=\mu}. \quad (7.16)$$

Jelikož

$$\frac{\partial f}{\partial E} = -\beta \frac{e^{\beta(E-\mu)}}{[e^{\beta(E-\mu)} + 1]^2} = \frac{-\beta}{4 \cosh^2(\frac{1}{2}\beta(E - \mu))}$$

je sudá funkce proměnné $(E - \mu)$, potom z rozvoje 7.16 mohou přispívat pouze sudé členy. Můžeme tedy psát

$$I_g(T) = I_g^{(0)}(T, \mu) + \beta \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} \left(\frac{d^{2n-1}}{dE^{2n-1}} G(E) \right) \Big|_{E=\mu} I_g^{(2n)}(T, \mu), \quad (7.17)$$

kde

$$I_g^{(2n)}(T, \mu) = \int_{-\infty}^{\infty} dE (E - \mu)^{2n} \frac{e^{\beta(E-\mu)}}{[e^{\beta(E-\mu)} + 1]^2} = \beta^{-2n-1} \int_{-\infty}^{\infty} dx x^{2n} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} =$$

$$\frac{-2}{\beta^{2n+1}} \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{2n-1}}{e^{\alpha x} + 1} \right)_{\alpha=1} = \frac{-2}{\beta^{2n+1}} \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \alpha^{-2n} \int_0^{\infty} dy \frac{y^{2n-1}}{e^y + 1} \right)_{\alpha=1} = \frac{4n}{\beta^{2n+1}} \int_0^{\infty} dy \frac{y^{2n-1}}{e^y + 1}.$$

Dále ještě využijeme integrální reprezentace Riemannovy ζ -funkce

$$\zeta(n) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^n} = \frac{1}{(1 - 2^{1-n})\Gamma(n)} \int_0^{\infty} dy \frac{y^{n-1}}{e^y + 1}, \quad (7.18)$$

tzn. pro $n \geq 1$ dostaneme

$$I_g^{2n}(T, \mu) = 2(1 - 2^{1-2n})\beta^{-(2n+1)}(2n)!\zeta(2n). \quad (7.19)$$

Příspěvek do $n = 0$ spočteme přímo

$$I_g^{(0)}(T, \mu) = -\Gamma(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{\partial f}{\partial E} = \Gamma(\mu) = \int_{-\infty}^{\mu} dx G(x). \quad (7.20)$$

Po dosazení těchto výrazů do integrálu $I_g(T)$ dostaneme

$$I_g(T) = \int_{-\infty}^{\mu} dE \nu(E)g(E) + \sum_{n=1}^{\infty} (1 - 2^{1-2n})\zeta(2n)(k_B T)^{2n} \left[\frac{d^{2n-1}}{dE^{2n-1}} \nu(E)g(E) \right] \Big|_{E=\mu}, \quad (7.21)$$

což je Sommerfeldův rozvoj v nejobecnějším tvaru. Význam Sommerfeldova rozvoje spočívá v aproximacích, kdy např. pro $g(E) = 1$ lze psát

$$\frac{d^n}{dE^n} \nu(E)g(E) \Big|_{E=\mu} \sim \frac{g(\mu)}{\mu^n} \nu(\mu)$$

a potom při výpočtu limitních výrazů pro termodynamické veličiny při $T \rightarrow 0$. Prakticky nás bude zajímat prvních pár členů rozvoje

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE G(E) f(E) = \int_{-\infty}^{\mu} dE G(E) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 G'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 G'''(\mu) \dots \quad (7.22)$$

Nejdříve najdeme závislost chemického potenciálu na teplotě.

$$Vn = \int_{-\infty}^{\infty} dE \nu(E) f(E) \approx \int_{-\infty}^{\infty} dE \nu(E) + \frac{\pi^2}{6} \nu'(\mu) (k_B T)^2 \quad (7.23)$$

S použitím 7.14 a 7.11 dostaneme

$$\begin{aligned} n &\approx \frac{2}{3} \frac{g}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{g}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{1}{2\mu^{1/2}} = \\ &= n \left(\frac{\mu}{E_F}\right)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2\right]. \end{aligned}$$

S uvážením, že $\mu/E_F - 1 \ll 1$, tj. $(\mu/E_F)^{3/2} \sim 1 + \frac{3}{2} \frac{\mu - E_F}{E_F}$ získáme

$$\mu \approx E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2\right] \quad (7.24)$$

Vnitřní energii získáme z výrazu

$$\begin{aligned} U(T) &= \int_{-\infty}^{\infty} dE \nu(E) E f(E) \approx \int_{-\infty}^{\mu} dE \nu(E) E + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (\mu \nu'(\mu) + \nu(\mu)) = \\ &= \frac{2}{5} \frac{3N}{2E_F^{3/2}} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 \frac{3N}{2E_F^{3/2}} \mu^{1/2} = \\ &= \frac{3}{5} N E_F \left[\left(\frac{\mu}{E_F}\right)^{5/2} + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2 \left(\frac{\mu}{E_F}\right)^{1/2} \right] = \\ &= U(0) \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2\right] \end{aligned} \quad (7.25)$$

Odtud získáme měrné teplo

$$C_V(T) = \gamma T, \quad \gamma = \frac{1}{3} \pi k_B^2 \nu(E_F) \quad (7.26)$$

Vztah 7.26 je univerzálním zákonem pro chování měrného tepla kovů při nízkých teplotách. Různé kovy se odlišují prakticky pouze koeficientem úměrnosti γ . Spojením tohoto výsledku s příspěvkem od fononů dostáváme ve vedoucím řádu

$$C_V = \gamma T + \alpha T^3. \quad (7.27)$$

Na závěr tohoto paragrafu můžeme ještě uvést stavovou rovnici degenerovaného Fermiho plynu

$$pV \approx \frac{2}{5} N E_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2\right], \quad (7.28)$$

kteřou jsme snadno získali z kalorimetrické stavové rovnice $pV = \frac{2}{3} U$.

7.3 Spin a magnetismus

Magnetismus je vlastnost látek, která má čistě kvantovou povahu. Jestliže bychom uvažovali pouze klasickou teorii, potom partiční sumu s elektromagnetickým polem lze zapsat

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} q d^{3N} p \exp\left\{-\beta \left[\sum_{j=1}^N \frac{1}{2m_j} (\vec{p}_j - e_j \vec{A}(\vec{q}_j))^2 + V(\vec{q}) \right]\right\}, \quad (7.29)$$

což lze ještě substitucí $\vec{u}_j = \vec{p}_j - e_j \vec{A}(\vec{q}_j)$ zapsat

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} q \exp\left\{-\beta \sum_{j=1}^N V(\vec{q}_j)\right\} \int d^{3N} u \exp\left\{-\beta \sum_{j=1}^N \frac{1}{2m_j} \vec{u}_j^2\right\}. \quad (7.30)$$

Nyní magnetizace látky je dána

$$\langle \vec{m} \rangle = \vec{\mu}_B \ln Z_N(T, V) = 0, \quad (7.31)$$

neboť $Z_N(T, V)$ nezávisí explicitně na elektromagnetickém potenciálu. 7.31 je vyjádřením tzv. *Bohrova-van Leeuweuova teoremu* o neexistenci magnetismu v klasické teorii. Tzn. projevy magnetismu v přírodě jsou důsledkem kvantové povahy látek.

Magnetismus může být způsoben buďto *orbitálním momentem* nebo *spinem elektronů* v látce. V případě orbitálního magnetismu, tj. magnetického pole generovaného orbitálním pohybem elektronů kolem jádra, se nazývá *Landauův diamagnetismus*. V případě spinového magnetismu mluvíme buďto o Langerinově či van Vleckově paramagnetismu, pokud se jedná o neinteragující, interagující totální magnetické momenty a o Pauliho paramagnetismu, pokud jsou magnetické vlastnosti způsobeny spinem elektronů degenerovaného Fermiho plynu. Tam je zdrojem magnetismu Pauliho princip.

V tomto paragrafu určíme nízkoteplotní příspěvek Pauliho paramagnetu. Z Diracovy teorie elektronu plyne, že se spinem je spojen trvalý magnetický moment

$$\vec{\mu}_s = -\frac{g\mu_B}{\hbar} \vec{S}, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m}, \quad (7.32)$$

kde μ_B je Bohrov magneton, $g = 2s + 1$ je gyroskopický faktor a m je klidová hmota částice. Magnetická energie spinu ve vnějším magnetickém poli je

$$H_m = -\sum_{i=1}^N \vec{\mu}_S^{(i)} \cdot \vec{B}_0 = \frac{g\mu_B}{\hbar} B_0 \sum_{i=1}^N S_i^z, \quad (7.33)$$

když magnetickou indukci \vec{B}_0 jsme zvolili ve směru \hat{e}_z .

Jestliže nyní použijeme druhé kvantování, potom lze celkový hamiltonián zapsat pro elektrony ($s = 1/2$)

$$H = \sum_{\vec{k}, \sigma} (\epsilon_{\vec{k}} + z_{\sigma} \mu_B B_0) C_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} C_{\vec{k}\sigma}. \quad (7.34)$$

Je dobré si všimnout, že magnetický moment je obráceně orientován než vektor spinu, viz znaménko v 7.32, tzn. že spin je antiparalelní magnetickému poli.

Paramagnetismus vyjadřuje odezvu nezmagnetizovaného systému (tj. celková magnetizace je nula) na změnu magnetického pole \vec{H} , když $\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H}$. Mírou odezvy je *magnetická susceptibilita* definovaná vztahem

$$\chi = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T. \quad (7.35)$$

Nyní vyjádříme velký kanonický potenciál Fermiho plynu ve vnějším magnetickém poli vázaném pouze na spin elektron

$$\Omega(\mu, T, V, H) = -k_B T \sum_{\sigma} \int_0^{\infty} dE \nu_{\sigma}(E) \ln(1 + e^{\beta(\mu-E)} e^{-\beta z_{\sigma} \mu_B B_0}). \quad (7.36)$$

Nyní $\nu_{\sigma}(E) = \frac{1}{2} \nu(E) = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$ a počet částic se spinem σ je dán

$$N_{\sigma} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dE D(E) f(E + z_{\sigma} \mu_B B_0). \quad (7.37)$$

Jelikož dále $\mu_B \approx 0,579 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{T}^{-1}$ a $B_0 \sim 10^0 - 10^1 \text{ T}$, potom celková magnetická energie je $\sim 10^{-2} \text{ eV}$ a tudíž ji lze chápat jako poruchu vůči kinetické energii dominované Fermiho energií $E_F \sim 10^0 - 10^1 \text{ eV}$. Tzn.

$$N_{\sigma} \approx \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dy (f(y) + z_{\sigma} \mu_B B_0 \frac{\partial f}{\partial y}) D(y).$$

Magnetizace je potom rozdíl

$$M = \mu_B (N_b - N_p) = -\mu_B^2 B_0 \int_0^{\infty} dy \frac{\partial f}{\partial y} D(y).$$

Paramagnetická susceptibilita tedy je

$$\chi_p = -\frac{1}{V} \mu_0 \mu_B^2 \int_0^{\infty} dy \frac{\partial f(y)}{\partial y} D(y). \quad (7.38)$$

Na tento integrál můžeme použít Sommerfeldův rozvoj 7.22

$$\chi_p \approx \frac{1}{V} \mu_0 \mu_B^2 \left[\int_0^u dy D'(y) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D u(\mu) \right], \quad (7.39)$$

což po dosazení za hustotu stavů vede na vztah

$$\chi_p(T) = \frac{3}{2} \frac{N}{V} \mu_0 \frac{\mu_B^2}{E_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right]. \quad (7.40)$$

Susceptibilita χ_p z 7.40 je *Pauliho paramagnetická susceptibilita*, ve které má hlavní příspěvek $\chi_p(0) = \frac{1}{V} \mu_0 \mu_B^2 \nu(E_F)$. První teplotní korekce je úměrná až T^2 , což je typické pro Fermiho plyn.

7.4 Relativistický Fermiho plyn, bílí trpaslíci

Klasická astrofyzika používá empirické pravidlo pro vztah *jasnosti* hvězdy a její *barvy* (dominantní vlnové délky vyzařovaného světla), který vede na téměř univerzální konstantu úměrnosti pro všechny hvězdy. Z této "klasické řady" (Hertzsprungův-Russe???? zákon) se vymykají útvary, které nevyhovují klasickému zákonu buďto, že odchylky díky Einsteinově gravitaci nebo kvantové mechanice jsou význačné. Jedním z takových objektů jsou *bílí trpaslíci*, jejichž jas je mnohem menší, než by podle klasického zákona odpovídalo barvě světla. U těchto hvězd hraje význačnou roli kvantová teorie degenerovaného Fermiho plynu elektronů.

Jádro bílých trpaslíků je tvořeno převážně heliovými jádry, která jsou hlavním zdrojem gravitační síly hvězdy. Tyto ionty jsou "vnořeny" do degenerovaného Fermiho plynu elektronů. Typické hodnoty jsou

$$\begin{aligned} \text{Hustota } \rho &\approx 10^7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 10^7 \rho_{\odot} \\ \text{Hmoty } M &\approx 10^{33} \text{ g} \approx M_{\odot} \\ \text{Vnitřní teplota } T &\approx 10^7 \text{ K} \approx T_{\odot} \quad (\sim 10^3 \text{ eV}) \end{aligned} \quad (7.41)$$

Toto jsou hodnoty, které se týkají heliového jádra hvězdy. Elektronové plazma je charakterizováno hustotou elektronů 10^{30} cm^{-3} , což odpovídá Fermiho energii (teplotě)

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{v^{2/3}} \approx 20 \text{ MeV} (10^{11} \text{ K}).$$

Odtud plyne, že $T_F \gg T$, tj. bílý trpaslík lze dobře aproximovat relativistickým Fermiho plynem při nízkých teplotách (v ideálním případě $T = 0$). Disperzní relace relativistického plynu je

$$\epsilon_{\vec{p}s} = \sqrt{(pc)^2 + (m_e c^2)^2}. \quad (7.42)$$

Celková energie (volíme $T = 0$) je

$$E_0 = 2 \sum_{|\vec{p}| < p_F} \sqrt{(pc)^2 + (m_e c^2)^2} = \frac{2V}{h^3} \int_0^{p_F} dp 4\pi p^2 \sqrt{(pc)^2 + (m_e c^2)^2}.$$

Fermiho hybnost je dána počtem elektronů

$$2 \frac{V}{h^3} \frac{4}{3} \pi p_F^3 = N \quad \Rightarrow \quad p_F = \hbar \left(\frac{3\pi^2}{v} \right)^{1/3}.$$

Celková energie je

$$\frac{E_0}{N} = \frac{m_e^4 c^5}{\pi^2 \hbar^3} v f(x_F), \quad (7.43)$$

kde $x_F = \frac{p_F}{m_e c} = \frac{\hbar}{m_e c} \left(\frac{3\pi^2}{v} \right)^{1/3}$ a

$$f(x_F) = \int_0^{x_F} dx x^2 \sqrt{1+x^2} = \begin{cases} \frac{1}{3} x_F^3 (1 + \frac{3}{10} x_F^2 + \dots) & x_F \ll 1 \\ \frac{1}{4} x_F^4 (1 + \frac{1}{x_F^2} + \dots) & x_F \gg 1 \end{cases}$$

Jestliže celková hmota bílého trpaslíka je M a poloměr je R , potom

$$M \approx 2m_p N, \quad R = \left(\frac{3V}{4\pi} \right)^{1/3} \Rightarrow v = \frac{8\pi}{3} \frac{m_p R^3}{M}$$

a bezrozměrná Fermiho mez

$$x_F = \frac{\hbar}{m_e c} \frac{1}{R} \left(\frac{9\pi}{8} \frac{M}{m_p} \right)^{1/3} = \frac{\bar{M}^{1/3}}{\bar{R}},$$

kde jsme označili: $\bar{M} = \frac{9\pi}{8} \frac{M}{m_p}$, $\bar{R} = \frac{R}{\hbar/m_e c}$. Tlak Fermiho plynu potom je

$$p_0 = -\frac{\partial E_0}{\partial V} = \frac{m_e^4 c^5}{\pi^2 \hbar^3} \left[-f(x_F) - \frac{\partial f}{\partial x_F} v \frac{\partial x_F}{\partial v} \right] = \frac{m_e^4 c^5}{\pi^2 \hbar^3} \left[\frac{1}{3} x_F^3 \sqrt{1+x_F^2} - f(x_F) \right]. \quad (7.44)$$

Tento výraz lze zjednodušit v nerelativistické limitě $x_F \ll 1$

$$p_0 \approx \left(\frac{m_e^4 c^5}{15\pi^2 \hbar^3} \right) x_F^5 = \frac{4}{5} K \frac{\bar{M}^{5/3}}{\bar{R}^5} \quad (7.45)$$

a v ultrarelativistické limitě ($x_F \gg 1$)

$$p_0 \approx \left(\frac{m_e^4 c^5}{12\pi^2 \hbar^3} \right) (x_F^4 - x_F^2) = K \left(\frac{\bar{M}^{4/3}}{\bar{R}^4} - \frac{\bar{M}^{2/3}}{\bar{R}^2} \right), \quad (7.46)$$

kde jsme ještě označili konstantu $K = \frac{m_e c^2}{12\pi^2} \left(\frac{m_e c}{\hbar} \right)^3$.

Bílý trpaslík je v rovnováze, jestliže tlaková energie Fermiho plynu elektronů je kompenzována gravitační energií heliových jader. Tlaková energie je

$$E_{\text{tlak}} = \int_R^\infty p_0 4\pi r^2 dr \quad (7.47)$$

a Newtonova gravitační energie je

$$E_g = -\frac{\alpha \gamma M^2}{R}, \quad (7.48)$$

kde γ je gravitační konstanta a α parametr závisující na vnitřní struktuře hvězdy a je úměrná jednotce. Rovnovážnou hodnotu poloměru hvězdy získáme z minimalizace celkové energie, tj.

$$0 = \frac{\partial}{\partial R} \left[\int_\infty^R p_0 4\pi r^2 dr + \frac{\alpha \gamma}{R} M^2 \right],$$

tzn.

$$p_0 = \frac{\alpha}{4\pi} \frac{\gamma M^2}{R^4} = \frac{\alpha}{4\pi} \gamma \left(\frac{8m_p}{9\pi} \right)^2 \left(\frac{m_e c}{\hbar} \right)^4 \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}^4} \quad (7.49)$$

K určení R musíme za levou stranu dosadit z 7.44 obecně a v nerelativistické a ultrarelativistické limitě potom z 7.45 a 7.46 dostaneme hodnotu poloměru jako funkci hmoty hvězdy

Tuto závislost lze ještě explicitně vyjádřit v obou krajních limitách.

V případě řídkého Fermiho plynu ($x_F \ll 1$)

$$\frac{4}{5}K \frac{\bar{M}^{5/3}}{\bar{R}^5} = K' \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}^4},$$

odkud

$$\bar{M}^{1/3} \bar{R} = \frac{4}{5} \frac{K}{K'}. \quad (7.50)$$

V případě ultrarelativistické limity dostaneme

$$K \left(\frac{\bar{M}^{4/3}}{\bar{R}^4} - \frac{\bar{M}^{2/3}}{\bar{R}^2} \right) = K' \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}^4},$$

což lze přepsat do tvaru

$$\bar{R} = \bar{M}^{2/3} \sqrt{1 - \frac{\bar{M}}{\bar{M}_0}}, \quad (7.51)$$

kde $\bar{M}_0 = \left(\frac{K}{K'} \right)^{3/2} = \left(\frac{27\pi}{64\alpha} \right)^{3/2} \left(\frac{\hbar c}{8m_p^2} \right)^{5/2}$. Fermiho relativistický plyn dává tedy horní omezení na hmotu bílých trpaslíků, která je přibližně hmota slunce.