

# Štatistická fyzika

M. Moško, A. Mošková



# Obsah

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Charakteristika makroskopických systémov a predmet štatistickej fyziky</b>                      | <b>1</b>  |
| 1.1      | Úvod. . . . .  | 1         |
| 1.2      | Fluktuácie v rovnováhe. . . . .  | 2         |
| 1.3      | Nevratnosť a relaxácia k rovnováhe . . . . .   | 4         |
| 1.4      | Rovnomerné rozdelenie energie . . . . .  | 6         |
| 1.5      | Teplota a teplota, nultá veta termodynamická . . . . .   | 6         |
| 1.6      | Typické hodnoty molekulárnych veličín. . . . .   | 9         |
| 1.7      | Teplota rovnováha medzi dvomi rôznymi ideálnymi plynmi. Absolútna teplota ideálneho plynu. . . . . | 12        |
| 1.8      | Maxwellove rozdelenie rýchlostí podľa Maxwella . . . . .   | 15        |
| <b>2</b> | <b>Základné pojmy teórie pravdepodobnosti</b>  | <b>19</b> |
| 2.1      | Štatistické súbory . . . . .   | 19        |
| 2.2      | Elementárne vzťahy medzi pravdepodobnosťami. . . . .   | 20        |
| 2.3      | Binomické rozdelenie . . . . .   | 21        |
| 2.4      | Stredné hodnoty . . . . .  | 23        |
| 2.5      | Výpočet stredných hodnôt pre spinový systém. . . . .   | 24        |
| 2.6      | Gaussove rozdelenie . . . . .  | 26        |
| <b>3</b> | <b>Úvod do štatistiky systému spinov.</b>  | <b>31</b> |
| 3.1      | Kvantové stavy systému spinov . . . . .  | 31        |
| 3.2      | Základný postulát štatistickej fyziky. . . . .   | 33        |
| 3.3      | Dva spinové systémy v tepelnom kontakte. . . . .   | 34        |
| 3.4      | Spontánne odchýľky od tepelnej rovnováhy . . . . .   | 35        |
| <b>4</b> | <b>Úvod do štatistiky častíc v krabici</b>   | <b>37</b> |
| 4.1      | Špecifikácia kvantového stavu systému. . . . .   | 37        |
| 4.2      | Častica v jednorozmernej krabici. . . . .  | 37        |
| 4.3      | Častica v trojrozmernej krabici. . . . .   | 39        |
| 4.4      | Ideálny plyn $N$ častíc v krabici. . . . .   | 40        |
| 4.5      | Tlak ideálneho plynu. Kvantový výpočet. . . . .  | 41        |
| 4.6      | Počet stavov pre jednu časticu v krabici. . . . .  | 42        |
| 4.7      | Počet stavov pre $N$ častíc v krabici. . . . .   | 43        |
| 4.8      | Tepelný kontakt medzi dvomi krabicami s veľkým počtom častíc . . . . .                             | 46        |

|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| <b>5</b>  | <b>Tepelný kontakt medzi ľubovoľnými fyzikálnymi systémami: entropia a absolútna teplota</b> | <b>49</b>  |
| 5.1       | Zobecnenie analýzy častíc v krabici a analýzy spinov. . . . .                                | 49         |
| 5.2       | Definícia entropie a definícia absolútnej teploty. . . . .                                   | 50         |
| 5.3       | Vlastnosti entropie a absolútnej teploty. . . . .  | 51         |
| <b>6</b>  | <b>Systém v tepelnom kontakte s rezervoárom</b>  | <b>53</b>  |
| 6.1       | Kánonické rozdelenie . . . . .   | 53         |
| 6.2       | Paramagnetizmus. Curieho zákon . . . . .   | 55         |
| 6.3       | Stredná energia ideálneho plynu monoatomárnych molekúl. . . . .                              | 57         |
| 6.4       | Stredný tlak ideálneho plynu ľubovoľných molekúl . . . . .                                   | 59         |
| <b>7</b>  | <b>Princípy merania absolútnej teploty, tepla a entropie.</b>                                | <b>61</b>  |
| 7.1       | Meranie absolútnej teploty. Boltzmannova konštanta. . . . .                                  | 61         |
| 7.2       | Teplo, vnútorná energia a tepelná kapacita. Ich meranie. . . . .                             | 63         |
| 7.3       | Zmena entropie pri malom prenose tepla, princíp merania entropie . . . . .                   | 67         |
| <b>8</b>  | <b>Štatistická fyzika klasických častíc.</b>   | <b>71</b>  |
| 8.1       | Pojem stavu a počtu dostupných stavov pre klasický systém. . . . .                           | 71         |
| 8.2       | Kánonické rozdelenie v klasickom priblížení . . . . .  | 73         |
| 8.3       | Ekvipartičný zákon a merné teplá látok. . . . .  | 76         |
| 8.4       | Vplyv kvantovania energie na merné teplá látok. . . . .                                      | 78         |
| <b>9</b>  | <b>Tepelný a difúzny kontakt medzi systémami</b>   | <b>83</b>  |
| 9.1       | Podmienky tepelnej a difúznej rovnováhy. Chemický potenciál. . . . .                         | 83         |
| 9.2       | Veľké kánonické (Gibbsovo) rozdelenie. . . . .   | 85         |
| 9.3       | Kvantové ideálne plyny. Fermiho a Boseho štatistika. . . . .                                 | 87         |
| 9.4       | Kvantový ideálny plyn v klasickej limite. Boltzmannove rozdelenie. . . . .                   | 90         |
| 9.5       | Barometrická formula, chemické reakcie, ionizácia plazmy . . . . .                           | 91         |
| 9.6       | Štatistika vodivostných elektrónov v kove. Fermiho energia degenerovaného plynu. . . . .     | 95         |
| 9.7       | Merné teplo elektrónov v kove. . . . .   | 96         |
| 9.8       | Pauliho paramagnetizmus vodivostných elektrónov v kove. . . . .                              | 98         |
| <b>10</b> | <b>Elementárny úvod do elektrickej vodivosti pevných látok</b>                               | <b>101</b> |
| 10.1      | Častica v periodickej krabici. . . . .   | 101        |
| 10.2      | Základy elektrickej vodivosti kryštalických látok. . . . .                                   | 104        |
| 10.3      | Štatistika elektrónov a dier v polovodičoch . . . . .  | 108        |
| 10.4      | Termoelektrónová emisia z kovu do vákua . . . . .  | 113        |

# Kapitola 1

## Charakteristika makroskopických systémov a predmet štatistickej fyziky

### 1.1 Úvod.

Makroskopickými systémami zvykneme nazývať objekty, ktoré sú oveľa väčšie ako rozmer atómu a ktoré sa skladajú z obrovského počtu atómov resp. molekúl. Patria sem plyny, kvapaliny, pevné látky i biologické organizmy. Štatistická fyzika si kladie za cieľ vysvetliť chovanie makroskopických systémov na základe atómovej teórie.

Dynamické chovanie častíc mikrosвета vysvetľujú zákony kvantovej mechaniky a známe sú aj sily pôsobiace medzi týmito časticami. (Obyčajne jedinými dôležitými silami sú sily elektromagnetické. Gravitačné interakcie medzi mikročasticami sú zanedbateľné a s jadrovými silami sa pri štúdiu obyčajných makroskopických systémov fyzikálnej, chemick-nej a biologickej povahy nestretávame, pokiaľ nehrá úlohu štiepenie jadier.) Znalosti zákonov mikrosвета by teda v princípe mali stačiť na to, aby sme chovanie makroskopických objek-tov pochopili na základe chovania ich základných častíc - atómov. Táto úloha však nie je jednoduchá. Typické makroskopické systémy sa skladajú z cca  $10^{25}$  vzájomne inter-agujúcich atómov. Štatistická fyzika chce vysvetliť vlastnosti týchto systémov na základe minimálneho počtu fundamentálnych princípov.

Je pravda, že zákony kvantovej mechaniky a elektromagnetizmu sú schopné detailne opísať chovanie všetkých atómov v každom makroskopickom systéme. Je teda prirodzené pokúsiť sa prístup k problému tak, že sa naprogramujú pohybové rovnice všetkých ató-mov makrotelesa a ich numerickým riešením získame kvantitatívne predpovede rôznych vlastností. Pri súčasnej výkonnosti počítačov sa úspešne presadzuje tento prístup. Samozre-jme, riešiť pohybové rovnice pre  $10^{25}$  vzájomne interagujúcich atómov neumožňuje žiaden počítač. Ukazuje sa, že často (ale nie vždy) stačí zistiť numerické riešenie pre rádovo sto až tisíc častíc a potom výsledky extrapolovať na väčšie systémy. Pokiaľ takýto prístup funguje, jeho výhody sú zrejmé.

Problémom mnohých interagujúcich častíc však nie je len otázka, ako získať numerické predpovede pre vybraný makroskopický systém. Existujú aj otázky spojené s pochopením tých makroskopických vlastností, ktorých existenciu by sme na základe elementárnej dy-namiky mikročastíc nepredpokladali ani len intuitívne. Napríklad, len zo znalosti štruktúry atómu by sme neočakávali, že z niekoľkých druhov atómov sa môžu sformovať také typy molekúl, ktoré vytvárajú biologické systémy schopné sebareprodukcie. Získanie kvanti-tatívneho výsledku pomocou počítačovej simulácie je do značnej miery podobné získaniu experimentálneho výsledku. Aj tu treba detailne pochopiť, prečo je výsledok taký, aký

je. Štatistická fyzika pod detailným pochopením rozumie formuláciu minimálneho počtu princípov, ktoré sú za výsledok zodpovedné, ktoré umožňujú výsledok pochopiť kvalitatívne a ktoré sú aplikovateľné na všetky makrosystémy bez rozdielu.

Vzniká otázka, či chovanie makrosystémov determinujú aj iné fundamentálne princípy ako tie, ktoré sú už obsiahnuté v zákonoch kvantovej mechaniky a elektromagnetizmu. Ukazuje sa, že tomu tak je a že ide o princípy spojené so zložitou makrosystémov.

Pri výklade štatistickej fyziky je prirodzené začať skúmaním jednoduchých makrosystémov, sformulovať princípy ich chovania a potom sa pokúsiť tieto princípy zobecniť na ľubovoľný makrosystém. V týchto prednáškach sa na ilustráciu princípov štatistickej fyziky využívajú dva jednoduché modely - model ideálneho plynu častíc a model súboru nepohyblivých elementárnych magnetických momentov resp. spinov. Model spinov má tú výhodu, že je riešiteľný exaktne. Určitou nevýhodou spinového modelu je to, že pri prvom zoznamovaní so štatistickou fyzikou je trochu obtiažne vidieť priamy súvis medzi vlastnosťami tohto modelu a napríklad vlastnosťami systému mnohých častíc v kvapaline. Práve túto nevýhodu odstraňuje model ideálneho plynu, pričom jeho štatistické vlastnosti je tiež možné vypočítať takmer exaktne (určité aproximácie je nutné urobiť pri odvádzaní tzv. počtu dostupných stavov). Obidva modely spoločne umožňujú dokonale ilustrovať princípy štatistickej fyziky. Naviac, obidva modely sú jednoduchými prototypmi širokej triedy konkrétnych makroskopických systémov. Napríklad, model súboru spinov je najjednoduchším modelom magnetických látok, umožňujúci urobiť základné výpočty paramagnetizmu. Model ideálneho plynu zase rozumne popisuje mnohé reálne plyny a je štartovacím bodom pre štúdium kondenzácie plynu na kvapalinu resp. tuhnutia kvapaliny. Iným príkladom z praxe je elektrónový plyn v kovoch, polovodičoch a polovodičových súčiastkách, ktorý v mnohom pripomína ideálny plyn častíc a súčasne aj súbor (pohybujúcich sa) spinov.

Platnosť princípov štatistickej fyziky sa pravdaže neobmedzuje na tieto dva modely. Dôležitým výsledkom štatistickej fyziky je termodynamika - náuka o tepelnej interakcii medzi makroskopickými systémami. Zákony termodynamiky boli pôvodne formulované čisto empiricky skôr ako vznikla štatistická fyzika. Štatistická fyzika umožňuje sformulovať termodynamiku na základe zákonov mikrosveta a tak odstraňuje jej empirický charakter. Popri výklade princípov štatistickej fyziky budeme postupne formulovať aj zákony termodynamiky a oboznámime sa s niektorými základnými aplikáciami.

## 1.2 Fluktuácie v rovnováhe.

Uvažujme plyn identických molekúl, napr. molekúl argónu alebo dusíka. Hovoríme, že plyn je ideálny, ak je stredná vzdialenosť medzi jeho molekulami veľká a ich vzájomná interakcia takmer zanedbateľná. Pod takmer zanedbateľnou interakciou máme na mysli to, že potenciálna energia interakcie medzi molekulami je zanedbateľná v porovnaní s ich sumárnou kinetickou energiou, avšak dostatočne veľká na to, aby si molekuly mohli prostredníctvom tejto interakcie vymieňať medzi sebou energiu. (Napríklad rýchla molekula narazí do pomalejšej a odovzdá jej časť svojej energie.)

Pohyb molekúl v ideálnom plyne je teda ľahko predstaviteľný. Každá z molekúl sa väčšinu času pohybuje po priamke ako voľná častica, t.j. jej pohyb neovplyvňuje ani prítomnosť ostatných molekúl a ani steny nádoby, v ktorej je plyn uzavretý. Len z času na čas sa molekula priblíži k inej molekule alebo k stene nádoby tak, že nastane zrážka. Naviac,

ak je plyn dostatočne riedky, stredná vzdialenosť medzi molekulami je oveľa väčšia ako typická deBroglieho vlnová dĺžka molekuly. Vtedy sú kvantovomechanické efekty zanedbateľné a na molekuly môžeme nazerať ako na vzájomne rozlíšiteľné častice, pohybujúce sa po klasických trajektóriách. V tejto kapitole chceme podať jednoduchú diskusiu vlastností ideálneho plynu a vystačíme si s klasickými časticami. Neskôr vezmeme do úvahy aj kvantovú povahu častíc a klasické chovanie vyplynie z kvantového popisu ako istá limita.

Uvažujme ideálny plyn  $N$  molekúl uzavretý v nádobe. Predpokladajme, že systém je izolovaný (t.j. že neinteraguje s okolím) a že bol takto ponechaný veľmi dlhý čas. Predstavme si, že snímame pohyb všetkých molekúl na film. Pri premietaní filmu uvidíme chaotický pohyb veľkého množstva častíc pohybujúcich sa po klasických dráhach.

Predpokladajme, že nádoba je predelená na dve rovnaké polovice imaginárnou stenou. Označme okamžitý počet molekúl v ľavej polovici ako  $n$  a v pravej ako  $n'$ . Zrejme platí

$$N = n + n' \quad (1.1)$$

Ak je  $N$  veľké, na filme by sme zvyčajne videli, že  $n \simeq n' \simeq N/2$ . Pri detailnom pohľade by sme videli, že  $n$  v závislosti od času náhodne fluktuuje okolo hodnoty  $n = n' = N/2$ . Fluktuácie  $n$ -ka sú väčšinou malé. V princípe ale nič nebráni tomu, aby sa udiala aj fluktuácia taká, že  $n = N$  a  $n' = 0$ , teda aby sa v ľavej polovici nádoby ocitlo všetkých  $N$  molekúl. Aká je pravdepodobnosť  $P_N$ , že sa tak stane? Je zrejme, že

$$\mathcal{P}_N = \frac{1}{2^N}, \quad (1.2)$$

pretože sa pýtame na pravdepodobnosť jedinej konfigurácie spomedzi  $2^N$  možných ( $N$  vzájomne nezávislých molekúl možno medzi dve rovnaké polovice nádoby rozdeliť  $2^N$  rôznymi spôsobmi). Podobne platí

$$\mathcal{P}_0 = \frac{1}{2^N} \quad (1.3)$$

pre pravdepodobnosť toho, že v ľavej polovici nádoby sa ocitne  $n = 0$  molekúl. Konečne, pravdepodobnosť toho, že v ľavej polovici nádoby sa ocitne  $n$  molekúl, je

$$\mathcal{P}_n = \frac{C(n)}{2^N}, \quad (1.4)$$

kde  $C(n)$  je počet možných spôsobov, akými možno  $N$  molekúl rozdeliť medzi dva polovice nádoby tak, aby práve  $n$  molekúl bolo v ľavej polovici. Keby sme snímali pohyb molekúl na film veľmi dlho a potom by sme si obrovské množstvo jednotlivých obrázkov filmu pozerali jeden po druhom, v priemere  $C(n)$  obrázkov z  $2^N$  obrázkov by ukazovalo situáciu, keď je v ľavej polovici nádoby práve  $n$  molekúl. Pre  $C(n)$  sa dá z kombinatoriky ľahko odvodiť výraz

$$C(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (1.5)$$

Neskôr sa niektorým vlastnostiam tejto formuly budeme ešte venovať. Teraz nám stačí si uvedomiť, že pre veľké hodnoty  $N$  je  $C(n) \ll 2^N$ , ak sa  $n$  značne odlišuje od  $N/2$ . Inými slovami, situácia, keď  $n$  je značne odlišné od  $N/2$ , zodpovedá relatívne malému počtu konfigurácií spomedzi všetkých  $2^N$  možných konfigurácií. Situácia tohto druhu, keďže je realizovaná relatívne malým počtom konfigurácií, je dost' špeciálna a v dôsledku toho sa o nej zvykne hovoriť ako o relatívne usporiadanej. Na druhej strane situácia, keď

$n = n' = N/2$ , sa dá realizovať mnohými možnými konfiguráciami (všimnime si, že  $C(n)$  má pre  $n = N/2$  maximum). O takejto situácii sa zvykne hovoriť, že je neusporiadaná. V skratke, menej usporiadané (alebo homogénnejšie) priestorové rozdelenie molekúl plynu v nádobe sa vyskytuje oveľa častejšie ako veľmi usporiadané (značne nehomogénne) priestorové rozdelenie.

Pre získanie kvantitatívnej predstavy stačí uvažovať najjednoduchší prípad  $n = N$ , kedy  $C(n) = 1$ . Z formuly (1.1) dostaneme  $\mathcal{P}_n = 1/16$  pre  $N = 4$ , inými slovami v priemere na každom 16-tom obrázku filmu by sme videli  $n = N = 4$ . Keď však uvažujeme  $N = 80$ , dostaneme  $\mathcal{P}_n = 1/2^{80} \approx 10^{-24}$ . Inými slovami, situáciu  $n = N = 80$  by sme spozorovali v priemere na jednom z  $10^{24}$  obrázkov filmu. To znamená, že keby sme fotili povedzme milión obrázkov za 1 sekundu, museli by sme filmovať oveľa dlhšie ako vek vesmíru ( $10^{10}$  rokov), aby sme nafotili  $10^{24}$  obrázkov, potrebných na spozorovanie jediného obrázku s  $n = N = 80$ . Konečne, predpokladajme realistický prípad plynu, ktorý je pri izbovej teplote a atmosferickom tlaku uzavretý v nádobke s objemom  $1\text{cm}^3$ . Taká nádobka obsahuje  $2.5 \times 10^{19}$  molekúl (podľa odhadu, ktorý urobíme neskôr), takže fluktuácia  $n = N = 2.5 \times 10^{19}$  by vznikla pri jednom z  $2^{2.5 \times 10^{19}} \approx 10^{7.5 \times 10^{18}}$  obrázkov filmu. Spozorovať takú fluktuáciu by teda trvalo  $10^{7.5 \times 10^{18}}$  sekúnd, proti čomu je vek vesmíru zanedbateľné číslo. Dá sa preto urobiť obecný záver: Ak je celkový počet častíc veľký, fluktuácie zodpovedajúce značne usporiadanej (značne nehomogénnej) distribúcii molekúl sa nevyskytnú v podstate nikdy.

### 1.3 Nevratnosť a relaxácia k rovnováhe

V predchádzajúcom odseku sme v podstate vylúčili možnosť pozorovať veľké fluktuácie. Ničmenej, pripusťme takúto možnosť. Ak ide o izolovaný plyn v rovnováhe, počas veľmi dlhého času pozorovania budeme na filme vidieť len veľmi malé odchýlky  $n$ -ka od strednej hodnoty  $N/2$ . Ak raz náhodou spozorujeme, že rozdiel  $n - N/2$  s časom významne rastie a dosahuje nejaké maximum, môžeme s istotou povedať, že sa to deje ako následok spontánnej fluktuácie. Môžeme tiež očakávať, že keď rozdiel  $n - N/2$  dosiahne maximum, tak ďalší vývoj bude s pravdepodobnosťou hraničiacou s istotou taký, že rozdiel  $n - N/2$  klesne v priebehu doby nazývanej relaxačný čas znovu na nulu a potom sa už s časom nebude meniť (s výnimkou malých fluktuácií okolo nuly). Časť filmu, na ktorej vidíme veľkú fluktuáciu vzniknúť a zaniknúť, sa od ostatných častí filmu líši nielen výnimočnosťou svojho výskytu, ale aj tým, že rozdiel  $n - N/2$  vykazuje počas trvania fluktuácie výraznú závislosť na čase. Mimo výskytu fluktuácie je totiž rozdiel  $n - N/2$  konštantný v čase (s výnimkou veľmi malých fluktuácií je nulový). Vtedy hovoríme, že plyn je v rovnováhe.

Najdôležitejší záver týchto úvah je nasledovný. Ak by sme pri pozorovaní náhodou uvideli, že rozdiel  $n - N/2$  narastá z nuly na akési výrazné maximum, potom vieme s istotou, že ďalší časový vývoj bude charakterizovaný relaxáciou k rovnovážnej hodnote  $n = N/2$ . Vo fyzikálnejšej terminológii  $n$ -ko príliš sa líšiace od  $N/2$  zodpovedá veľmi usporiadanej situácii (s veľmi nehomogénnou priestorovou distribúciou molekúl), ktorá by s časom nezaničila iba vtedy, keby sa všetky molekuly stále pohybovali len po takých dráhach, ktoré zachovávajú nehomogénnu distribúciu. Molekuly však majú pri vzájomných zrážkach možnosť vybrať si z veľkého počtu chaoticky nasmerovaných trajektórií a preto takmer s istotou musia relaxovať k homogénnej priestorovej distribúcii.

Doposiaľ sme uvažovali prípad, keď veľká fluktuácia vznikne spontánne v rovnovážnom



plyne. Podľa formuliek (1.1) až (1.5) by sa však takáto veľká fluktuácia v praxi nevyskytla.

V praxi je možné situáciu zodpovedajúcu veľkej fluktuácii vytvoriť umelo. Predstavme si, že všetkých  $N$  molekúl nahrnieme do ľavej časti nádoby pomocou piestu. Pravá polovica nádoby je teda prázdna a molekuly sú uväznené pomocou piestu v ľavej polovici nádoby. Počkajme, kým sa v ľavej polovici ustanoví rovnovážna situácia charakterizovaná homogénnym rozložením molekúl a potom v jednom okamihu odstránime piest. V momente odstránenia piestu sú všetky molekuly v ľavej polovici nádoby. Ďalší časový vývoj rozloženia molekúl v nádobe bude rovnaký ako keby sa molekuly dostali do ľavej polovice nádoby spontánnou fluktuáciou. Znovu platí, že takmer všetky dráhy, po ktorých sa molekuly po odstránení piestu môžu pohybovať, budú mať za následok postupnú homogenizáciu rozloženia molekúl po celom priestore nádoby. Keď sa dosiahne homogénne rozdelenie ( $n = N/2$ ),  $n$ -ko sa už viac v čase meniť nebude. Hovoríme, že systém dosiahol rovnováhu relaxáciou z počiatočného nerovnovážneho stavu  $n = N$ .

V praxi sa teda izolovaný makroskopický systém vždy vyvíja v čase veľmi konkrétnym smerom, totiž od viac usporiadanej ku menej usporiadanej situácii. Predstavme si, že by sme film snímajúci pohyb molekúl v nádobe pustili smerom od konca na začiatok. Videli by sme tzv. v čase obrátený proces, v ktorom sa molekuly, spočiatku rozdelené homogénne v celom priestore nádoby, postupne zhromaždia v ľavej polovici nádoby. Ak by divák nevedel, že film je pustený dozadu dopredu, mohol by to s istotou vydedukovať zo skutočnosti, že systém sa spontánne vyvíja smerom od neusporiadanej k usporiadanej situácii. Taký vývoj je totiž v praxi nemožný, s výnimkou extrémne nepravdepodobnej fluktuácie.

Hovoríme, že daný proces je nevratný (ireverzibilný), pokiaľ proces k nemu časovo obrátený prakticky nie je možný. Všetky izolované makroskopické systémy vykazujú nevratné chovanie, pretože sa môžu vyvíjať len smerom k čo najväčšej neusporiadanosti a nie opačne. Čas teda plynie jediným jasne definovaným smerom, ktorý umožňuje jasne rozlíšiť minulosť od budúcnosti.

Zdôraznime, že pohybové rovnice, ktorými sa riadi pohyb jednotlivých molekúl, nemajú v sebe nič, čo by dávalo času preferenčný smer. Vskutku, keby sme film s pohybujúcimi sa molekulami pustili v časovo obrátenom smere a pozerali by sme len na snímky zachytávajúce rovnovážny stav, nemohli by sme nijako usúdiť, či film beží normálne alebo časovo obrátene. Preferenčný smer času sa objaví, ak sa zaoberáme izolovaným makroskopickým systémom, ktorý sa v istom časovom okamihu nachádza vo veľmi usporiadanej situácii. Ak sa v nej systém nachádza, potom s pravdepodobnosťou hraničiacou s istotou vieme, ako sa systém do tejto situácie dostal (keďže fluktuácia je krajne nepravdepodobná, muselo ísť o vonkajší zásah) a ako sa bude vyvíjať v budúcnosti.

Nevratnosť je spôsobená obrovským počtom častíc. Predstavme si, že by v nádobe bola iba jedna molekula. Táto by sa pohybovala po priamych dráhach a odrážala by sa pružne od stien nádoby. Keby sme nafilmovali časový vývoj jej trajektórie, pri premietaní filmu by sme nemohli usúdiť, či film beží smerom do budúcnosti alebo časovo obrátene. Pri diskusii formúl (1.1) až (1.5) sme uvažovali nádobu s počtom molekúl  $N = 4$ ,  $80$  a  $2.5 \times 10^{19}$ . Pre  $N = 4$  je konfigurácia  $n = N$  jednou zo 16 možných konfigurácií. Je ešte stále dosť pravdepodobná a ani z časového vývoja štyroch molekúl by sme nemohli s istotou usúdiť, ktorým smerom je film pustený. Pre  $N = 80$  však už fluktuácia  $n = N$  je vysoko nepravdepodobná a pre  $N = 2.5 \times 10^{19}$  je v podstate nemožná.

## 1.4 Rovnomerné rozdelenie energie

Iným dôležitým príkladom neusporiadanosti je homogénne rozdelenie energie medzi molekulami plynu. Uvažujme znova izolovaný plyn  $N$  identických molekúl v nádobe. Nech celková energia všetkých molekúl je  $E$ . V dôsledku zákona zachovania energie je celková energia konštantá v čase. Celková energia je v prípade ideálneho plynu súčtom kinetických energií všetkých molekúl, pretože potenciálna energia interakcie medzi molekulami je (s výnimkou zrážok) zanedbateľná. Predstavme si, že v istom okamihu má polovica molekúl nulové kinetické energie, zatiaľ čo druhá polovica molekúl sa pohybuje. Táto situácia je očividne veľmi špeciálna (veľmi usporiadaná). Molekuly sa totiž vzájomne zrážajú (vymieňajú si energiu) a trvalá existencia významnej skupiny molekúl s nulovou kinetickou energiou je preto krajne nepravdepodobná. Ak je plyn v rovnováhe a teda vo svojom najneusporiadanejšom makrostave, potom molekuly nielen že musia byť homogénne rozdelené v priestore nádoby, ale celková energia  $E$  musí byť medzi nimi rozdelená v priemere rovnako. Presnejšie, energia individuálnej molekuly sa síce bude s časom meniť (vždy keď sa zrazí s inou molekulou), ale v priemere musí fluktuovať v čase okolo konštantnej priemernej hodnoty  $\varepsilon = E/N$ . Keby sa priemerná hodnota energie nejakej molekuly (alebo určitej skupiny molekúl) s časom menila (napríklad klesala), musela by zase v čase narastať priemerná energia inej molekuly (alebo skupiny molekúl). Takýto efekt však nemôže existovať ak je systém ponechaný sám na seba dostatočne dlho, pretože každá molekula sa musí chovať v priemere rovnako ako tie druhé. Proces rovnomerného rozdelenia energie medzi molekulami je evidentne nevratný proces. Spontánny vznik situácie, v ktorej má povedzme polovica molekúl nulovú energiu, je krajne nepravdepodobný, nakoľko by sa jednalo o vývoj zo stavu maximálne neusporiadaného ku stavu veľmi usporiadanému. V rovnovážnej situácii sa molekuly vyznačujú tzv. Maxwellovým rozdelením rýchlostí, ktoré onedlho odvodíme.

Poznamenajme, že fluktuácie energie mikročastíc okolo rovnovážnych hodnôt sú experimentálne pozorovateľné. Najznámejším príkladom sú fluktuácie rýchlosti mikročastíc v kvapaline, známy Brownov pohyb. Veľmi malá čiastočka veľkosti  $10^{-4} \text{ cm}$  vložená do kvapaliny je citlivá na nárazy jednotlivých molekúl kvapaliny. Keďže je s molekulami kvapaliny v energetickej rovnováhe, jej rýchlosť fluktuuje čo do veľkosti aj smeru vďaka nárazom od jednotlivých molekúl. Tak vzniká Brownov pohyb. Iným príkladom prejavu fluktuácií sú fluktuácie napätia na rezistore. Bez toho, aby bol rezistor pripojený na zdroj vonkajšieho napätia (prúdu), sa na ňom nameria nenulový potenciálový rozdiel, ktorý v čase fluktuuje okolo nulovej strednej hodnoty. Je to dôsledok fluktuácie koncentrácie elektrónového plynu v rezistore, keď náhodná fluktuácia spontánne zvýši koncentráciu elektrónov na jednom konci rezistora na úkor koncentrácie na druhom konci. Oba konce sa teda spontánne nabijú nábojmi opačného znamienka a vznikne nenulový potenciálový rozdiel. Analógia s fluktuáciami počtu molekúl v ľavej resp. pravej časti nádoby je tu zrejmalá.

## 1.5 Teplo a teplota, nultá veta termodynamická

Uvažujme dva ideálne plyny oddelené nepohyblivou stenou. Keď molekula narazí do steny, môže časť svojej kinetickej energie odovzdať molekulám steny a tieto môžu získanú energiu odovzdať pri zrážke molekulám na druhej strane steny. Oba plyny si teda vymieňajú energiu na atomárnej úrovni. Hovoríme, že si vymieňajú energiu vo forme tepla.

Uvažujme teraz dva ľubovoľné systémy  $A$  a  $A'$  vo vzájomnej tepelnej interakcii. Napríklad by sa mohlo jednať o dva plyny oddelené prekážkou alebo  $A$  by mohol byť blok medzi ponorený v systéme  $A'$  - v nádobe naplnenej vodou.

Označme energie systémov  $A$  a  $A'$  symbolmi  $E$  a  $E'$ . Za predpokladu, že systém  $A^* \equiv A + A'$  je izolovaný od okolia, musí platiť, že

$$E + E' = \text{const.} \quad (1.6)$$

Vzniká otázka, ako sa táto celková energia rozdelí medzi systémy  $A$  a  $A'$ .

Diskutujme najprv najjednoduchšiu situáciu, keď systémy  $A$  a  $A'$  sú dva ideálne plyny zložené z molekúl toho istého druhu. Napríklad  $A$  aj  $A'$  by mohli byť tvorené výlučne molekulami dusíka  $N_2$ . V tomto prípade je najviac neusporiadaná situácia systému  $A^*$  taká, že celková energia  $E + E'$  sa rozdelí rovnako medzi všetky rovnaké molekuly systému  $A^*$ . Konkrétne, stredná energia  $\bar{\varepsilon}$  molekuly plynu  $A$  by mala byť rovnaká ako stredná energia  $\bar{\varepsilon}'$  molekuly plynu  $A'$ , t.j.

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}' \quad (1.7)$$

v rovnováhe. Ak je  $N$  molekúl v plyne  $A$  a  $N'$  molekúl v plyne  $A'$ , potom

$$\bar{\varepsilon} = \frac{E}{N} \quad \text{a} \quad \bar{\varepsilon}' = \frac{E'}{N'} \quad (1.8)$$

a podmienku (1.7) môžeme zapísať v tvare

$$\frac{E}{N} = \frac{E'}{N'}. \quad (1.9)$$

Predpokladajme, že plyny  $A$  a  $A'$  sú na začiatku od seba tepelne odizolované a každý z nich oddelene sa nachádza v tepelnej rovnováhe. Označme ich energie v týchto podmienkach ako  $E_i$  a  $E'_i$ . Ak umožníme výmenu tepla, zvyčajne nastane nasledovná situácia.

Obyčajne sa stredná počiatočná energia  $\bar{\varepsilon}_i = E_i/N$  molekuly v systéme  $A$  nerovná strednej počiatočnej energii  $\bar{\varepsilon}'_i = E'_i/N'$  molekuly v systéme  $A'$ . Pred odstránením tepelnej izolácie teda obyčajne platí, že

$$\bar{\varepsilon}_i \neq \bar{\varepsilon}'_i. \quad (1.10)$$

V tomto prípade celková distribúcia v kombinovanom systéme  $A^*$  nezodpovedá najneusporiadanejšiemu rozdeleniu energie a nemôže pretrvať po odstránení tepelnej izolácie. Systémy  $A$  a  $A'$  si budú vymieňať energiu, až pokým nenastane rovnovážna situácia zodpovedajúca najneusporiadanejšiemu rozdeleniu energie. Energie  $E_f$  a  $E'_f$  systémov  $A$  a  $A'$  vo finálnej rovnovážnej situácii musia byť také, že

$$\bar{\varepsilon}_f = \bar{\varepsilon}'_f \quad \text{resp.} \quad \frac{E_f}{N} = \frac{E'_f}{N'}. \quad (1.11)$$

Vidno, že ak je na počiatku  $\bar{\varepsilon}_i < \bar{\varepsilon}'_i$ , tak  $A$  bude energiu získavať a  $A'$  bude tú istú energiu strácať. Pre izolovaný systém musí platiť, že

$$E_f + E'_f = E_i + E'_i. \quad (1.12)$$

Posledný vzťah môžeme prepísať ako

$$\Delta E + \Delta E' = 0 \quad (1.13)$$

alebo

$$Q + Q' = 0, \quad (1.14)$$

kde

$$Q \equiv \Delta E \equiv E_f - E_i \quad (1.15)$$

a

$$Q' \equiv \Delta E' \equiv E_{f'} - E_{i'}. \quad (1.16)$$

Veličina  $Q$  je teplo absorbované systémom  $A$  a je definovaná ako nárast energie systému  $A$ , spôsobený výmenou energie s  $A'$ . Podobná definícia platí pre teplo  $Q' = -Q$ , ktoré absorboval systém  $A'$ .

Teplo  $Q = \Delta E$  absorbované systémom môže teda byť kladné alebo záporné. Z definície, systém ktorý absorbuje kladné teplo, sa nazýva chladnejší, zatiaľ čo systém, ktorý to isté teplo poskytol, sa nazýva teplejší.

Ak by náhodou na počiatku tepelnej výmeny platilo

$$\bar{\varepsilon}_i = \bar{\varepsilon}_i', \quad (1.17)$$

zložený systém  $A^*$  by sa automaticky nachádzal v situácii s najmenej usporiadaným rozdelením energie a výmena tepla by bola nulová.

Čo je teplota? Uvažujme znovu obecný prípad interakcie medzi dvomi systémami  $A$  a  $A'$ . Mohlo by sa jednáť o dva rozdielne plyny, ktorých molekuly majú rôzne hmotnosti, jeden alebo oba systémy by mohli byť tiež kvapalina alebo pevná látka. Zachovanie energie (1.12) musí stále platiť, avšak teraz je ťažšie charakterizovať rovnovážnu situáciu zodpovedajúcu najmenej usporiadanému rozdeleniu celkovej energie kombinovaného systému  $A + A'$ . Kvalitatívne by stále mala platiť väčšina našej diskusie plynov s identickými molekulami. Kvantitatívne, ako ukážeme rigorózne neskôr, je možné rovnovážny stav dvoch obecných systémov  $A$  a  $A'$  charakterizovať podmienkou

$$T = T', \quad (1.18)$$

ktorá je analogická rovnici (1.11). Symbol  $T$  označuje tzv. absolútnu teplotu systému. Zatiaľ nemôžeme definovať pojem absolútnej teploty presnejšie, pretože na takúto definíciu potrebujeme najprv presnú matematickú definíciu pojmu neusporiadanosti. Je však jednoduché zaviesť pojem teploty (nie absolútnej teploty) meranej konkrétnym teplomerom. Pod pojmom teplomer sa tu rozumie malý makroskopický systém  $M$ , ktorého jeden makroskopický parameter  $\Theta$  sa mení keď systém  $M$  absorbuje alebo odovzdáva teplo. Parameter  $\Theta$  sa volá termometrický parameter a môže to byť napríklad dĺžka  $L$  stĺpca ortuti v kapiláre ortuťového teplometra. Ak je teplomer  $M$  v tepelnom kontakte so systémom  $A$ , po dosiahnutí rovnováhy sa jeho termometrický parameter nastaví na hodnotu  $\Theta = \Theta_A$ . Hodnota  $\Theta_A$  sa nazýva teplota systému  $A$  vzhľadom na konkrétny teplomer  $M$ .

Praktická užitočnosť teplomeru je zrejماً z nasledovných úvah. Nech je teplomer  $M$  v tepelnom kontakte najprv so systémom  $A$  a potom so systémom  $B$ . Po dosiahnutí rovnováhy ukáže teplomer teplotu  $\Theta = \Theta_A$  pre systém  $A$  a  $\Theta = \Theta_B$  pre systém  $B$ . Je známym experimentálnym faktom, že ak  $\Theta_A \neq \Theta_B$ , tak systémy  $A$  a  $B$  si po privedení do vzájomného tepelného kontaktu budú vymieňať tepelnú energiu. Naopak, ak  $\Theta_A = \Theta_B$ , systémy budú vo vzájomnej tepelnej rovnováhe a nebudú si vymieňať teplo. Tento experimentálny záver sa zvykne nazývať *nultá veta termodynamická*. Jeho teoretické vysvetlenie podáme neskôr.

## 1.6 Typické hodnoty molekulárnych veličín.

V predchádzajúcom texte sme diskutovali niektoré obecné vlastnosti makroskopických systémov vychádzajúc z toho, že tieto systémy sa skladajú z molekúl alebo atómov. Naša diskusia bola väčšinou len kvalitatívna a preto by bolo vhodné doplniť ju kvantitatívnymi odhadmi. Napríklad, bolo by cenné vedieť, ako rýchlo sa typické molekuly v látke pohybujú alebo ako často sa zrážajú s inými molekulami.

Ak je plyn molekúl uzavretý v nádobe, molekuly sa zrážajú so stenami nádoby. Naším cieľom bude najprv odhad tlaku, ktorým molekuly pri zrážkach pôsobia na steny. Tlakom  $p$  nazývame silu na jednotku plochy, ktorou molekuly pôsobia na steny nádoby. Priemerný tlak  $\bar{p}$ , ktorým molekuly tlačia na steny nádoby, sa dá merať napr. ortuťovým tlakomerom (zopakujte si jeho princíp známy ako Toricelliho pokus). Tlak  $\bar{p}$  by mal byť vypočítateľný pomocou molekulárnych veličín. Do výsledného vzorca potom môžeme dosadiť hodnotu nameraného tlaku a odhadnúť hodnoty molekulárnych veličín kvantitatívne.

Budeme uvažovať ideálny plyn  $N$  molekúl s hmotnosťou molekuly  $m$ . Budeme predpokladať, že plyn je v rovnováhe a že je uzavretý v nádobe tvaru pravouhlého kvádra s objemom  $V$ . Hrany kvádra nech sú orientované paralelne s osami  $x, y, z$  kartézskej sústavy súradníc. Označme symbolom  $n$  koncentráciu molekúl  $n = N/V$ .

Vypočítame tlak plynu napr. na pravú stenu nádoby, ktorá je kolmá na os  $x$  a paralelná s rovinou  $(y, z)$ . Ak  $\vec{v}$  je rýchlosť molekuly a  $v_x$  je zložka rýchlosti v smere osi  $x$ , potom molekula pohybujúca sa smerom k ploche  $A$  (v kladnom smere osi  $x$ ) má v smere osi  $x$  hybnosť  $mv_x$ , kde  $v_x > 0$ . Keď molekula idúca v smere  $x$  narazí na plochu  $A$ , jej kinetická energia  $\frac{1}{2}mv^2$  sa po odraze nezmení (toto musí platiť v priemere mnohých nárazov, nakoľko systém je v rovnováhe). To znamená, že ak má molekula pred nárazom hybnosť  $mv_x$ , po náraze bude mať hybnosť  $-mv_x$ , takže  $-mv_x - mv_x = -2mv_x$  je zmena hybnosti, ktorú molekula získala v dôsledku odrazu od steny  $A$ . Zo zákona zachovania hybnosti potom vyplýva, že stena získala od molekuly hybnosť  $2mv_x$ .

Pýtame sa ďalej, koľko molekúl narazí na plochu  $A$  tejto steny za veľmi krátky čas  $t$ . Najprv si treba uvedomiť, že rýchlosti rôznych molekúl sú vo všeobecnosti rôzne. Zapišme koncentráciu molekúl v tvare

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} dv_x n(v_x) \quad (1.19)$$

kde  $n(v_x)dv_x$  je počet molekúl (v jednotkovom objeme), ktorých rýchlosť  $v_x$  je z intervalu  $\langle v_x, v_x + dv_x \rangle$ . Pretože je plyn v rovnováhe, musí platiť

$$n(v_x) = n(-v_x), \quad (1.20)$$

nakoľko v rovnováhe neexistuje žiaden dôvod, pre ktorý by väčšia časť molekúl mala preferovať určitý smer pohybu. Konkrétny tvar funkcie  $n(v_x)$  zatiaľ poznať nepotrebujeme (ide o tzv. Maxwelllove rozdelenie rýchlostí, ktoré odvodíme neskôr). Pýtame sa, ako veľmi molekúl narazí na plochu steny  $A$  za veľmi krátky čas  $t$ . Jedna molekula prejde za čas  $t$  vzdialenosť  $v_x t$ . Uvažujme najprv len molekuly s rýchlosťou  $v_x$  z intervalu  $\langle v_x, v_x + dv_x \rangle$ . Počet takýchto molekúl v objeme  $Av_x t$  je

$$dv_x n(v_x) A v_x t. \quad (1.21)$$

Práve tento počet molekúl počas doby  $t$  do plochy  $A$  narazí. Keď ho vynásobíme impulzom  $2mv_x$  odovzdaným jednou molekulou, dostaneme výraz

$$dv_x n(v_x) A 2m v_x^2 t, \quad (1.22)$$

čo je celkový impulz odovzdaný ploche  $A$  za čas  $t$  molekulami  $dv_x n(v_x)$ . Keď posledný vzťah vydelíme časom  $t$ , dostaneme hybnosť, ktorú molekuly stene odovzdali za jednotku času, teda  $dv_x n(v_x) A 2m v_x^2$ . Zmena hybnosti za jednotku času je však rovná pôsobiacej sile, takže môžeme napísať

$$dF_x = dv_x n(v_x) 2m v_x^2 A, \quad (1.23)$$

kde  $dF_x$  je sila, ktorou molekuly  $dv_x n(v_x)$  pôsobia na stenu  $A$ . Celková sila od všetkých molekúl je

$$F_x = \int_0^{\infty} dv_x n(v_x) 2m v_x^2 A, \quad (1.24)$$

kde sčítavame cez molekuly idúce smerom k stene, t.j. cez  $v_x > 0$ . Tlak na stenu bude teda

$$p = \frac{F_x}{A} = 2m \int_0^{\infty} dv_x n(v_x) v_x^2. \quad (1.25)$$

Tento vzťah môžeme pomocou (1.20) prepísať ako

$$p = n m \int_{-\infty}^{\infty} dv_x v_x^2 \frac{n(v_x)}{n}, \quad (1.26)$$

alebo aj ako

$$p = n m \langle v_x^2 \rangle, \quad (1.27)$$

kde

$$\langle v_x^2 \rangle \equiv \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x n(v_x) v_x^2 \quad (1.28)$$

je stredná hodnota kvadrátu rýchlosti  $v_x$ . Keďže v rovnovážnom stave nie je žiaden smer preferovaný, musí platiť, že

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle. \quad (1.29)$$

Preto

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle. \quad (1.30)$$

Vzťah (1.27) prejde na finálny tvar

$$p = n \frac{2}{3} \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = n \frac{2}{3} \langle \varepsilon \rangle, \quad (1.31)$$

kde

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \quad (1.32)$$

je stredná kinetická energia molekuly.

Všimnime si, že vzťah (1.31) nezávisí od druhu molekúl, ktoré tvoria plyn. Hmotnosť v tomto vzťahu je vlastne hmotnosť ťažiska molekuly, t.j. v princípe môže ísť o molekulu zloženú z ľubovlného množstva ľubovolných atómov. Navyše, podľa vzťahu  $p = n \frac{2}{3} \langle \varepsilon \rangle$  je stredný tlak ideálneho plynu priamou mierou strednej kinetickej energie pohybu ťažiska molekuly, t.j., ľubovolné plyny s rovnakou strednou kinetickou energiou jednej molekuly vytvárajú rovnaký tlak nezávisle od toho, aké sú hmotnosti molekúl. Vzťah (1.31) teda platí pre plyn molekúl  $He$ ,  $Ne$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $C_2H_2$  alebo akýkoľvek iný plyn.

Predtým, ako sa pokúsime odhadnúť  $\bar{\varepsilon}$ , zopakujeme niektoré definície. Hmotnosť  $m$  atómu alebo molekuly sa zvykne vyjadrovať v jednotkách štandardnej hmotnosti  $m_0$ , ktorá je definovaná ako

$$m_0 = \frac{m_c}{12}, \quad (1.33)$$

kde  $m_c$  je hmotnosť izotopu uhlíka  $^{12}\text{C}$ . Hmotnosť atómu  $^{12}\text{C}$  je v týchto jednotkách práve  $12m_0$ , hmotnosť atómu H je približne rovná jednej hmotnostnej jednotke  $m_0$ . Pomer hmotnosti  $m$  atómu (molekuly) ku hmotnostnej jednotke  $m_0$  sa nazýva atómová hmotnosť alebo molekulárna hmotnosť. Označuje sa  $\mu$ , teda

$$\mu = \frac{m}{m_0}. \quad (1.34)$$

Atómová hmotnosť  $\mu$  atómu  $^{12}\text{C}$  je teda z definície presne 12.

Definujme veličinu  $N_a$  ako počet atómov s hmotnosťou  $m_0$ , ktorý má celkovú hmotnosť jeden gram. Z tejto definície teda platí

$$N_a = \frac{1}{m_0}. \quad (1.35)$$

Posledný vzťah sa dá písať aj v tvare

$$N_a = \frac{m}{m m_0} = \frac{\mu}{m}, \quad (1.36)$$

kde sme využili vzťah (1.34). To znamená, že  $N_a$  je tiež rovné počtu molekúl s molekulárnou hmotnosťou  $\mu$ , ktorých celková hmotnosť je  $\mu$  gramov. Číslo  $N_a$  sa nazýva Avogadrovo číslo.

Jeden mól určitého druhu molekúl alebo atómov je definovaný ako množstvo látky obsahujúce  $N_a$  molekúl alebo atómov tohoto druhu. Jeden mól molekúl s molekulárnou hmotnosťou  $\mu$  má preto celkovú hmotnosť  $\mu$  gramov. Konečne, numerická hodnota (experimentálne určená) Avogadrovho čísla je

$$N_a = 6.02252 \times 10^{23} \text{molekúl/mól}. \quad (1.37)$$

Teraz môžeme pomocou rovnice (1.31) odhadnúť typické hodnoty molekulárnych veličín. Odhad urobíme pre plyn molekúl dusíka  $N_2$ , ktoré sú hlavnou zložkou vzduchu. Pri izbovej teplote a atmosférickom tlaku ( $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ ) má dusíkový plyn uzavretý v objeme 1 liter hmotnosť 1.15 gramov (číslo prichádza z experimentu). Atómová hmotnosť atómu N je asi 14, takže molekulárna hmotnosť molekuly  $N_2$  je asi 28. Celkový počet molekúl v objeme 1 liter je potom

$$N \approx (6.02 \times 10^{23}) \frac{1.15}{28} = 2.47 \times 10^{22} \quad (1.38)$$

a

$$n = \frac{N}{V} = \frac{2.47 \times 10^{22}}{10^3 \text{cm}^3} \approx 2.5 \times 10^{19} \text{molekúl/cm}^3. \quad (1.39)$$

Z rovnice (1.31) dostávame, že stredná kinetická energia molekuly je

$$\varepsilon \approx \frac{3}{2} \frac{\bar{p}}{n} = \frac{3}{2} \left( \frac{10^5 \text{Pa}}{2.5 \times 10^{25} \text{m}^{-3}} \right) \approx 6 \times 10^{-21} \text{J}. \quad (1.40)$$

Pretože  $N_a$  dusíkových molekúl váži 28 gramov, jedna molekula  $N_2$  má hmotnosť

$$m = \frac{28}{6.02 \times 10^{23}} = 4.65 \times 10^{-23} g. \quad (1.41)$$

Keď dosadíme (1.41) do vzťahu  $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}m\bar{v}^2$ , dostaneme pre strednú rýchlosť molekuly hodnotu

$$v \equiv \sqrt{\bar{v}^2} \approx 5.1 \times 10^4 cm/s. \quad (1.42)$$

Na záver urobíme odhad strednej vzdialenosti  $l$ , ktorú molekula plynu prejde medzi dvomi zrážkami s inými molekulami. Vzdialenosť  $l$  sa nazýva stredná voľná dráha molekuly. Pre jednoduchosť si predstavíme, že každá molekula je tuhá guľa s polomerom  $a$  a zrážku medzi molekulami analyzujeme ako zrážku dvoch tuhých guľí. Jedna guľa sa nezrazí s druhou vtedy, ak pri ich vzájomnom priblížení na najbližšiu možnú vzdialenosť sú ich stredu od seba vzdialené na vzdialenosť  $R > 2a$ . V opačnom prípade  $R < 2a$  nastane zrážka. Môžeme si predstaviť, že na pohybujúcu sa molekulu je pripevnený imaginárny kruhový disk s polomerom  $2a$ , kde rovina disku je kolmá na smer pohybu molekuly. Táto molekula sa zrazí s druhou molekulou vtedy, ak stred druhej molekuly leží v objeme

$$\sigma \times \text{prejdená vzdialenosť}, \quad (1.43)$$

kde  $\sigma$  je plocha imaginárneho disku. Plocha

$$\sigma = \pi(2a)^2 = 4\pi a^2 \quad (1.44)$$

sa nazýva celkový účinný zrážkový prierez molekuly. Objem, ktorý pokryje plocha  $\sigma$  pri prejení vzdialenosti  $l$ , je  $\sigma l$ . Aby sa v tomto objeme nachádzala práve jedna molekula, musíme žiadať

$$(\sigma l)n \approx 1. \quad (1.45)$$

Odtiaľ

$$l \approx \frac{1}{n\sigma} = \frac{1}{4\pi a^2 n}. \quad (1.46)$$

Číselný odhad urobíme znovu pre dusíkový plyn. Polomer molekuly je rádu  $10^{-8} cm$ , t.j.  $a \approx 10^{-8} cm$ . Dosadíme túto hodnotu do (1.46) spolu s  $n \approx 2.5 \times 10^{19} cm^{-3}$  (vzťah (1.39)) a dostaneme

$$l \approx 3 \times 10^{-5} cm. \quad (1.47)$$

Všimnime si, že  $l \gg a$ . Odtiaľ vidno, že zrážky medzi molekulami sú veľmi zriedkavé, takže plyn je naozaj ideálny. Na druhej strane,  $l$  je oveľa menšie ako typický rozmer litrovej nádoby.

## 1.7 Tepelná rovnováha medzi dvomi rôznymi ideálnymi plynmi. Absolútna teplota ideálneho plynu.

Vráťme sa teraz k diskusii tepelnej rovnováhy medzi dvoma ideálnymi plynmi oddelenými stenou. Uvažujme dva plyny, ktorých molekuly majú hmotnosti  $m_1$  a  $m_2$  a koncentrácie  $n_1$  a  $n_2$ . Predpokladajme, že stena (alebo piest) je voľne pohyblivá v smere osi  $x$  a spýtajme sa najprv, kedy sa stena nebude pohybovať. Nebude sa pohybovať, ak tlak



molekúl zľava,  $p_1$ , je rovný tlaku  $p_2$  molekúl zprava. Pomocou rovnice (1.31) môžeme potom zapísať, že

$$n_1 \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \right\rangle = n_2 \left\langle \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \right\rangle. \quad (1.48)$$

Podmienka (1.48) vyjadruje, kedy nastane rovnováha tlakov. Nevyjadruje ale, kedy nastane tepelná rovnováha, t.j. kedy si už oba plyny nevymieňajú teplo  $Q$ . Molekula jedného plynu si totiž môže vymieňať kinetickú energiu s molekulami druhého plynu sprostredkované, nárazmi na piest. Ukážeme, že tepelná rovnováha nastane, keď

$$\langle \varepsilon_1 \rangle = \langle \varepsilon_2 \rangle \quad \text{resp.} \quad \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \right\rangle. \quad (1.49)$$

Budeme najprv uvažovať prípad, keď sú obidva plyny vzájomne premiešané, t.j. keď sa molekuly  $m_1$  a  $m_2$  môžu vzájomne zrážať. Ukážeme, že keď je táto plynová zmes v rovnováhe, tak pre ňu platí vzťah (1.49).

Uvažujme zrážku medzi dvomi molekulami s hmotnosťami  $m_1$  a  $m_2$ . Označme ich rýchlosti pred zrážkou  $\vec{v}_1$  a  $\vec{v}_2$  a ich rýchlosti po zrážke  $\vec{v}'_1$  a  $\vec{v}'_2$ . Pýtajme sa, akú energiu odovzdá jedna molekula druhej v dôsledku zrážky. Konkrétne, vypočítajme zmenu energie prvej molekuly v procese zrážky,

$$\Delta \varepsilon_1 \equiv \frac{1}{2} m \left( v_1'^2 - v_1^2 \right). \quad (1.50)$$

Platí zákon zachovania energie,

$$\frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} m_1 v_1'^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2'^2, \quad (1.51)$$

a zákon zachovania hybnosti,

$$m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2 = m_1 \vec{v}'_1 + m_2 \vec{v}'_2. \quad (1.52)$$

Z rovníc (1.51) a (1.52) sa ľahko odvodí (v rámci cvičenia) vzťah

$$\vec{v}_1 + v_1 \vec{v}'_1 = \vec{v}_2 + v_2 \vec{v}'_2, \quad (1.53)$$

ak sa použije formulka

$$v'^2 - v^2 = (\vec{v}' - \vec{v})(\vec{v}' + \vec{v}). \quad (1.54)$$

Zo vzťahov (1.52) a (1.53) sa dá vylúčiť  $\vec{v}'_2$  a dá sa vyjadriť  $\vec{v}'_1$  len pomocou počiatočných rýchlostí  $\vec{v}_1$  a  $\vec{v}_2$ . Výsledné vyjadrenie  $\vec{v}'_1 = f(\vec{v}_1, \vec{v}_2)$  (odvodené v rámci cvičenia) dosadíme do vzťahu

$$\Delta \varepsilon_1 \equiv \frac{1}{2} m \left( v_1'^2 - v_1^2 \right). \quad (1.55)$$

Po úpravách dostaneme

$$\Delta \varepsilon_1 = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \left[ -(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + \frac{1}{2} (m_1 - m_2) \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \right], \quad (1.56)$$

kde  $\varepsilon_1 = \frac{1}{2} m_1 v_1^2$  a  $\varepsilon_2 = \frac{1}{2} m_2 v_2^2$ . V rovnovážnom stave musí byť energia ľubovoľného atómu v priemere konštantná (nezávislá od času), pokiaľ sa priemeruje za časový úsek obsahujúci veľa zrážok. Z toho vyplýva, že

$$\langle \Delta \varepsilon_1 \rangle = 0. \quad (1.57)$$

Naviac musí platiť aj

$$\langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle = 0, \quad (1.58)$$

pretože uhol medzi vektormi  $\vec{v}_1$  a  $\vec{v}_2$  môže byť v priemere rovnako často kladný ako záporný. Ustrednením rovnice (1.56) dostaneme vzťah

$$\langle \Delta \varepsilon_1 \rangle = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \left[ -(\langle \varepsilon_1 \rangle - \langle \varepsilon_2 \rangle) + \frac{1}{2}(m_1 - m_2) \langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle \right], \quad (1.59)$$

odkiaľ po využití rovníc (1.57) a (1.58) dostávame vzťah (1.49).

Teraz musíme dokázať, že vzťah (1.49) platí aj vtedy, keď sú molekuly  $m_1$  a  $m_2$  od seba oddelené stenou, t.j. keď si vzájomne vymieňajú energiu prostredníctvom nárazov do steny. Ak sa stena pohybuje ako dokonale tuhý piest voľne v smere osi  $x$ , tak túto stenu môžeme chápať ako obrovskú "makromolekulu", ktorá musí byť v energetickej rovnováhe tak s molekulami napravo ako aj s molekulami naľavo. Musí teda platiť

$$\langle \varepsilon_1 \rangle = \langle \varepsilon_{stena} \rangle \quad (1.60)$$

a zároveň

$$\langle \varepsilon_2 \rangle = \langle \varepsilon_{stena} \rangle, \quad (1.61)$$

pretože tá istá argumentácia, ktorú sme urobili pre zrážku dvoch molekúl, platí aj pre zrážku molekuly a steny (v tej istej argumentácii by stena mala nenulovú len zložku rýchlosti v smere osi  $x$ ). Zo vzťahov (1.60) a (1.61) tak dostávame, že vzťah (1.49) platí aj pre vzájomne oddelené plyny.

Teraz sme pripravení definovať absolútnu teplotu. Z experimentu vieme, že dva makroskopické systémy sú v tepelnej rovnováhe (t.j. nevymieňajú si teplo), keď majú rovnaké tzv. termometrické teploty (napr. výšky ortuťového stĺpca). Z teórie sme sa práve dozvedeli, že dva ideálne plyny sú v tepelnej rovnováhe, ak majú rovnaké stredné kinetické energie svojich molekúl, t.j.,

$$\left\langle \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \right\rangle, \quad (1.62)$$

takže sa prirodzene núka nazvať teplotou priamo strednú energiu molekuly. Túto myšlienku podporuje aj to, že vzťah (1.62) platí pri ľubovoľnej termometrickej teplote a pre ľubovoľný plyn, takže stredná kinetická energia molekuly nie je vlastnosťou konkrétneho plynu, ale len vlastnosťou teploty. Na rozdiel od termometrickej teploty, ktorá závisí od typu teplomera, teplota definovaná ako stredná kinetická energia molekuly od typu teplomera nezávisí. Preto sa zvykne nazývať absolútnou teplotou. Z historických dôvodov (budeme sa im venovať neskôr) sa ustálila definícia absolútnej teploty  $T$  ako

$$\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T,$$

kde

$$k_B = 1.38 \times 10^{23} \text{ J/K}$$

je tzv. Boltzmannova konštanta. Meranie absolútnej teploty opíšeme neskôr, keď sa dostaneme k jej najobecnejšej definícii, vychádzajúcej z pojmu entropie. Táto definícia bude platiť nielen pre ideálny plyn ale aj pre neideálny plyn, kvapalinu, tuhú látku, živý organizmus, ...

## 1.8 Maxwellove rozdelenie rýchlostí podľa Maxwella

Rýchlosť molekuly  $\vec{v}$  v plyne je trojrozmerná náhodná veličina  $(v_x, v_y, v_z)$ . Uvažujme znovu ideálny plyn v rovnováhe. Chceme nájsť pravdepodobnosť

$$p(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z, \quad (1.63)$$

že určitú molekulu nájdeme pohybovať sa rýchlosťou  $\vec{v}$ , ktorej zložky  $v_x$ ,  $v_y$  a  $v_z$  sú z intervalov  $(v_x, v_x + dv_x)$ ,  $(v_y, v_y + dv_y)$  a  $(v_z, v_z + dv_z)$  odpovedajúco.

Hľadané pravdepodobnostné rozdelenie  $p(v_x, v_y, v_z)$  musí spĺňať normováciu podmienku

$$\int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z p(v_x, v_y, v_z) = 1, \quad (1.64)$$

pretože musí platiť triviálne konštatovanie, že rýchlosť molekuly je s istotou niekde z intervalu  $(-\infty, \infty)$ .

Poznámka: Niekedy sa namiesto pravdepodobnostného rozdelenia  $p(v_x, v_y, v_z)$  používa rozdelenie  $n(v_x, v_y, v_z) = n \cdot p(v_x, v_y, v_z)$ , pre ktoré platí

$$\int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z n(v_x, v_y, v_z) = n, \quad (1.65)$$

kde  $n$  je koncentrácia častíc.

Maxwell pri hľadaní  $p(v_x, v_y, v_z)$  uvažoval nasledovne. Predpokladal, že komponenty  $v_x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  sú vzájomne nezávislé náhodné veličiny, pretože smer aj veľkosť vektora rýchlosti sa molekule mení pri zrážke s inou molekulou náhodne. Za tohoto predpokladu musí platiť, že

$$p(v_x, v_y, v_z) = p(v_x) p(v_y) p(v_z), \quad (1.66)$$

kde  $p(v_x)dv_x$  je pravdepodobnosť, že  $v_x$  je z intervalu  $(v_x, v_x + dv_x)$ .

Maxwell ďalej využil predpoklad, že molekula sa v plyne môže pohybovať rovnako náhodne v ľubovoľnom vybranom smere. Inými slovami, predpokladal izotropnosť rozdelenia rýchlostí, t.j. rotačnú invariantnosť funkcie  $p(v_x, v_y, v_z)$  vzhľadom na ľubovoľné otočenie karteziánskej sústavy  $v_x, v_y, v_z$  okolo ľubovoľnej z osí. Z rotačnej invariantnosti funkcie  $p(v_x, v_y, v_z)$  vyplýva, že táto môže závisieť len od rotačne invariantnej kombinácie premenných  $v_x, v_y, v_z$ . Presnejšie,  $p(v_x, v_y, v_z)$  môže byť len funkciou vzdialenosti  $|\vec{v}|$  od počiatku súradnej sústavy. Fyzikálne rozumnou rotačne invariantnou kombináciou je preto  $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ . Takže

$$p(v_x, v_y, v_z) = p(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2). \quad (1.67)$$

Porovnaním s rovnicou (1.66) dostaneme

$$p(v_x) p(v_y) p(v_z) = p(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2). \quad (1.68)$$

Podmienka (1.68) obmedzuje tvar distribúcie  $p(v_x, v_y, v_z)$  natoľko, že ho určuje. Jediný možný výber, ktorý spĺňa (1.68), je

$$p(v_x) = C \cdot e^{Av_x^2}, \quad (1.69a)$$

$$p(v_y) = C \cdot e^{Av_y^2}, \quad (1.69b)$$

$$p(v_z) = C \cdot e^{Av_z^2}, \quad (1.69c)$$

kde  $C$  a  $A$  sú konštanty. Takže

$$p(v_x, v_y, v_z) = C^3 \cdot e^{A(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}. \quad (1.70)$$

Dosadíme (1.70) do normovacej podmienky (1.64) a dostávame

$$C^3 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z e^{A(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = 1. \quad (1.71)$$

Z rovnice (1.71) vidno, že  $A$  musí byť záporné, inak by integrál divergoval. Pre záporné  $A$  môžeme zaviesť označenie

$$A \equiv -\frac{1}{\alpha^2},$$

kde  $\alpha$  je konštanta. Konštantu  $C$  určíme z normovacej podmienky (1.71). Máme

$$C^{-1} = \int_{-\infty}^{\infty} dv_x e^{-v_x^2/\alpha^2}, \quad (1.72)$$

kde na pravej strane vystupuje Laplaceov integrál. Dostávame

$$C = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}. \quad (1.73)$$

Preto

$$p(v_x) = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-v_x^2/\alpha^2} \quad (1.74)$$

a

$$p(v_x, v_y, v_z) = \frac{1}{\alpha^3\pi^{3/2}} e^{-(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/\alpha^2}. \quad (1.75)$$

Ešte nám ostalo určiť  $\alpha$ . Vyjadríme strednú hodnotu energie molekuly ako

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}m(\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle). \quad (1.76)$$

Zároveň musí platiť

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x v_x^2 e^{-v_x^2/\alpha^2} \quad (1.77)$$

a podobne pre zložky  $v_y$  a  $v_z$ . Po zintegrování pravej strany (1.77) dostaneme, že

$$\alpha^2 = 2\langle v_x^2 \rangle, \quad (1.78)$$

takže

$$p(v_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle v_x^2 \rangle}} e^{-v_x^2/(2\langle v_x^2 \rangle)}. \quad (1.79)$$

a podobne pre  $p(v_y)$  a  $p(v_z)$ . Konečne, spomenieme si, že

$$\frac{3}{2}m\langle v^2 \rangle \equiv \frac{3}{2}k_B T, \quad \text{resp.} \quad \frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle \equiv \frac{1}{2}k_B T. \quad (1.80)$$

Dostaneme

$$p(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_x^2/(2k_B T)} \quad (1.81)$$

resp.

$$p(v_x, v_y, v_z) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/(2k_B T)}. \quad (1.82)$$

Ešte môžeme napísať

$$\begin{aligned} \int dv_x dv_y dv_z p(v_x, v_y, v_z) &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^\infty dv v^2 p(v_x, v_y, v_z) \\ &= \int_0^\infty dv \underbrace{4\pi v^2 p(v_x, v_y, v_z)}_{\mathcal{P}(v)} \end{aligned} \quad (1.83)$$

a definovať rozdelenie

$$\mathcal{P}(v) = 4\pi v^2 C^{3/2} e^{-(mv^2)/(2k_B T)}$$

kde  $\mathcal{P}(v)dv$  je pravdepodobnosť, že veľkosť rýchlosti  $v$  sa nachádza v intervale  $(v, v + dv)$ . Maxwellove rozdelenie rýchlostí sa experimentálne meria pomocou javu efúzie a selektora rýchlostí (vid' prednáška).

Z historického hľadiska možno povedať, že odvodenia rovnice pre tlak plynu a Maxwellovho rozdelenia predstavujú vznik štatistickej fyziky, resp. počiatok jej vývoja.



## Kapitola 2

### Základné pojmy teórie pravdepodobnosti

#### 2.1 Štatistické súbory

Uvažujme fyzikálny systém A, na ktorom sa dajú konať určité pozorovania. V mnohých prípadoch sa výsledok jedného pozorovania (jedného experimentu) nedá predpovedať s určitou buď preto, že je to nemožné ako dôsledok kvantovomechanických zákonov, alebo preto, že o systéme A nemáme dostatok informácií.

Napr. kvantová mechanika nás učí, že elektrón (alebo atóm s jedným nespáreným elektrónom) má vlastný moment hybnosti (tzv. spin), ktorého veľkosť je  $\hbar/2$ , kde  $\hbar$  je Plankova konštanta delená  $2\pi$ . So spinom  $\hbar/2$  je spojený elementárny magnetický moment veľkosti  $\mu_0$ . Podľa kvantovej mechaniky, keď meriame priemet vektora magnetického momentu vzhľadom na vybranú os v priestore, môžeme namerať len dve možné hodnoty, a to  $\mu_0$  alebo  $-\mu_0$ . V prípade, že sa tento magnetický moment nachádza v nulovom magnetickom poli, tak pravdepodobnosť namerať  $\mu_0$  je taká istá ako pravdepodobnosť namerať  $-\mu_0$ , t.j.  $\mathcal{P}_{\mu_0} = \mathcal{P}_{-\mu_0} = 1/2$ . Podľa kvantovej mechaniky je však principiálne nemožné pred vykonaním pozorovania predpovedať jeho výsledok. Vieme predpovedať len pravdepodobnosti  $\mathcal{P}_{\mu_0}$  a  $\mathcal{P}_{-\mu_0}$ .

Ako príklad nedostatku informácií o systéme uveďme hádzanie mincou. Minca je veľký objekt, ktorý môžeme popísať Newtonovými zákonmi. V princípe by malo byť možné presne predpovedať výsledok vrhu mincou, t.j. určiť či padne hlava alebo orol. Prakticky sú nám však presné informácie nedostupné a preto radšej hovoríme, že hlava padne s pravdepodobnosťou  $1/2$  a orol tiež padne s pravdepodobnosťou  $1/2$ . Pritom implicitne predpokladáme, že ťažisko mince je presne v jej geometrickom strede, t.j. že zákony klasickej mechaniky neuprednostňujú hlavu pred orlom alebo opačne.

Teda už v prípade jedného objektu (spinu alebo mince) sme nútení požívať štatistický opis, t.j. opis v pojmoch pravdepodobnosti. Ak sa systém A skladá z  $N$  mincí, tak štatistický popis je úplnou nevyhnutnosťou. Je teda rozumné definovať, čo znamená štatistický popis.

Namiesto toho, aby sme sa zamerali na jediný systém A, uvažujme tzv. štatistický súbor skladajúci sa z veľkého počtu  $\mathcal{N}$  podobných systémov ako je A. Napr. ak systém A predstavuje  $N$  mincí, tak štatistický súbor sa bude skladať z  $\mathcal{N}$  systémov, kde každý systém obsahuje  $N$  mincí. Obecne povedané, každý systém v súbore je pripravený tým istým spôsobom (napr. každý systém sa skladá z  $N$  rovnakých mincí) a je vystavený tomu istému experimentu (napr. vrhneme  $N$  mincí a spočítame, koľko z nich padlo hlavou hore).

Označme určitý možný výsledok experimentu písmenom  $r$ . Predpokladajme, že spomedzi

všetkých  $\mathcal{N}$  systémov súboru je  $\mathcal{N}_r$  systémov, ktoré ukázali výsledok  $r$ . Potom zlomok

$$\mathcal{P}_r \equiv \frac{\mathcal{N}_r}{\mathcal{N}} \quad (\text{kde } \mathcal{N} \rightarrow \infty)$$

sa volá pravdepodobnosť spozorovania výsledku  $r$

Predchádzajúca diskusia definuje  $\mathcal{P}_r$  a zároveň ukazuje, ako môžeme  $\mathcal{P}_r$  merať experimentálne s použitím súboru  $\mathcal{N}$  rovnakých systémov. Úlohou štatistickej teórie je predpovedať  $\mathcal{P}_r$  teoreticky a výsledok porovnať s experimentom.

Na ilustráciu sa vráťme k súboru  $N$  mincí. V prípade, že  $N = 1$ , teoreticky predpokladáme, že  $\mathcal{P}(\text{hlava}) = 1/2$  a  $\mathcal{P}(\text{orol}) = 1/2$ . Experiment by v limite  $\mathcal{N} \rightarrow \infty$  mal dať

$$\mathcal{P}(\text{hlava}) = \frac{\mathcal{N}(\text{hlava})}{\mathcal{N}} = \frac{1}{2}, \quad \mathcal{P}(\text{orol}) = \frac{\mathcal{N}(\text{orol})}{\mathcal{N}} = \frac{1}{2}.$$

Ak sa tak stane, uistili sme sa experimentálne, že minca má ťažisko vyvážené presne medzi hlavou a orlom. Ak vezmeme systém obsahujúci  $N$  takýchto mincí, počet možných výsledkov jedného vrhu  $N$  mincami je  $2^N$  a pravdepodobnosť jedného špecifického výsledku je zrejme  $1/2^N$ . Experimentálne overenie potom vyžaduje uvažovať  $\mathcal{N}$  systémov po  $N$  minciach, kde každý systém je vrhnutý podobným spôsobom ale náhodne.

## 2.2 Elementárne vzťahy medzi pravdepodobnosťami.

Predpokladajme, že experimenty na určitom systéme A môžu dať  $\alpha$  rôznych (vzájomne sa vylučujúcich) výsledkov. Ak označíme jeden taký výsledok písmenom  $r$ , potom  $r = 1, 2, 3, \dots, \alpha$ . V súbore, ktorý sa skladá z  $\mathcal{N}$  takýchto systémov, dá  $\mathcal{N}_1$  systémov výsledok  $r = 1$ ,  $\mathcal{N}_2$  systémov dá výsledok  $r = 2$ , ...  $\mathcal{N}_\alpha$  systémov dá výsledok  $r = \alpha$ . Pretože všetky tieto výsledky sú vzájomne sa vylučujúce, platí

$$\mathcal{N}_1 + \mathcal{N}_2 + \dots + \mathcal{N}_\alpha = \mathcal{N}.$$

Po vydelení  $\mathcal{N}$  dostaneme

$$\mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2 + \dots + \mathcal{P}_\alpha = 1,$$

alebo

$$\sum_{r=1}^{\alpha} \mathcal{P}(r) = 1 \quad (2.1)$$

čo je tzv. normalizačná podmienka.

Pýtajme sa, aká je pravdepodobnosť namerať výsledok  $r$  alebo výsledok  $s$ . Zrejme  $\mathcal{N}_r$  systémov ukáže výsledok  $r$  a  $\mathcal{N}_s$  systémov výsledok  $s$ , takže

$$\mathcal{P}(r \text{ alebo } s) = \frac{\mathcal{N}_r + \mathcal{N}_s}{\mathcal{N}} = \mathcal{P}_r + \mathcal{P}_s.$$

Predpokladajme, že systém môže v danom experimente ukázať dva rôzne typy výsledkov, konkrétne  $\alpha$  možných výsledkov indexovaných indexom  $r$  (kde  $r = 1, 2, \dots, \alpha$ ) a  $\beta$  možných výsledkov indexovaných indexom  $s$  (kde  $s = 1, 2, \dots, \beta$ ). Označme symbolom  $\mathcal{P}_{rs}$  pravdepodobnosť toho, že v experimente bude súčasne pozorovaný výsledok  $r$  a výsledok  $s$ . To znamená, že v súbore  $\mathcal{N}$  systémov bude  $\mathcal{N}_{rs}$  systémov ukazovať súčasne výsledok  $r$  aj  $s$ , t.j.,  $\mathcal{P}_{rs} = \mathcal{N}_{rs}/\mathcal{N}$ . Označíme symbolom  $\mathcal{P}_r$  pravdepodobnosť výsledku



$r$ . Ak si nevšíname výsledky typu  $s$  ale počítame len výsledky typu  $r$ , potom  $\mathcal{P}_r = \mathcal{N}_r/\mathcal{N}$ . Podobne,  $\mathcal{P}_s = \mathcal{N}_s/\mathcal{N}$ , ak si zase nevšíname výsledky typu  $r$ . Ak výskyt výsledku typu  $s$  nemá vplyv na výskyt výsledku typu  $r$ , hovoríme, že výsledky typu  $r$  a  $s$  sú štatisticky nezávislé alebo nekorelované. V takom prípade sa dá ukázať, že

$$\mathcal{P}_{rs} = \mathcal{P}_r \mathcal{P}_s .$$

Naozaj, nech  $\mathcal{N}_r$  systémov zo súboru ukazuje výsledok  $r$  a nech časť  $\mathcal{P}_s$  z týchto  $\mathcal{N}_r$  systémov ukazuje aj výsledok  $s$ . Potom

$$\mathcal{N}_{rs} = \mathcal{N}_r \mathcal{P}_s$$

a

$$\mathcal{P}_{rs} \equiv \frac{\mathcal{N}_{rs}}{\mathcal{N}} = \frac{\mathcal{N}_r \mathcal{P}_s}{\mathcal{N}} = \mathcal{P}_r \mathcal{P}_s .$$

## 2.3 Binomické rozdelenie

Ako príklad uvažujme systém  $N$  spinov veľkosti  $\hbar/2$ , kde s každým z týchto spinov je spojený magnetický moment veľkosti  $\mu_0$ . Predpokladáme, že spiny sú umiestnené pravidelne v mriežke (napr. ekvidistantne na priamke). Podľa kvantovej mechaniky môže byť spin atómu orientovaný buď paralelne alebo antiparalelne s vybranou osou. Pravdepodobnosť paralelnej orientácie označíme ako  $p$  a pravdepodobnosť antiparalelnej orientácie označíme ako  $q$ . Pretože tieto dve orientácie sú vzájomne sa vylučujúce a vyčerpávajú všetky možnosti, platí normalizačná podmienka

$$p + q = 1.$$

Jednotlivé spiny v realite medzi sebou interagujú prostredníctvom dipól-dipólovej magnetickej interakcie. Predpokladáme, že tieto magnetické interakcie medzi spinmi sú natoľko slabé, že orientácie spinov sú vzájomne štatisticky nezávislé. Inými slovami, pravdepodobnosť toho, že daný spin je orientovaný napr. paralelne s vybraným smerom je nezávislá od toho, ako sú orientované ostatné spiny. Na druhej strane, práve vďaka slabej interakcii medzi magnetickými momentami sa každý jednotlivý spin môže z času načas preklopiť do opačného smeru. Medzi  $N$  magnetickými momentami systému označme písmenom  $n$  počet momentov ukazujúcich smerom hore a písmenom  $n'$  počet momentov ukazujúcich smerom dole. Zrejme platí, že

$$n + n' = N$$

Predpokladajme, že spinový systém je v rovnováhe (bol veľmi dlho ponechaný sám na seba, podobne ako molekuly v nádobe). Je zrejmé, že v štatistickom súbore zloženom z  $\mathcal{N}$  takýchto systémov sa číslo  $n$  od súboru k súboru mení a môže nadobúdať ktorúkoľvek z hodnôt  $n = 0, 1, 2, \dots, N$ . Pýtame sa, aká je pravdepodobnosť  $\mathcal{P}(n)$ , že nájdeme práve  $n$  z  $N$  magnetických momentov ukazovať smerom hore. Pravdepodobnosť výskytu jednej takej konfigurácie je zrejme

$$\underbrace{p \cdot p \cdot p \cdots p}_{n \text{ krát}} \cdot \underbrace{q \cdot q \cdot q \cdots q}_{n' \text{ krát}} = p^n \cdot q^{n'} .$$

Potom

$$\mathcal{P}(n) = \mathcal{C}_N(n) p^n q^{n'} ,$$

kde  $C_N(n)$  je počet rôznych konfigurácií ktorými sa dá zrealizovať, aby  $n$  momentov zo všetkých  $N$  momentov ukazovalo hore. Predpokladáme, že spiny ukazujúce tým istým smerom sú vzájomne nerozlíšiteľné, t.j. že sa nedá spoznať, keď dvom takým istým spinom vymeníme miesta. Vtedy

$$C_N(n) = \binom{N}{n} = \frac{N!}{(N-n)!n!}$$

a výsledná pravdepodobnosť

$$\mathcal{P}(n) = \frac{N!}{(N-n)!n!} p^n q^{N-n}$$

je tzv. binomické rozdelenie. Musí platiť, že

$$\sum_{n=0}^N \mathcal{P}(n) = 1.$$

Keďže  $p + q = 1$ , môžeme formálne napísať

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

Posledný vzťah platí aj pre  $p + q \neq 1$ , ide o binomický teorém známy z matematiky.

Skúmame závislosť  $\mathcal{P}(n)$ . Koeficient  $C_N(n)$  je symetrický voči zámene  $n \rightarrow n'$ , t.j.

$$C_N(n) = C_N(n').$$

Naviac

$$C_N(0) = C_N(N) = 1.$$

Vidno tiež, že

$$\frac{C_N(n+1)}{C_N(n)} = \frac{n!(N-n)!}{(n+1)!(N-n-1)!} = \frac{N-n}{n+1}.$$

Z posledného vzťahu vidno, že počnúc malými  $n$  najprv  $C_N(n)$  rastie s  $n$  veľmi rýchlo, avšak pre  $n \rightarrow N/2$  už rastie len veľmi pomaly až po maximum  $C_N(n \rightarrow N/2)$  [pre jednoduchosť predpokladáme párne  $N$ ]. Pre  $p = q = 1/2$  môžeme na základe týchto úvah závislosť

$$\mathcal{P}_N(n) = C_N(n) \frac{1}{2^N}$$

ľahko nakresliť schématicky (v rámci cvičenia).

Celkový magnetický moment spinového systému je

$$M = n\mu_0 - n'\mu_0 = (n - n')\mu_0$$

alebo

$$M = m\mu_0,$$

kde

$$m = n - n' = n - (N - n) = 2n - N.$$

Potom  $m = M/\mu_0$  je magnetický moment meraný v jednotkách  $\mu_0$ . Vidno, že

$$n = \frac{1}{2}(N + m),$$

takže pre pravdepodobnosť  $\mathcal{P}'(m)$ , že  $m$  nadobudlo určitú hodnotu, musí platiť, že

$$\mathcal{P}'(m) = \mathcal{P}\left(\frac{N + m}{2}\right)$$

Pre  $p = q = 1/2$  je

$$\mathcal{P}'(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N+m}{2}\right)! \left(\frac{N-m}{2}\right)!} \frac{1}{2^N}.$$

Binomické rozdelenie môžeme aplikovať na systém spinov rovnako dobre ako na súbor  $N$  mincí (aká je pravdepodobnosť, že pri vrhu  $N$  mincí padne  $n$  hláv?) alebo na  $N$  molekúl v nádobe (aká je pravdepodobnosť, že  $n$  z  $N$  molekúl sa ocitne v ľavej polovici nádoby?)

## 2.4 Stredné hodnoty

Predpokladajme, že premenná  $u$  môže v nejakom systéme nadobúdať  $\alpha$  možných rôznych hodnôt  $u_1, u_2, \dots, u_\alpha$  s pravdepodobnosťami  $\mathcal{P}_1, \mathcal{P}_2, \dots, \mathcal{P}_\alpha$ . To znamená, že v súbore  $\mathcal{N}$  systémov je  $\mathcal{N}_r = \mathcal{N} \cdot \mathcal{P}_r$  systémov, v ktorých nájdeme  $u = u_r$ . Stredná hodnota premennej  $u$  je potom definovaná ako

$$\bar{u} \equiv \frac{\mathcal{N}_1 u_1 + \mathcal{N}_2 u_2 + \dots + \mathcal{N}_\alpha u_\alpha}{\mathcal{N}} = \sum_{r=1}^{\alpha} \frac{\mathcal{N}_r}{\mathcal{N}} u_r,$$

t.j.

$$\bar{u} \equiv \sum_{r=1}^{\alpha} \mathcal{P}_r u_r.$$

Podobne platí pre funkciu  $\overline{f(u)}$  definícia

$$\overline{f(u)} \equiv \sum_{r=1}^{\alpha} \mathcal{P}_r f(u_r).$$

Pre dve rôzne funkcie  $f(u)$  a  $g(u)$  pomocou posledných troch vzťahov dostaneme, že

$$\overline{f + g} = \bar{f} + \bar{g}.$$

Ak  $c$  je konštanta, ľahko vidno, že

$$\overline{c f} = c \bar{f}.$$

Dôležitá a menej triviálna je nasledovná vlastnosť. Uvažujme premenné  $u$  a  $v$ , ktoré v danom systéme môžu nadobúdať hodnoty

$$u_1, u_2 \dots u_\alpha$$

a

$$v_1, v_2 \dots v_\alpha.$$

Označme symbolom  $\mathcal{P}_r$  pravdepodobnosť, že v danom experimente nadobudne  $u$  hodnotu  $u_r$ . Podobne  $\mathcal{P}_s$  nech je pravdepodobnosť, že  $v$  nadobudne hodnotu  $v = v_s$ . Ak sú premenné  $u$  a  $v$  štatisticky nezávislé, potom (ako sme už ukázali)

$$\mathcal{P}_{rs} = \mathcal{P}_r \mathcal{P}_s .$$

Definujme

$$\overline{f(u)g(v)} \equiv \sum_{r=1}^{\alpha} \sum_{s=1}^{\beta} \mathcal{P}_{rs} f(u_r) g(v_s)$$

a upravme túto definíciu nasledovne:

$$\overline{fg} = \sum_r \sum_s \mathcal{P}_r \mathcal{P}_s f(u_r) g(u_s) = \sum_r \mathcal{P}_r f(u_r) \sum_s \mathcal{P}_s g(u_s) = \bar{f} \cdot \bar{g} .$$

Dostávame dôležitý výsledok

$$\overline{fg} = \bar{f} \bar{g} .$$

Konečne, disperzia premennej  $u$  je definovaná vzťahom

$$\overline{(\Delta u)^2} \equiv \overline{(u - \bar{u})^2} \equiv \sum_{r=1}^{\alpha} \mathcal{P}_r (u_r - \bar{u})^2$$

a štandardná odchýlka je definovaná ako

$$\Delta u \equiv \sqrt{\overline{(\Delta u)^2}} .$$

## 2.5 Výpočet stredných hodnôt pre spinový systém.

Ak sú orientácie spinov štatisticky nezávislé, tak môžeme získať dôležité výsledky aj bez použitia binomického rozdelenia  $\mathcal{P}_N(n)$ . Počítajme strednú hodnotu  $M$ . Máme

$$M = \mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_N$$

t.j.

$$M = \sum_{i=1}^N \mu_i .$$

Ustredníme a máme

$$\bar{M} = \overline{\sum_{i=1}^N \mu_i} = \sum_{i=1}^N \overline{\mu_i}$$

Keďže všetky spiny sú nerozlíšiteľné, platí

$$\overline{\mu_1} = \overline{\mu_2} = \dots = \overline{\mu_N} \equiv \bar{\mu} ,$$

takže

$$\bar{M} = N \bar{\mu} .$$

Teraz vyrátajme disperziu

$$\overline{(\Delta M)^2} \equiv \overline{(M - \bar{M})^2} .$$

Ponajprv

$$M - \bar{M} = \sum_{i=1}^N (\mu_i - \bar{\mu}) = \sum_{i=1}^N \Delta\mu_i,$$

kde

$$\Delta\mu_i \equiv (\mu_i - \bar{\mu}).$$

Potom

$$\begin{aligned} (\Delta M)^2 &= (\Delta\mu_1 + \Delta\mu_2 + \dots + \Delta\mu_N) \cdot (\Delta\mu_1 + \Delta\mu_2 + \dots + \Delta\mu_N) \\ &= \sum_{i=1}^N (\Delta\mu_i)^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N (\Delta\mu_i) (\Delta\mu_j). \end{aligned}$$

Po ustrednení

$$\overline{(\Delta M)^2} = \sum_{i=1}^N \overline{(\Delta\mu_i)^2} + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \overline{(\Delta\mu_i) (\Delta\mu_j)}.$$

Druhý člen na pravej strane obsahuje len členy  $i \neq j$ . Keďže orientácie spinov  $i$  a  $j$  sú štatisticky nezávislé, platí, že

$$\overline{(\Delta\mu_i) (\Delta\mu_j)} = \overline{\Delta\mu_i} \overline{\Delta\mu_j}.$$

Tiež platí

$$\overline{(\Delta\mu_i)} = \bar{\mu}_i - \bar{\mu} = 0,$$

takže

$$\overline{(\Delta M)^2} = \sum_{i=1}^N \overline{(\Delta\mu_i)^2}.$$

Keďže spiny sú nerozlíšiteľné, musí platiť, že

$$\overline{(\Delta\mu_1)^2} = \overline{(\Delta\mu_2)^2} = \dots = \overline{(\Delta\mu_N)^2} \equiv \overline{(\Delta\mu)^2},$$

takže

$$\overline{(\Delta M)^2} = N \overline{(\Delta\mu)^2}.$$

Konečne, štandardná odchýľka je

$$\underset{\sim}{\Delta M} \equiv \sqrt{\overline{(\Delta M)^2}} = \sqrt{N} \sqrt{\overline{(\Delta\mu)^2}}$$

a relatívna odchýľka je

$$\frac{\underset{\sim}{\Delta M}}{\bar{M}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\underset{\sim}{\Delta\mu}}{\bar{\mu}}.$$

Ešte nám ostalo vyrátať  $\bar{\mu}$  a  $\overline{(\Delta\mu)^2}$ . Pre strednú hodnotu hneď máme

$$\bar{\mu} \equiv p\mu_0 + q(-\mu_0) = (p - q)\mu_0 = (2p - 1)\mu_0.$$

Pre disperziu máme

$$\overline{(\Delta\mu)^2} \equiv \overline{(\mu - \bar{\mu})^2} \equiv p(\mu_0 - \bar{\mu})^2 + q(-\mu_0 - \bar{\mu})^2 = 4pq\mu_0^2.$$

Potom

$$\begin{aligned}\bar{M} &= N(p - q)\mu_0, \quad \overline{(\Delta M)^2} = 4Npq\mu_0^2 \\ \Delta M &\approx 2\sqrt{Npq}\mu_0\end{aligned}$$

Ak sa systém spinov nachádza v magnetickom poli a zároveň je v tepelnej interakcii s iným systémom (tzv. rezervoárom), potom pravdepodobnosti  $p$  a  $q$  nebudú rovnaké. Neskôr uvidíme, že sú dané tzv. kánonickým rozdelením. Teraz predpokladajme napríklad  $p = 0.51$  a  $q = 0.49$ . Dostávame

$$\bar{M} = 0.02N\mu_0.$$

Pre štandardnú odchýlku dostávame

$$\Delta M \approx \sqrt{Npq}\mu_0 \approx \sqrt{N}\mu_0,$$

takže

$$\frac{\Delta M}{\bar{M}} \approx \frac{\sqrt{N}\mu_0}{0.02N\mu_0} \approx \frac{50}{\sqrt{N}}.$$

Pre  $N = 100$  máme

$$\frac{\Delta M}{\bar{M}} \approx \frac{50}{\sqrt{100}} = 5$$

takže

$$\Delta M > \bar{M}.$$

Rozptýl v meraných hodnotách  $M$ -ka je teda značne väčší ako stredná hodnota.

Pre  $N \approx 10^{24}$  však dostaneme

$$\frac{\Delta M}{\bar{M}} \approx \frac{50}{\sqrt{10^{24}}} = 5 \times 10^{-11}$$

takže

$$\Delta M \ll \bar{M}.$$

V makroskopickom systéme spinov je teda relatívna odchýlka zanedbateľne malá, prakticky vždy budeme merať hodnoty  $M$  úžasne blízke  $\bar{M}$ .

## 2.6 Gaussove rozdelenie

V predchádzajúcom texte sme odvodili binomické rozdelenie

$$\mathcal{P}(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}, \quad (2.2)$$

kde  $q = 1 - p$ . Ak je  $N$  veľké, výpočet  $\mathcal{P}(n)$  z binomického rozdelenia sa stáva prakticky nemožným kvôli obrovským faktoriálom. V nasledujúcich riadkoch ukážeme, že v

takom prípade sa  $\mathcal{P}(n)$  dá vo veľmi dobrej aproximácii vyjadriť a vypočítať pomocou tzv. Gaussovho rozdelenia.

Predpokladáme teda, že  $N \gg 1$ . Budeme tiež predpokladať, že ani  $p$  ani  $q$  nie je príliš blízke nule, t.j. že stredná hodnota  $\bar{n} = Np$  nie je príliš blízka nule alebo  $N$ . Potom zrejme platí aj  $\bar{n} \gg 1$ . Pre veľké  $N$  zjavne platí

$$|\mathcal{P}(n+1) - \mathcal{P}(n)| \ll \mathcal{P}(n), \quad (2.3)$$

takže  $\mathcal{P}$  je pomaly sa meniacia funkcia  $n$ . Vtedy môžeme  $n$  považovať za spojitú premennú. Ďalej je výhodné sa zaoberať s logaritmom funkcie  $\mathcal{P}(n)$ , ktorý sa mení s  $n$  oveľa pomalšie ako funkcia  $\mathcal{P}(n)$ . Dostaneme

$$\ln \mathcal{P} = \ln N! - \ln n! - \ln(N-n)! + n \ln p + (N-n) \ln q. \quad (2.4)$$

Hľadáme hodnotu  $n = \tilde{n}$ , pri ktorej nadobúda  $\mathcal{P}(n)$  maximum. Nájdeme ju z rovnice

$$\frac{d \ln \mathcal{P}}{dn} = \frac{1}{\mathcal{P}} \frac{d\mathcal{P}}{dn} = 0, \quad (2.5)$$

pretože  $\ln \mathcal{P}$  má to isté maximum ako  $\mathcal{P}$ . Dosadíme (2.2) do (2.5) a využijeme vzťah

$$\frac{d \ln m!}{dm} \approx \ln m, \quad (2.6)$$

platný pre  $m \gg 1$ . Vzťah (2.5) sa upraví na tvar

$$\frac{d \ln \mathcal{P}}{dn} = -\ln n + \ln(N-n) + \ln p - \ln q. \quad (2.7)$$

Aby sme našli maximum funkcie  $\mathcal{P}$ , položíme pravú stranu (2.7) rovnú nule. Dostaneme

$$\ln \left[ \frac{(N-n)p}{nq} \right] = 0$$

a odtiaľ

$$Np = n(p+q).$$

Využijeme, že  $p+q=1$ . Hodnota  $n = \tilde{n}$ , kde  $\mathcal{P}(n)$  má maximum, je potom podľa poslednej rovnice daná vzťahom

$$\tilde{n} = Np. \quad (2.8)$$

Skúmame teraz chovanie funkcie  $\ln \mathcal{P}(n)$  v okolí maxima. Urobíme Taylorov rozvoj

$$\ln \mathcal{P}(n) = \ln \mathcal{P}(\tilde{n}) + \left[ \frac{d \ln \mathcal{P}}{dn} \right] (n - \tilde{n}) + \frac{1}{2!} \left[ \frac{d^2 \ln \mathcal{P}}{dn^2} \right] (n - \tilde{n})^2, \quad (2.9)$$

kde hranaté zátvorky znamenajú, že derivácie podľa  $n$  sa robia pre  $n = \tilde{n}$ . Prvá derivácia je nulová, pretože sa počíta v bode  $n = \tilde{n}$ , kde  $\ln \mathcal{P}$  má maximum. Pre druhú deriváciu dostaneme [zderivovaním rovnice (2.7)] výraz

$$\frac{d^2 \ln \mathcal{P}}{dn^2} = -\frac{1}{n} - \frac{1}{N-n} = \frac{-N}{n(N-n)}.$$

Počítame túto deriváciu pre  $n = \tilde{n}$ , t.j. pre  $n = Np$  a pre  $N - n = N(1 - p) = Nq$ . Dostaneme

$$\frac{d^2 \ln \mathcal{P}}{dn^2} = -\frac{1}{Npq}.$$

Konečne, Taylorov rozvoj (2.9) upravíme na tvar

$$\ln \mathcal{P}(n) = \ln \mathcal{P}(\tilde{n}) - \frac{(n - \tilde{n})^2}{2Npq}$$

alebo

$$\mathcal{P}(n) = \tilde{\mathcal{P}} \cdot e^{-\frac{(n - \tilde{n})^2}{2Npq}}, \quad (2.10)$$

kde  $\tilde{\mathcal{P}} \equiv \mathcal{P}(\tilde{n})$ .

Všimnime si, že pravdepodobnosť (2.10) sa stane zanedbateľne malou v porovnaní s jej maximom  $\tilde{\mathcal{P}}$ , ak

$$|n - \tilde{n}| \gg (Npq)^{1/2},$$

pretože exponenciálny faktor je oveľa menší ako jedna.  $\mathcal{P}(n)$  je teda v porovnaní s  $\tilde{\mathcal{P}}$  zanedbateľná len v intervale  $|n - \tilde{n}| \lesssim (Npq)^{1/2}$ . V tomto intervale sú hodnoty  $|n - \tilde{n}|$  dostatočne malé na to, aby sme v Taylorovom rozvoji (2.9) mohli zanedbať členy úmerné  $(n - \tilde{n})^3$  a vyššie mocniny. To znamená, že rozvoj (2.9) je veľmi dobrá aproximácia. Hodnota konštanty  $\tilde{\mathcal{P}}$  sa dá určiť z normalizačnej podmienky

$$\sum_n \mathcal{P}(n) = 1, \quad (2.11)$$

kde sumujeme cez všetky možné hodnoty  $n$ . Pretože  $\mathcal{P}(n)$  sa mení málo medzi susednými hodnotami  $n$ , túto sumu môžeme nahradiť integrálom. Podmienka tak nadobudne tvar

$$\int_0^N \mathcal{P}(n) dn = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\mathcal{P}} e^{-(n - \tilde{n})^2 / 2Npq} dn = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\mathcal{P}} e^{-y^2 / 2Npq} dy = 1, \quad (2.12)$$

kde  $y \equiv n - \tilde{n}$  a kde hranice 0 a  $N$  sú zamenené hranicami  $-\infty$  a  $\infty$ . Táto zámena je vynikajúca aproximácia, pretože  $\mathcal{P}(n)$  je zanedbateľne malé vždy keď  $|n - \tilde{n}|$  je dostatočne veľké.

Integrál na pravej strane (2.12) je Laplaceov integrál, takže rovnicu (2.12) môžeme upraviť na tvar

$$\tilde{\mathcal{P}} \sqrt{2\pi Npq} = 1.$$

Odtiaľ

$$\tilde{\mathcal{P}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}}. \quad (2.13)$$

a konečne

$$\mathcal{P}(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} e^{-(n - Np)^2 / 2Npq}. \quad (2.14)$$

Pravdepodobnosť (2.14) má funkčnú závislosť od  $n$ , ktorá sa volá Gaussova distribúcia. Pre veľké  $N$  a  $n$  je vynikajúcou aproximáciou k binomickému rozdeleniu a na rozdiel od neho sa dá ľahko počítať, lebo neobsahuje faktoriály.



Počítajme teraz strednú hodnotu  $n$

$$\begin{aligned}\bar{n} &= \sum_n \mathcal{P}(n) n = (2\pi Npq)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(n-Np)^2/2Npq} n \, dn \\ &= (2\pi Npq)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2/2Npq} (\tilde{n} + y) \, dy \\ &= \tilde{n}(2\pi Npq)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2/2Npq} \, dy + (2\pi Npq)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2/2Npq} y \, dy\end{aligned}$$

Prvý integrál na pravej strane je opäť Laplaceov integrál a jeho hodnota je  $(2\pi Npq)^{-1/2}$ . Druhý integrál na pravej strane je zjavne rovný nule. Dostávame

$$\bar{n} = \tilde{n} \quad (2.15)$$

alebo

$$\bar{n} = Np. \quad (2.16)$$

Podobne sa dá nájsť disperzia

$$\begin{aligned}\overline{(\Delta n)^2} &= \overline{(n - \bar{n})^2} = \sum_n \mathcal{P}(n) (n - \bar{n})^2 \\ &= (2\pi Npq)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(n-Np)^2/2Npq} (n - Np)^2 \, dn \\ &= (2\pi Npq)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2/2Npq} y^2 \, dy.\end{aligned}$$

Posledný integrál je opäť Laplaceovho typu, takže ľahko dostaneme

$$\overline{(\Delta n)^2} = Npq. \quad (2.17)$$

Gaussovo rozdelenie potom môžeme zapísať v tvare

$$\mathcal{P}(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\tilde{\Delta n}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{n - \bar{n}}{\tilde{\Delta n}}\right)^2\right], \quad (2.18)$$

kde

$$\tilde{\Delta n} \equiv \sqrt{\overline{(\Delta n)^2}} = \sqrt{Npq} \quad (2.19)$$

je štandardná odchýlka. Všimnime si, že výsledky  $\bar{n} = Np$ ,  $\overline{(\Delta n)^2} = Npq$  a  $\tilde{\Delta n} = \sqrt{Npq}$  sa zhodujú s výsledkami, ktoré sme získali v predchádzajúcom odseku iným spôsobom.



## Kapitola 3

### Úvod do štatistiky systému spinov.

#### 3.1 Kvantové stavy systému spinov

Jedna častica (atóm alebo elektrón) s veľkosťou spinu  $\hbar/2$  má dva možné kvantové stavy. V jednom z týchto stavov je magnetický moment častice paralelný so smerom vybranej osi (priemet vektora magnetického momentu na túto os je  $\mu_0$ ), v druhom stave je magnetický moment s touto osou antiparalelný (jeho priemet na os je  $-\mu_0$ ). Žiadne iné priemety magnetického momentu na túto os neprichádzajú do úvahy. V tom je zásadný rozdiel v porovnaní s klasickou fyzikou, v ktorej magnetický moment (napr. magnetický moment prúdovej slučky alebo magnetický moment zeme) môže mať svoj vektor orientovaný v princípe do ľubovoľného smeru, t.j. jeho priemet na vybranú os sa môže spojiť.

V predchádzajúcej kapitole sme už diskutovali systém mnohých spinov. Predpokladali sme, že orientácie jednotlivých spinov sú vzájomne nezávislé. Za tohoto predpokladu sme odviedli pravdepodobnosť

$$\mathcal{P}(n) = \binom{N}{n} p^n q^{N-n}, \quad (3.1)$$

že v systéme zloženom z  $N$  spinov je práve  $n$  magnetických momentov orientovaných smerom hore. V predchádzajúcej kapitole sme používali premennú

$$m = n - n' = n - (N - n), \quad (3.2)$$

teraz prejdeme k premennej  $j$  vzťahom

$$2j = n - n' = n - (N - n). \quad (3.3)$$

Číslo  $2j$  sa zvykne nazývať spinový zvyšok. Prepísané pomocou premennej  $j$ ,

$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{(\frac{1}{2}N + j)!(\frac{1}{2}N - j)!}. \quad (3.4)$$

Konečne, v predchádzajúcej kapitole sme používali označenie

$$C_N(n) \equiv \binom{N}{n}, \quad (3.5)$$

teraz namiesto  $C_N(n)$  budeme používať symbol  $\Omega(N, j)$ , t.j.

$$\Omega(N, j) = \frac{N!}{(\frac{1}{2}N + j)!(\frac{1}{2}N - j)!}, \quad (3.6)$$

kde  $\Omega(N, j)$  sú koeficienty binomického rozdelenia

$$\mathcal{P}(j) = \Omega(N, j) p^{\left(\frac{1}{2}N+j\right)} q^{\left(\frac{1}{2}N-j\right)}. \quad (3.7)$$

Keď položíme  $p = q = 1/2$ , dostaneme

$$2^N = \sum_{j=-\frac{N}{2}}^{\frac{N}{2}} \Omega(N, j). \quad (3.8)$$

$\Omega(N, j)$  je očividne počet spôsobov, ktorými môžeme  $N$  magnetických momentov rozdeliť na  $\frac{1}{2}N + j$  momentov ukazujúcich smerom hore a  $\frac{1}{2}N - j$  momentov ukazujúcich smerom dole. Teraz ukážeme, že  $\Omega(N, j)$  má ešte iný význam v prípade že sa systém spinov nachádza v magnetickom poli.

Uvažujme systém  $N$  spinov v magnetickom poli  $\vec{B}$ . Z náuky o elektrine a magnetizme vieme, že potenciálna energia magnetického momentu  $\vec{\mu}$  v magnetickom poli  $\vec{B}$  je

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}. \quad (3.9)$$

Ak má  $i$ -tý spin svoj magnetický moment orientovaný v smere pol'a  $\vec{B}$ , jeho energia je

$$\varepsilon_i = -\vec{\mu}_i \cdot \vec{B} = -\mu_0 B, \quad (3.10)$$

v opačnom prípade je  $\varepsilon_i = \mu_0 B$ . Systém  $N$  spinov má potom energiu

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = -B \sum_{i=1}^N \mu_i = -BM \\ &= -B(n - n')\mu_0 = -2j\mu_0 B \end{aligned} \quad (3.11)$$

Číslo  $j$  môže nadobúdať celočíselné hodnoty od  $-N/2$  po  $N/2$ . Preto sa energia

$$E(j) = -2j\mu_0 B \quad (3.12)$$

mení od najnižšej hodnoty

$$E(j = N/2) = -N\mu_0 B$$

až po najvyššiu hodnotu

$$E(j = -N/2) = N\mu_0 B$$

nespojíte po kvantách

$$E(j - 1) - E(j) = 2\mu_0 B.$$

Hovoríme, že energia  $E(j)$  je kvantovaná, počet možných hladín energie je  $N + 1$ .

Konkrétna hodnota čísla  $j$  sa v systéme  $N$  spinov môže realizovať práve  $\Omega(N, j)$  spôsobmi. Preto aj konkrétna hodnota  $E(j)$  sa môže realizovať práve  $\Omega(N, j)$  spôsobmi. Každý z týchto spôsobov (tzv. kvantový stav alebo mikrostav) je špecifikovaný konkrétnou orientáciou každého spinu.

Preto  $\Omega(N, j)$  predstavuje počet dostupných kvantových stavov s energiou  $E(j)$ . Hovoríme tiež, že energetická hladina  $E(j)$  je  $\Omega(N, j)$  krát degenerovaná resp. že makrostav s energiou  $E_j$  sa dá realizovať  $\Omega(N, j)$  mikrostavmi.

Vyjadrieme distribúciu (2.18) pomocou premennej  $j = n - N/2$ . Dostaneme

$$P(j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta j} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{j - \bar{j}}{\Delta j} \right)^2 \right]. \quad (3.13)$$

Pre  $p = q = 1/2$  je  $\bar{j} = 0$  a  $\Delta j = \sqrt{N}/2$ . Z posledného vzťahu dostaneme

$$P(j) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp \left[ -\frac{2j^2}{N} \right] \quad (3.14)$$

a súčasne zo vzťahu (3.7)

$$P(j) = \Omega(N, j) \frac{1}{2^N}. \quad (3.15)$$

Odtiaľ dostaneme  $\Omega(N, j)$  v Gaussovskej aproximácii,

$$\Omega(N, j) = 2^N \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp \left[ -\frac{2j^2}{N} \right]. \quad (3.16)$$

### 3.2 Základný postulát štatistickej fyziky.

Základný postulát štatistickej fyziky sa formuluje nasledovne: fyzikálny systém, ktorý je izolovaný od vonkajšieho okolia, sa môže s rovnakou pravdepodobnosťou nachádzať v ľubovoľnom dostupnom kvantovom stacionárnom stave. Ekvivalentná formulácia povedaná inak znie: v uzavretom systéme je každý dostupný mikrostav rovnako pravdepodobný. Podľa nás upresniť, čo znamená tento postulát.

Pod uzavretým resp. izolovaným systémom sa rozumie systém s konštantnou energiou, konštantným objemom a konštantným počtom častíc. Vráťme sa k príkladu s  $N$  spinmi v magnetickom poli. Ak je systém spinov izolovaný od okolia, jeho energia  $E(j) = -2j\mu_0 B$  sa zachováva a počet dostupných stavov je  $\Omega(N, j)$ .

Predpokladajme, že tento systém sa v danom okamihu nachádza v určitom mikrostave (charakterizovanom špecifickou orientáciou každého z  $N$  spinov). Keby spiny medzi sebou neinteragovali, tento mikrostav by bol perfektne stacionárny a systém by v ňom zotrval navždy. Medzi spinmi však v realite vždy existuje slabá dipól-dipólová magnetická interakcia, ktorú sme pri odvodení celkovej energie  $E(j) = -2j\mu_0 B$  zanedbávali. Táto interakcia spôsobuje, že jednotlivé spiny sa môžu preklápať do opačného smeru, pravdaže vždy tak, že  $E(j)$  resp.  $j$  sa zachováva. Vďaka slabej interakcii medzi spinmi teda systém prechádza z jedného mikrostavu do iného, t.j. mikrostavy nie sú perfektne stacionárne. Podľa základného štatistického postulátu systém pri prechode medzi mikrostavmi neuprednostňuje žiaden z nich. To znamená, že počas veľmi dlhého pozorovania môžeme systém s rovnakou pravdepodobnosťou nájsť v ľubovoľnom z  $\Omega(N, j)$  dostupných mikrostavov.

Dokázať oprávnenosť základného štatistického postulátu matematicky korektným spôsobom je veľmi ťažké. Preto sa postupuje nasledovne. Postulát sa prijme ako hypotéza a na základe tejto hypotézy sa vybuduje štatistická fyzika. Všetky teoretické predpovede štatistickej fyziky sa doposiaľ ukázali byť v súlade s experimentálnymi pozorovaniami. Správnosť základného štatistického postulátu teda potvrdzuje experiment. Intuitívne sa základný štatistický postulát dá zdôvodniť len tým, že v zákonoch kvantovej mechaniky sa nenachádza nič také, čo by uprednostňovalo jeden mikrostav pred druhým.

### 3.3 Dva spinové systémy v tepelnom kontakte.

Uvažujme teraz dva systémy spinov 1 a 2, ktoré sa nachádzajú v magnetickom poli  $\vec{B}$ . Označíme celkové počty spinov v týchto systémoch ako  $N_1$  a  $N_2$ , ich spinové zvyšky ako  $2j_1$  a  $2j_2$ , a ich energie ako  $E_1$  a  $E_2$ . Budeme predpokladať, že  $N_1$  a  $N_2$  sú fixované (spiny nemôžu prechádzať zo systému do systému), avšak pripustíme, že systémy 1 a 2 si môžu vymeniat energiu prostredníctvom veľmi slabej magnetickej interakcie medzi jednotlivými spinmi. Predpokladáme, že celkový systém 1 + 2 je izolovaný od okolia. Preto pre systém 1 + 2 platí, že

$$N = N_1 + N_2, \quad (3.17)$$

$$E(j) = E_1(j_1) + E_2(j_2). \quad (3.18)$$

Kvôli jednoduchosti predpokladáme, že energetické hladiny sú v oboch systémoch vzdialené o tú istú hodnotu  $2\mu_0 B$ , teda že obidva systémy sa skladajú zo spinov rovnakej veľkosti.

Vďaka slabej interakcii medzi spinmi sa individuálne spiny môžu preklápať do opačného smeru. Energia, ktorú stratí systém 1 pri otočení jedného spinu, môže prejsť do systému 2 vďaka tomu, že sa v systéme 2 otočí jeden spin v opačnom smere. Pretože celková energia  $E_1(j_1) + E_2(j_2)$  sa zachováva, musí platiť, že

$$j = j_1 + j_2. \quad (3.19)$$

Uvažujme teraz systém 1 + 2 v konfigurácii, v ktorej má systém 1 nejaký konkrétny spinový zvyšok  $2j_1$  a systém 2 nejaký konkrétny spinový zvyšok  $2j_2$ . Táto konfigurácia (makrostav) sa môže realizovať len takými mikrostavmi, ktoré sú charakterizované číslami  $j_1$  a  $j_2$ . Počet dostupných mikrostavov systému 1 je  $\Omega_1(N_1, j_1)$  a každý z týchto mikrostavov sa môže realizovať spolu s hociktorým z  $\Omega_2(N_2, j_2)$  dostupných mikrostavov systému 2. Preto celkový počet mikrostavov, ktorými sa realizuje makrostav  $j_1$ , je

$$\Omega_1(N_1, j_1) \cdot \Omega_2(N_2, j - j_1)$$

kde sme využili, že  $j_2 = j - j_1$ . Celkový počet mikrostavov systému 1 + 2 je potom

$$\Omega(N, j) = \sum_{j_1} \Omega_1(N_1, j_1) \cdot \Omega_2(N_2, j - j_1), \quad (3.20)$$

kde sa sumuje cez všetky  $j_1 \leq j$ ,  $N_1$  a  $N_2$  sú fixované a  $N = N_1 + N_2$ . Pravdepodobnosť, že systém 1 + 2 sa nachádza v určitom mikrostave, je  $1/\Omega(N, j)$ , pretože podľa základného štatistického postulátu je každý mikrostav rovnako pravdepodobný.

Pýtame sa, aký je najpravdepodobnejší makrostav systému 1 + 2, t.j., aká hodnota  $j_1$  sa realizuje najpravdepodobnejšie. Pravdepodobnosť spozorovania určitej hodnoty  $j_1$  je s ohľadom na základný štatistický postulát daná ako podiel

$$\frac{\Omega_1(N_1, j_1)\Omega_2(N_2, j_2)}{\sum_{j_1} \Omega_1(N_1, j_1)\Omega_2(N_2, j_2)}.$$

Preto stačí nájsť, pre aké  $j_1$  nadobúda maximum súčin

$$\Omega_1(N_1, j_1)\Omega_2(N_2, j_2). \quad (3.21)$$

Vyjadríme  $\Omega_1$  a  $\Omega_2$  pomocou Gaussovho rozdelenia ako

$$\Omega_1(N_1, j_1) \cdot \Omega_2(N_2, j_2) = \Omega_1(0) \cdot \Omega_2(0) \cdot \exp\left[-\frac{2j_1^2}{N_1} - \frac{2j_2^2}{N_2}\right], \quad (3.22)$$

kde  $\Omega_1(0) \equiv \Omega_1(N_1, 0)$  a  $\Omega_2(0) \equiv \Omega_2(N_2, 0)$ . Využijeme, že  $j_2 = j - j_1$  a dostaneme, že

$$\Omega_1(N_1, j_1) \cdot \Omega_2(N_2, j_2) = \Omega_1(0) \cdot \Omega_2(0) \cdot \exp\left[-\frac{2j_1^2}{N_1} - \frac{2(j - j_1)^2}{N_2}\right]. \quad (3.23)$$

Hľadáme extrém posledného vzťahu. Najprv ho zlogaritmujeme. Dostaneme

$$\ln \Omega_1(N_1, j_1) \cdot \Omega_2(N_2, j_2) = \ln \Omega_1(0) \Omega_2(0) - \frac{2j_1^2}{N_1} - \frac{2(j - j_1)^2}{N_2}. \quad (3.24)$$

Funkcia (3.24) musí nadobúdať extrém pre to isté  $j_1$  ako funkcia (3.23). Budeme teda hľadať extrém výrazu (3.24). Dostaneme

$$\frac{\partial}{\partial j_1} \{\ln \Omega_1(N_1, j_1) \cdot \Omega_2(N_2, j_2)\} = -\frac{4j_1}{N_1} + \frac{4(j - j_1)}{N_2} = 0. \quad (3.25)$$

Odtiaľ

$$\frac{j_1}{N_1} = \frac{j - j_2}{N_1} = \frac{j_2}{N_2}. \quad (3.26)$$

Z tejto rovnice vyplýva rovnosť

$$\frac{j_1}{N_1} = \frac{j_2}{N_2} \quad \text{resp.} \quad \frac{E_1(j_1)}{N_1} = \frac{E_2(j_2)}{N_2}. \quad (3.27)$$

Keďže  $N_1 + N_2 = N$ , platí aj

$$\frac{j_1}{N_1} = \frac{j_2}{N_2} = \frac{j}{N} \quad \text{resp.} \quad \frac{E_1(j_1)}{N_1} = \frac{E_2(j_2)}{N_2} = \frac{E(j)}{N}. \quad (3.28)$$

Posledné dve rovnice hovoria, že najpravdepodobnejšie rozdelenie energie  $E = E_1 + E_2$  medzi systémy 1 a 2 nastane vtedy, keď stredná energia pripadajúca na jeden spin v systéme 1 sa rovná strednej energii pripadajúcej na jeden spin v systéme 2. K podobnému záveru sme už dospeli, keď sme hľadali podmienky tepelnej rovnováhy pre tepelný kontakt dvoch ideálnych plynov. Tam sme na základe klasickej mechaniky našli, že v tepelnej rovnováhe sa musí stredná kinetická energia molekuly v plyne 1 rovnať strednej kinetickej energii molekuly v plyne 2.

### 3.4 Spontánne odchýlky od tepelnej rovnováhy

Poslednú rovnicu môžeme prepísať ako

$$\frac{\tilde{j}_1}{N_1} = \frac{\tilde{j}_2}{N_2} = \frac{j}{N}, \quad (3.29)$$

kde  $\tilde{j}_1$  a  $\tilde{j}_2$  označujú hodnoty  $j_1$  a  $j_2$ , pri ktorých súčin  $\Omega_1(N_1, j_1)\Omega_2(N_2, j - j_1)$  nadobúda maximum. Toto maximum je

$$(\Omega_1\Omega_2)_{max} \equiv \Omega_1(N_1, \tilde{j}_1)\Omega_2(N_2, j - \tilde{j}_1) = \Omega_1(0)\Omega_2(0) \exp(-2j^2/N). \quad (3.30)$$

Ukážeme teraz, že toto maximum je veľmi ostré. Zapišeme  $j_1$  a  $j_2$  ako

$$j_1 = \tilde{j}_1 + \Delta, \quad j_2 = \tilde{j}_2 - \Delta,$$

kde  $\Delta$  je miera odklonu od  $\tilde{j}_1$  a  $\tilde{j}_2$ . Umocnením na druhú dostaneme

$$j_1^2 = \tilde{j}_1^2 + 2\tilde{j}_1 \Delta + \Delta^2, \quad j_2^2 = \tilde{j}_2^2 - 2\tilde{j}_2 \Delta + \Delta^2, \quad (3.31)$$

Dosadíme 3.31 do 3.23 a dostaneme

$$\Omega_1(N_1, j_1)\Omega_2(N_2, j_2) = (\Omega_1\Omega_2)_{max} \exp \left\{ -\frac{2\Delta^2}{N_1} - \frac{2\Delta^2}{N_2} \right\}. \quad (3.32)$$

Urobme číselný odhad pre  $N_1 = N_2 = 10^{22}$  a  $\Delta = 10^{12}$ , t.j. pre  $\Delta/N_1 = \Delta/N_2 = 10^{-10}$ . Skúmame teda veľmi malú odchýľku  $\Delta$ . Dostaneme  $2\Delta^2/N_1 = 2\Delta^2/N_2 = 200$  a zo vzťahu (3.32) máme

$$\Omega_1(N_1, j_1)\Omega_2(N_2, j_2) = (\Omega_1\Omega_2)_{max} e^{-400} \approx (\Omega_1\Omega_2)_{max} 10^{-173}. \quad (3.33)$$

Vidno, že súčin  $\Omega_1(N_1, j_1)\Omega_2(N_2, j - j_1)$  sa v porovnaní so svojim maximom stáva zanedbateľne malý už pre extrémne malé  $\Delta$ . Maximum  $\Omega_1(N_1, \tilde{j}_1)\Omega_2(N_2, j - \tilde{j}_1)$  je teda úžasne ostré. Môžeme uzavrieť, že  $\tilde{j}_1$  a  $\tilde{j}_2$  sú v podstate totožné so strednými hodnotami  $\bar{j}_1$  a  $\bar{j}_2$ , t.j. ,

$$\bar{j}_1 = \tilde{j}_1, \quad \bar{j}_2 = \tilde{j}_2. \quad (3.34)$$

Aký je reálny zmysel tvrdenia, že pravdepodobnosť nájsť systém s relatívnou odchýľkou  $\Delta/N_1 = 10^{-10}$  je  $10^{173}$  krát menšia ako pravdepodobnosť nájsť systém s relatívnou odchýľkou  $\Delta/N_1 = 0$ ? V reálnych systémoch mení individuálny spin svoju orientáciu v priemere raz za cca  $10^{-12}$  sek. Plný počet spinov je  $10^{22}$ , takže systém prejde z jedného kvantového stavu do druhého  $10^{12} \cdot 10^{22} = 10^{34}$  krát za jednu sekundu. To znamená, že musíme čakať  $(10^{-34}\text{sek}) \cdot 10^{173} = 10^{139}$  sekúnd, aby sme spozorovali odchýľku  $\Delta/N_1 = \Delta/N_2 = 10^{-10}$ . To je oveľa dlhší čas než trvanie vesmíru ( $\sim 10^{18}$ sekúnd), čo znamená nikdy.

Samozrejme, ak by bol jeden zo systémov veľmi malý (napr.  $N_1 \sim 100$ ), relatívne odchýľky  $\Delta/N_1$  by mohli byť dosť veľké a ľahko pozorovateľné.



## Kapitola 4

### Úvod do štatistiky častíc v krabici

#### 4.1 Špecifikácia kvantového stavu systému.

V predchádzajúcej kapitole sme vysvetlili niektoré zo základných princípov štatistickej fyziky pomocou systému spinov. V tejto kapitole zopakujeme v podstate tie isté myšlienky opierajúc sa o analýzu systému kvantových častíc v krabici.

Mikroskopické častice, (elektróny, atómy, molekuly) sú popísané zákonmi kvantovej mechaniky. Zákony klasickej mechaniky (Newtonove zákony) sú len priblížením, ktoré je v prípade mikročastíc dobré v určitých špeciálnych prípadoch (napr. v prípade veľmi riedkeho ideálneho plynu). Princiálne správny je však popis kvantovomechanický.

Mikroskopický stav ľubovoľného systému častíc môže byť úplne popísaný špecifikáciou kvantového stavu, v ktorom sa systém nachádza. Každý kvantový stav ľubovoľného izolovaného systému sa vyznačuje určitou konkrétnou diskretnou hodnotou jeho energie, ktorá sa zvykne volať hladina energie. Jednou a tou istou hladinou energie sa môže vyznačovať viacero kvantových stavov. Vtedy hovoríme, že stavy sú degenerované a počet stavov prislúchajúci tejto hladine voláme stupeň degenerácie hladiny (alebo počet stavov hladiny). Každý systém má najnižšiu možnú energiu a kvantový stav s najnižšou možnou energiou voláme základný stav systému. Stavy s vyššími hladinami energie zvykneme volať excitované stavy systému.

#### 4.2 Častica v jednorozmernej krabici.

Všeobecný súhrn z predchádzajúceho odstavca teraz budeme ilustrovať na príklade častice v jednorozmernej (1D) krabici. Uvažujme jediná časticu s hmotnosťou  $m$ , ktorá sa voľne pohybuje v jednom smere tak, že jej súradnica  $x$  musí ležať v intervale  $0 \leq x \leq L$ . V tomto intervale na časticu nepôsobia žiadne sily.

Častica uzavretá v krabici sa môže pohybovať tam a späť, pričom sa odráža od stien. V kvantovomechanickom opise má táto častica vlnové vlastnosti popísané vlnovou funkciou  $\Psi(x)$ . Fyzikálna interpretácia vlnovej funkcie je taká, že  $|\Psi(x)|^2 dx$  predstavuje pravdepodobnosť nájsť časticu v intervale medzi  $x$  a  $x + dx$ .

Pretože sa častica odráža od stien krabice a do stien nemôže preniknúť, vlnová funkcia  $\Psi(x)$  musí mať tvar stojatej vlny s nulovou amplitúdou na stenách krabice. Vlnová funkcia musí mať preto tvar

$$\Psi(x) = A \sin Kx, \quad (4.1)$$

(kde  $A$  a  $K$  sú konštanty) a musí spĺňať hraničné podmienky

$$\Psi(0) = 0 \quad , \quad \Psi(L) = 0 . \quad (4.2)$$

Vzťah (4.1) spĺňa podmienku  $\Psi(0) = 0$ . Aby spĺňal aj podmienku  $\Psi(L) = 0$ , musí platiť

$$KL = \pi n$$

resp.

$$K = \frac{\pi}{L}n , \quad (4.3)$$

kde

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.4)$$

Konštantu  $K$  je tzv. vlnové číslo (alebo vlnový vektor) častice. Vlnový vektor je spojený s vlnovou dĺžkou (tzv. deBroglieho vlnovou dĺžkou) vzťahom

$$K = \frac{2\pi}{\lambda} , \quad (4.5)$$

takže (4.3) je ekvivalentné podmienke

$$L = n \frac{\lambda}{2} . \quad (4.6)$$

Podmienka (4.6) je totožná so známou požiadavkou, že stojaté vlny vznikajú len vtedy, ak sa dĺžka krabice rovná nejakému celočíselnému násobku polvln.

Hodnotu  $n = 0$  netreba uvažovať, pretože dáva  $\Psi = 0$ , čo zodpovedá neexistujúcej častici. Záporné celočíselné hodnoty nevedú k novým vlnovým funkciám  $\Psi$  (zmena znamienka  $n$ -ka mení len znamienko funkcie  $\Psi$ , nezmení sa pravdepodobnosť  $|\Psi(x)|^2 dx$ ).

Vzťah medzi hybnosťou častice  $p$  a vlnovým vektorom  $K$  udáva deBroglieho vzťah

$$p = \hbar K = \hbar \frac{2\pi}{\lambda} . \quad (4.7)$$

Energia častice  $\varepsilon$  je len kinetická energia, pretože neexistuje žiadna potenciálna energia od vonkajších síl. Preto môžeme energiu vyjadriť cez impulz  $p$  ako

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \quad (4.8)$$

a s použitím podmienky (4.3) ako

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \left( n \frac{\pi}{L} \right)^2 . \quad (4.9)$$

Predchádzajúce výsledky môžeme dostať aj priamym riešením Schrodingerovej rovnice pre vlnovú funkciu  $\Psi$ . V jednorozmernom prípade voľnej častice má Schrodingerova rovnica tvar

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = \varepsilon \Psi(x) . \quad (4.10)$$

Pre hraničné podmienky (4.2) môžeme jej riešenie hľadať v tvare (4.1). Pre vlnový vektor opäť dostaneme vzťah (4.3) a rovnica (4.9) pre energiu nám vyjde dosadením (4.1) do (4.10).

Kvantový stav častice v 1D krabici je teda úplne určený špecifikovaním kvantového čísla  $n$  (vzťah (4.4)). Odpovedajúce diskkrétne energie stavov častice sú dané rovnicou (4.8). V tomto prípade prislúcha jednej energii jedna hodnota  $n$ , takže stavy nie sú degenerované. Najnižšia hladina energie nie je nulová, čo je dôsledok princípu neurčitosti (v dôsledku vzťahu neurčitosti  $\Delta x \Delta p \simeq \hbar$  musí mať častica minimálny impulz  $p \sim \hbar/L$  a tomuto impulzu zodpovedajúcu minimálnu energiu  $p^2/2m$ ).

### 4.3 Častica v trojrozmernej krabici.

Nech je častica uzavretá v pravouhlej krabici s hranami  $L_x, L_y, L_z$ . Súradnice  $x, y, z$  častice môžu ležať v intervaloch

$$0 \leq x \leq L_x, \quad 0 \leq y \leq L_y, \quad 0 \leq z \leq L_z. \quad (4.11)$$

Vo vnútri krabice častica nie je vystavená pôsobeniu vonkajších síl.

Vlnová funkcia častice reprezentuje stojacu vlnu v troch rozmeroch, t.j.

$$\Psi = A \sin K_x x \sin K_y y \sin K_z z, \quad (4.12)$$

kde  $K_x, K_y$  a  $K_z$  sú zložky vlnového vektora  $\vec{K}$  častice. Pre hybnosť častice  $\vec{p}$  platí de-Broglieho vzťah

$$\vec{p} = \hbar \vec{K}, \quad (4.13)$$

takže medzi veľkosťou  $p$  a veľkosťou  $K$  opäť platí vzťah (4.7). Pre energiu častice dostaneme

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2). \quad (4.14)$$

Ku vzťahom (4.12) a (4.14) by sme opäť mohli prísť aj priamym riešením Schrodingerovej rovnice pre voľnú časticu v troch rozmeroch,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dx^2} \Psi + \frac{d^2}{dy^2} \Psi + \frac{d^2}{dz^2} \Psi \right) = \varepsilon \Psi. \quad (4.15)$$

Naozaj, ak hľadáme riešenie rovnice (4.15) v tvare (4.12), po dosadení do (4.15) dostaneme, že energia spĺňa vzťah (4.14).

Vlnová funkcia musí byť rovná nule na všetkých stenách krabice. Požadujeme teda  $\Psi = 0$  pre

$$\begin{aligned} x = 0, \quad y = 0, \quad z = 0, \\ x = L_x, \quad y = L_y, \quad z = L_z, \end{aligned} \quad (4.16)$$

Vzťah (4.12) automaticky dáva  $\Psi = 0$  pre  $x = 0, y = 0$  a  $z = 0$ . Aby dal to isté aj pre  $x = L_x, y = L_y$  a  $z = L_z$ , konštanty  $K_x, K_y$  a  $K_z$  musia spĺňať podmienky

$$K_x = \frac{\pi}{L_x} n_x, \quad K_y = \frac{\pi}{L_y} n_y, \quad K_z = \frac{\pi}{L_z} n_z, \quad (4.17)$$

kde

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (4.18)$$

Stav častice je určený zadaním trojice čísiel  $\{n_x, n_y, n_z\}$  a tomuto stavu zodpovedá energia

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi^2}{L_x^2} n_x^2 + \frac{\pi^2}{L_y^2} n_y^2 + \frac{\pi^2}{L_z^2} n_z^2 \right). \quad (4.19)$$

Stav s najnižšou energiou je len jeden ( $n_x = n_y = n_z = 1$ ), t.j. základný stav nie je degenerovaný. Stav s vyššími energiami už degenerované môžu byť. Napríklad, ak  $L_x = L_y = L_z$ , potom stav ( $n_x = 2, n_y = 1, n_z = 1$ ) má tú istú energiu ako stavy ( $n_x = 1, n_y = 2, n_z = 1$ ) a ( $n_x = 1, n_y = 1, n_z = 2$ ), t.j. zodpovedajúca hladina energie je trojnásobne degenerovaná.

#### 4.4 Ideálny plyn $N$ častíc v krabici.

Uvažujme systém  $N$  častíc s rovnakými hmotnosťami  $m$ , uzavretý v trojrozmernej krabici z predchádzajúceho paragrafu. Predpokladajme, že interakcia medzi časticami je takmer zanedbateľná, takže častice tvoria ideálny plyn. Potom celková energia  $E$  plynu je jednoduchým súčtom energií individuálnych častíc

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots + \varepsilon_N, \quad (4.20)$$

kde  $\varepsilon_i$  označuje energiu  $i$ -tej častice. Kvantový stav  $i$ -tej častice je podľa predchádzajúceho odseku špecifikovaný zadaním trojice kvantových čísiel  $n_{ix}, n_{iy}, n_{iz}$  a jeho energia  $\varepsilon_i$  je daná vzťahom (4.19). Preto je kvantový stav systému  $N$  častíc úplne zadaný špecifikovaním  $3N$  kvantových čísiel

$$\{n_{1x}, n_{1y}, n_{1z}; n_{2x}, n_{2y}, n_{2z}; \dots n_{Nx}, n_{Ny}, n_{Nz}\}. \quad (4.21)$$

Takto špecifikovaný stav má energiu

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi^2}{L_x^2} n_{ix}^2 + \frac{\pi^2}{L_y^2} n_{iy}^2 + \frac{\pi^2}{L_z^2} n_{iz}^2 \right). \quad (4.22)$$

Tentokrát môže byť daná hladina energie (4.22) mnohonásobne degenerovaná, t.j. jednej energii môže prislúchať obrovský počet kvantových stavov. Výpočtom stupňa degenerácie hladiny sa budeme zaoberať neskôr.

Býva zvykom danému kvantovému stavu priradiť index  $r$  a všetky kvantové stavy číslovať v nejakom vhodne zvolenom poradí  $r = 1, 2, 3, 4, \dots$ . Pri tejto konvencii môžeme naše úvahy zhrnúť takto:

Mikroskopický stav systému môže byť opísaný zadaním kvantového stavu  $r$ , v ktorom sa systém nachádza.

Úplne presný opis izolovaného systému častíc by si žiadal vziať do úvahy všetky interakcie medzi časticami. Ak by systém bol v presnom stacionárnom kvantovom stave, zostal by v ňom navždy. Prakticky však nie je možné, a ani užitočné, s dokonalou presnosťou započítať všetky interakcie medzi časticami. Z týchto dôvodov sú kvantové stavy systému používané v praxi len tzv. približnými kvantovými stavmi. Sú to stavy, v ktorých sú započítané všetky dôležité interakcie, avšak zanedbané sú všetky reziduálne interakcie (napr. pri analýze  $N$  ideálnych častíc v krabici sme vo vzťahu (4.20) ignorovali zanedbateľne malý príspevok od potenciálnej energie častíc interagujúcich pri zrážke). Potom ale systém, ktorý

sa v nejakom počiatočnom čase nachádza v jednom z jeho približných kvantových stavov, neostane v tomto stave navždy. Ako čas plynie, pod vplyvom reziduálnych interakcií bude systém prechádzať do jeho ďalších približných kvantových stavov (s výnimkou takých, ktoré sú mu nedostupné napr. z dôvodu zákona zachovania energie a pod.)

## 4.5 Tlak ideálneho plynu. Kvantový výpočet.

Uvažujme najprv jednu časticu s hmotnosťou  $m$  v krabici s hranami  $L_x$ ,  $L_y$  a  $L_z$ . Predpokladajme, že táto častica je v kvantovom stave  $r$  špecifikovanom zadaním troch kvantových čísiel  $n_x$ ,  $n_y$  a  $n_z$ . Energia  $\varepsilon_r$  tohoto stavu je daná vzťahom (4.19).

Častica v stave  $r$  pôsobí na pravú stenu krabice (na stenu  $x = L_x$ ) nejakou silou  $F_r$  v smere  $x$ . Stena musí na časticu pôsobiť opačnou silou  $-F_r$  v smere  $-x$ . Ak by sme stenu  $x = L_x$  veľmi pomaly pohli doprava o úsek  $dL_x$ , vykonali by sme na častici prácu  $-F_r dL_x$ . V dôsledku tejto práce by sa energia častice  $\varepsilon_r$  zmenila o hodnotu

$$d\varepsilon_r = -F_r dL_x \quad (4.23)$$

Poslednú rovnicu môžeme prepísať ako

$$F_r = -\frac{\partial\varepsilon_r}{\partial L_x}. \quad (4.24)$$

Keď do rovnice (4.24) dosadíme (4.19), dostaneme výraz

$$F_r = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi^2}{L_x^2} n_x^2 \right) \frac{2}{L_x}. \quad (4.25)$$

Teraz predpokladajme, že uvažovaná častica je len jednou z  $N$  častíc tvoriacich ideálny plyn v nádobe. V dôsledku slabých reziduálnych interakcií (zrážok) s ostatnými časticami bude častica prechádzať postupne cez rôzne stavy  $r$ , takže silu  $F_r$  musíme ustredniť cez všetky možné stavy  $r$ . Strednú silu  $\bar{F}$  zapíšeme ako

$$\bar{F} \equiv \bar{F}_r = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\pi^2}{L_x^2} \overline{n_x^2} \right) \frac{2}{L_x}, \quad (4.26)$$

kde  $\bar{F}_r \equiv \sum_{\forall r} P_r F_r$ . Pravdepodobnosť  $P_r$  nájsť časticu v stave  $r$  zatiaľ nepoznáme a ani ju teraz nepotrebujeme. V ďalšom budeme pre jednoduchosť predpokladať, že  $L_x = L_y = L_z = L$ . Zo symetrie tejto situácie vyplýva

$$\overline{n_x^2} = \overline{n_y^2} = \overline{n_z^2}. \quad (4.27)$$

Potom vzťah (4.26) môžeme prepísať ako

$$\bar{F} = \frac{1}{3} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} \left( \overline{n_x^2} + \overline{n_y^2} + \overline{n_z^2} \right) \frac{2}{L} = \frac{2}{3} \bar{\varepsilon} \frac{1}{L}. \quad (4.28)$$

Sila, ktorou na stenu  $x = L_x$  pôsobí  $N$  častíc, je zrejme  $N\bar{F}$  a tlak je  $\bar{p} = N\bar{F}/L^2$ . Využijeme (4.28) a dostávame výsledok

$$\bar{p} = \frac{N}{L^3} \frac{2}{3} \bar{\varepsilon} = \frac{N}{V} \frac{2}{3} \bar{\varepsilon}.$$

Výsledok je zhodný s výsledkom, ktorý sme našli v prvej kapitole pre klasický plyn.

## 4.6 Počet stavov pre jednu časticu v krabici.

Vypočítajme najprv počet stavov pre jednu časticu v jednorozmernej krabici dĺžky  $L$ . Možné energie častice sú

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} n^2, \quad (4.29)$$

kde  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Koefficient pri  $n$  je veľmi malý, ak  $L$  je makroskopicky veľké. Napr. pre  $L = 1 \text{ cm}$  a molekulu dusíka s hmotnosťou  $m \approx 5 \times 10^{-23}$  gramu dostaneme  $\hbar^2 \pi^2 / 2m L^2 \simeq 10^{-38} \text{ J}$ . Ak uvažujeme molekulu plynu za normálnych podmienok (s typickou energiou  $\varepsilon \simeq 6 \times 10^{-21} \text{ J}$ ), zo vzťahu (4.29) dostaneme, že  $n$  nadobúda typické hodnoty  $n \sim 10^9$ . Z toho vidno, že kvantové čísla

$$n = \frac{L}{\pi \hbar} (2m\varepsilon)^{1/2} \quad (4.30)$$

sa pre za sebou nasledujúce hodnoty  $n$  líšia len nepatrne (o jednotku). Preto môžeme premennú  $n$  vo výbornom priblížení považovať za spojitú. Preto je počet  $\Phi(\varepsilon)$  kvantových stavov s energiou menšou ako  $\varepsilon$  rovný  $(n/1) = n$ , t.j.,

$$\Phi(\varepsilon) = n = \frac{L}{\pi \hbar} (2m\varepsilon)^{1/2}. \quad (4.31)$$

Zaujímajme sa ďalej, čomu je rovný počet  $\Omega(\varepsilon)$  stavov s energiou v intervale  $(\varepsilon, \varepsilon + \delta\varepsilon)$ . Zrejme platí

$$\Omega(\varepsilon) = \Phi(\varepsilon + \delta\varepsilon) - \Phi(\varepsilon) = \frac{d\Phi}{d\varepsilon} \delta\varepsilon. \quad (4.32)$$

Ak dosadíme do (4.32) výraz (4.31), dostaneme

$$\Omega(\varepsilon) = \frac{L}{2\pi \hbar} (2m)^{1/2} \varepsilon^{-1/2} \delta\varepsilon. \quad (4.33)$$

Pre časticu v trojrozmernej krabici s hranami  $L_x = L_y = L_z = L$  je výpočet  $\Phi(\varepsilon)$  a  $\Omega(\varepsilon)$  o niečo zložitejší. Energie sú dané vzťahom

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (4.34)$$

V kartézskej sústave osí  $n_x, n_y, n_z$  je stav častice špecifikovaný vektorom  $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z)$ . Pretože dve najbližšie hodnoty kvantového čísla sa líšia o jednotku, na jeden stav pripadá elementárny objem v tvare kocky veľkosti  $1^3$ . Takisto ako v predchádzajúcom príklade častice v jednorozmernej krabici, aj teraz tieto kvantové čísla nadobúdajú typické hodnoty  $\sim 10^9$ , ak uvažujeme molekulu ideálneho plynu v makroskopicky veľkej krabici za normálnych podmienok. Zo vzťahu (4.34) máme

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \left( \frac{L}{\pi \hbar} \right)^2 (2m\varepsilon) \equiv R^2. \quad (4.35)$$

Kvantové čísla  $\{n_x, n_y, n_z\}$  stavov s energiou  $\leq \varepsilon$  musia spĺňať nerovnosť

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \leq R^2, \quad (4.36)$$

t.j. v kartézskej sústave  $n_x, n_y, n_z$  tieto stavy ležia v kladnom oktante gule s objemom  $(4/3)\pi R^3$ . Objem tohoto oktantu je  $\frac{1}{8}(\frac{4}{3}\pi R^3)$ . Keď tento objem vydělíme objemom  $1^3$  pripadajúcim na jeden stav, dostaneme pre počet stavov s energiou  $\leq \varepsilon$  výraz

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left( \frac{4}{3} \pi R^3 \right) / 1^3 = \frac{\pi}{6} \left( \frac{L}{\pi \hbar} \right)^3 (2m\varepsilon)^{3/2}. \quad (4.37)$$

Pre  $\Omega(\varepsilon)$  dostaneme

$$\Omega(\varepsilon) = \frac{d\Phi}{d\varepsilon} \delta\varepsilon = \frac{L^3}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \delta\varepsilon. \quad (4.38)$$

## 4.7 Počet stavov pre $N$ častíc v krabici.

Odhadnime  $\Phi(E)$  a  $\Omega(E)$  pre ideálny plyn  $N$  častíc. Energia  $E$  celého  $N$ -časticového systému je daná vzťahom (4.22). Najprv hľadáme  $\Phi(E)$ , teda počet všetkých stavov, ktorých energie sú menšie alebo rovné  $E$ . Hodnotu  $\Phi(E)$  môžeme hrubo odhadnúť, ak predpokladáme, že dominujúcimi mikrostavmi s energiou  $E$  sú také mikrostavy, v ktorých majú všetky častice približne rovnaké energie  $\varepsilon$ . To znamená, že všetky jednočasticové energie na pravej strane vzťahu (4.22) aproximujeme rovnakou hodnotou

$$\varepsilon \sim \frac{E}{N}. \quad (4.39)$$

Prvá častica sa typicky môže nachádzať v jednom z  $\Phi(\varepsilon)$  jednočasticových stavov, podobne druhá až  $N$ -tá. Z tejto úvahy hneď dostávame

$$\Phi(E) \simeq [\Phi(\varepsilon)]^N, \quad (4.40)$$

ak uvažujeme rozlíšiteľné častice. Pre plyn nerozlišiteľných častíc treba poslednú rovnicu modifikovať na tvar

$$\Phi(E) \simeq \frac{1}{N!} [\Phi(\varepsilon)]^N. \quad (4.41)$$

Pripomínáme, že jednočasticová veličina  $\Phi(\varepsilon)$  je tu daná vzťahom (4.37).

Počet stavov  $\Omega(E)$  s energiami z intervalu  $\langle E, E + \delta E \rangle$ , kde  $\text{varepsilon} \ll \delta E \ll E$ , je

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \frac{d\Phi(E)}{dE} \delta E \simeq \frac{N}{N!} [\Phi(\varepsilon)]^{N-1} \frac{d\Phi(\varepsilon)}{d\varepsilon} \cdot \frac{d\varepsilon}{dE} \delta E = \\ &= \frac{1}{N!} [\Phi(\varepsilon)]^{N-1} \frac{d\Phi(\varepsilon)}{d\varepsilon} \delta E. \end{aligned} \quad (4.42)$$

Neskôr nás bude zaujímať najmä veličina  $\ln \Omega(E)$ . Keď zlogaritmujeme (4.42), dostaneme

$$\begin{aligned} \ln \Omega(E) &\simeq -\ln N! + (N-1) \ln \Phi(E) + \ln \left\{ \frac{d\Phi(\varepsilon)}{d\varepsilon} \delta E \right\} \\ &\simeq -N \ln N + N + N \ln \Phi(\varepsilon) + \ln \left\{ \frac{d\Phi(\varepsilon)}{d\varepsilon} \delta E \right\} \\ &= N \ln \left\{ \frac{\Phi(\varepsilon)}{N} e \right\} + \ln \left\{ \frac{d\Phi(\varepsilon)}{d\varepsilon} \delta E \right\}, \end{aligned} \quad (4.43)$$

kde sme využili  $\ln N! \simeq N \ln N - N \ln(e)$  a zanedbali jedničku v porovnaní s  $N$ .

Odhadnime typické hodnoty oboch členov na pravej strane rovnice (4.43). Hmotnosť molekuly dusíka je  $5 \times 10^{-26} \text{ kg}$ , v krabici s hranami  $L = 10^{-2} \text{ m}$  sa za normálnych podmienok nachádza  $N \simeq 2.4 \times 10^{22}$  molekúl dusíka s typickými energiami  $\varepsilon \simeq 6 \times 10^{-21} \text{ J}$ . Keď tieto parametre dosadíme do vzťahov (4.37) a (4.38), dostaneme, že  $\Phi(\varepsilon) \sim 10^{28}$  a  $d\phi(\varepsilon)/d\varepsilon \sim 10^{47}$ . Dosadíme tieto dve čísla do pravej strany rovnice (4.43) spolu s  $N = 2.4 \times 10^{22}$ . Veličina  $\delta E$  má spĺňať požiadavku  $\varepsilon \ll \delta E \ll E$ , vezmeme ale najnepriaznivejšiu hodnotu  $\delta E \sim E \sim N\varepsilon \sim 10^3 \text{ J}$ . Dostaneme

$$\ln \left\{ \frac{d\Phi(\varepsilon)}{d\varepsilon} \delta E \right\} \simeq \ln 10^{50} \sim 100$$

a

$$N \ln \left\{ \frac{\Phi(\varepsilon)}{N} e \right\} \simeq 2.4 \times 10^{22} \ln 10^6 \sim 10^{23} .$$

Druhý člen na pravej strane (4.43) je teda zanedbateľný v porovnaní s prvým členom. Uzatvárame, že

$$\ln \Omega(E) \simeq N \ln \left\{ \frac{\Phi(\varepsilon)}{N} e \right\} \simeq N \quad (4.44)$$

a tiež, že

$$\ln \Omega(E) \text{ nezávisí od } \delta E . \quad (4.45)$$

Keď do vzťahov (4.41) a (4.42) dosadíme vzťah (4.37) a vzťah (4.39), dostaneme, že

$$\Phi(E) \propto E^{3N/2} \quad (4.46)$$

a aj

$$\Omega(E) \propto E^{3N/2} , \quad (4.47)$$

kde  $\propto$  je znamienko úmernosti (konštanty úmernosti sme pre jednoduchosť explicitne nezapísali). Vidno, že  $\Phi(E)$  aj  $\Omega(E)$  sú pre  $N \sim 10^{23}$  úžasne rýchlo rastúce funkcie energie  $E$ . Toto je principiálny rozdiel v porovnaní s jednočasticovými veličinami  $\Phi(\varepsilon)$  a  $\Omega(\varepsilon)$ , ktoré s energiou  $\varepsilon$  rastú len pomaly.

Doteraz sa naše odhady veličín  $\Phi(E)$  a  $\Omega(E)$  vzťahovali na ideálny plyn  $N$  častíc. Tieto odhady sa však dajú dosť rozumne zobecniť na ľubovoľný systém  $N$  častíc v krabici, t.j. , aj na interagujúce častice, čo je prípad neideálneho plynu, kvapaliny atď. Zobecnenie sa urobí nasledovne.

Všeobecne platí, že každý makroskopický systém  $N$  častíc je popísaný súborom  $f$  kvantových čísiel, kde  $f$  je počet stupňov voľnosti - číslo rovné  $\sim 3N$ . Každému kvantovému číslu (stupňu voľnosti) prislúcha energia  $\varepsilon$ , ktorá prispieva k celkovej energii  $E$  systému. Napríklad, v prípade voľných častíc by energia  $\varepsilon$  bola daná vzťahom (4.9).

Nech  $\Phi(\varepsilon)$  je počet možných hodnôt tohto kvantového čísla pre energie  $\leq \varepsilon$ . Napríklad, ak by sa jednalo o voľné častice, pre  $\Phi(\varepsilon)$  by platil vzťah (4.31). V analógii s týmto vzťahom očakávame, že  $\Phi(\varepsilon) \sim 1$  pre  $\varepsilon = \varepsilon_0$ , kde  $\varepsilon_0$  je najmenšia možná hodnota energie  $\varepsilon$ . V analógii so vzťahom (4.31) tiež očakávame, že pre  $\varepsilon > \varepsilon_0$  bude  $\Phi(\varepsilon)$  rásť zhruba ako

$$\Phi(\varepsilon) \simeq C(\varepsilon - \varepsilon_0)^\alpha + 1, \quad (4.48)$$

kde  $C$  je konštanta úmernosti a  $\alpha$  je číslo rádu jednotky ( $\alpha = 1/2$  by nás vrátilo ku (4.31)).



Uvažujme teraz celý systém s  $f$  stupňami voľnosti. Celkovú energiu systému, t.j. súčet kinetických a potenciálnych energií všetkých častíc v systéme, môžeme zhruba vyjadriť ako sumu energetických príspevkov od všetkých stupňov voľnosti, t.j.

$$(E - E_0) \sim f(\varepsilon - \varepsilon_0) . \quad (4.49)$$

Ide tu o úvahu podobnú tej, ktorá nás viedla k aproximácii (4.39).

Konečne, tie isté úvahy ako pre ideálny plyn (vzťah (4.41)) nás privedú k vzťahu

$$\Phi(E) \simeq \frac{1}{N!} [\Phi(\varepsilon)]^f \quad (4.50)$$

a ku vzťahu

$$\Omega(E) \simeq \frac{1}{N!} [\Phi(\varepsilon)]^{f-1} \frac{d\Phi(\varepsilon)}{d\varepsilon} \delta E \quad (4.51)$$

$$\ln \Omega(E) \simeq -N \ln[N/e] + (f-1) \ln \Phi(\varepsilon) + \ln \left\{ \frac{d\Phi(\varepsilon)}{d\varepsilon} \cdot \delta E \right\} . \quad (4.52)$$

Teraz nevieme priamo odhadnúť  $\Phi(\varepsilon)$  ani  $d\Phi(\varepsilon)/d\varepsilon$ , pretože pre interagujúce častice nepoznáme presne ani konštantu  $\alpha$  a ani prefaktor  $C$  vo vzťahu (4.48). Keď však vezmeme ako rádivý odhad veličín  $\Phi(\varepsilon)$  a  $d\Phi(\varepsilon)/d\varepsilon$  tie čísla, ktoré sme našli pre ideálny plyn ( $10^{28}$  a  $10^{47}$ ), dostaneme, že posledný člen na pravej strane (4.52) je zanedbateľný. Vtedy

$$\ln \Omega(E) \simeq f \ln \left\{ \Phi(\varepsilon) (N/e)^{-\frac{N}{f}} \right\} \simeq f \ln \left\{ \Phi(\varepsilon) (N/e)^{-1/3} \right\} \simeq f , \quad (4.53)$$

kde sme uvážili, že  $f-1 \approx f$ ,  $N/f \approx 3$  a  $\ln \left\{ \Phi(\varepsilon) (N/e)^{-1/3} \right\} \sim 50$ . Znovu

$$\ln \Omega(E) \text{ nezávisí od } \delta E . \quad (4.54)$$

Pravdaže vzniká otázka, čo nás oprávňuje použiť odhady  $\Phi(\varepsilon) \sim 10^{28}$  a  $d\Phi(\varepsilon)/d\varepsilon \sim 10^{47}$ , získané pre ideálny plyn. Všimnime si, že aj keby sme namiesto týchto odhadov použili čísla povedzme 10 000 krát menšie alebo 10 000 krát väčšie (chybu v rozmedzí 8 rádov však sotva očakávame), prišli by sme k tým istým uzáverom (4.53) a (4.54). Keď je totiž veľmi chybne určené číslo rádu  $10^{28}$ , logaritmus tohto čísla je zjavne určený s oveľa menšou chybou, ktorá by naše odhady nijako podstatne nezmenila.

Konečne, podobným spôsobom, ako sme pre ideálny plyn dostali vzťahy (4.46) a (4.47), dostaneme teraz vzťahy

$$\Phi(E) \propto \left( \frac{E - E_0}{f} \right)^{\alpha f} \propto (E - E_0)^f \quad (4.55)$$

a

$$\Omega(E) \propto \left( \frac{E - E_0}{f} \right)^{\alpha(f-1)} \propto (E - E_0)^f , \quad (4.56)$$

ktoré hovoria, že  $\Phi(E)$  a  $\Omega(E)$  sú pre ľubovoľný makroskopický systém úžasne rýchlo rastúce funkcie energie  $E$  (jedinou výnimkou je systém nepohyblivých spinov, o čom sa ešte zmienime). Znovu, konštantu  $\alpha$  dobre nepoznáme a preto sme zobrali ako rozumný odhad  $\alpha \sim 1$ . Aj keby však bolo  $\alpha \sim 1/10000$  alebo  $\alpha \sim 10000$ , mocnina  $\alpha f$  by stále bola obrovské číslo a záver o úžasne rýchlom raste by zostal v platnosti.

## 4.8 Tepelný kontakt medzi dvomi krabicami s veľkým počtom častíc

Uvažujme dva makroskopické systémy  $A$  a  $A'$ . Môže ísť o ľubovoľné systémy častíc v krabici, napríklad o ideálny plyn, reálny plyn, kvapalinu, . . . Označíme energie týchto systémov ako  $E$  a  $E'$ . Podobne ako v predchádzajúcom odseku si predstavíme, že energetické osi  $E$  a  $E'$  sú rozdelené na malé rovnaké intervaly  $\delta E$ . Znovu,  $\delta E$  sa volí oveľa menšie ako  $E$  aj  $E'$ , ale zároveň oveľa väčšie ako jednočasticová energia  $\varepsilon$ , takže interval  $\delta E$  obsahuje veľké množstvo diskretných energetických hladín  $E$  resp.  $E'$ .

Problém je, že vo všeobecnosti nevieme vypočítať počet dostupných stavov jednej konkrétnej diskretnej hladiny  $E$ . Aby sme problém obišli, robíme nasledovný trik. Namiesto skutočného spektra hladín uvažujeme spektrum hladín  $E$  vzdialených o ekvidistantnú hodnotu  $\delta E$  a všetky dostupné stavy skutočných hladín, nachádzajúcich sa v intervale  $\langle E, E + \delta E \rangle$  považujeme za stavy patriace jednej hladine  $E$  z ekvidistantného spektra. Pre takto definované hladiny  $E$  už vieme počet dostupných stavov  $\Omega(E)$  rozumne odhadnúť (viď predchádzajúci odsek) a logaritmus  $\ln \Omega(E)$  dokonca poznáme s veľmi dobrou presnosťou ako číslo nezávislé od voľby  $\delta E$ .

Ten istý trik použijeme pre systém  $A'$ . Reálne spektrum hladín systému  $A'$  nahradíme hladinami  $E'$ , vzdialenými o ekvidistantnú hodnotu  $\delta E$  a počet dostupných stavov  $\Omega'(E')$  všetkých hladín nachádzajúcich sa v intervale  $\langle E', E' + \delta E \rangle$  považujeme za počet dostupných stavov hladiny  $E'$  z ekvidistantného spektra.

Predpokladáme, že systémy  $A$  a  $A'$  majú fixované počty častíc  $N$  a  $N'$  a objemy  $V$  a  $V'$ . Vo funkciách  $\Omega(E)$  a  $\Omega'(E')$  preto funkčnú závislosť na  $N$  a  $V$  resp.  $N'$  a  $V'$  explicitne nepíšeme.

Kombinovaný systém  $A^* \equiv A + A'$  je izolovaný od okolia. Preto jeho energia  $E^*$  musí byť konštantná a zároveň

$$E^* = E + E' . \quad (4.57)$$

Vďaka slabej vzájomnej interakcii si oba systémy môžu cez oddeľujúcu stenu vymieňať energiu. Energia  $E$  systému  $A$  sa teda môže meniť, ale vždy tak, že energia systému  $A'$  je

$$E' = E^* - E . \quad (4.58)$$

Makrostav systému  $A^*$ , v ktorom má systém  $A$  určitú energiu  $E$ , má počet dostupných stavov  $\Omega(E)\Omega'(E^* - E)$ . V súlade so základným štatistickým postulátom je potom pravdepodobnosť nájsť systém  $A$  v stave s energiou  $E$  daná vzťahom

$$\mathcal{P}(E) = C \Omega(E)\Omega'(E^* - E) , \quad (4.59)$$

kde

$$C^{-1} \equiv \Omega_{tot}(E^*) = \sum_{E'} \Omega(E)\Omega'(E^* - E) \quad (4.60)$$

je celkový počet dostupných stavov systému  $A^*$ . Podľa predchádzajúceho odseku je funkcia  $\Omega(E) \propto (E - E_0)^f$  úžasne rýchlo rastúca funkcia energie  $E$ . Pretože  $E' = E^* - E$ , funkcia  $\Omega'(E') \propto (E' - E'_0)^{f'}$  musí zase s rastúcim  $E$  úžasne rýchlo klesať. Z toho vyplýva, že funkcia  $\mathcal{P}(E)$  má (veľmi ostré) maximum pri nejakej energii  $E = \tilde{E}$ . Energiu  $E = \tilde{E}$  nájdeme z podmienky  $d\mathcal{P}(E)/dE = 0$ , resp. z podmienky  $d \ln \mathcal{P}(E)/dE = 0$ .

Keď zlogaritmujeme (4.59), máme

$$\ln \mathcal{P}(E) = \ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E') . \quad (4.61)$$

Zderivujeme (4.61) podľa  $E$  a položíme deriváciu rovnú nule. Dostaneme

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} + \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} \left( \frac{\partial E'}{\partial E} \right) = 0 . \quad (4.62)$$

Pretože  $dE'/dE = -1$ , dostaneme

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} . \quad (4.63)$$

Energia  $E = \tilde{E}$ , pri ktorej  $\mathcal{P}(E)$  nadobúda maximum, je teda riešením rovnice (4.63).

Teraz ukážeme, že maximum funkcie  $\mathcal{P}(E)$  je úžasne ostré. Definujeme odchýľku

$$\Delta \equiv E - \tilde{E} \quad (4.64)$$

a rozvinieme  $\ln \Omega(E)$  do Taylorovho radu v okolí  $E = \tilde{E}$ . Dostaneme

$$\ln \Omega(E) = \ln \Omega(\tilde{E}) + \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \Delta + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \Omega(E)}{\partial E^2} \Delta^2 , \quad (4.65)$$

kde derivácie berieme v bode  $E = \tilde{E}$ . Podobne, definujeme odchýľku

$$\Delta' \equiv E' - \tilde{E}' = -\Delta \quad (4.66)$$

a rozvinieme  $\ln \Omega'(E')$  v okolí  $E' = \tilde{E}'$ . Dostaneme

$$\ln \Omega'(E') = \ln \Omega'(\tilde{E}') + \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} (-\Delta) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \ln \Omega'(E')}{\partial E'^2} (-\Delta)^2 , \quad (4.67)$$

kde deriváciu berieme v bode  $E' = \tilde{E}'$ . Rovnice (4.65) a (4.67) sčítame a dostaneme

$$\begin{aligned} \ln \Omega(E) \Omega'(E') &= \ln \Omega(\tilde{E}) \Omega'(\tilde{E}') \\ &+ \left\{ \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} - \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'} \right\} \Delta + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 \ln \Omega(E)}{\partial E^2} + \frac{\partial^2 \ln \Omega'(E')}{\partial E'^2} \right\} \Delta^2 . \end{aligned} \quad (4.68)$$

Druhý člen na pravej strane rovnice (4.68) je rovný nule, pretože pre  $E = \tilde{E}$  a  $E' = \tilde{E}'$  platí podmienka (4.63). Keď to vezmeme do úvahy a zavedieme označenia

$$-\gamma \equiv \frac{\partial^2 \ln \Omega(E)}{\partial E^2} , \quad -\gamma' \equiv \frac{\partial^2 \ln \Omega'(E')}{\partial E'^2} , \quad \gamma_0 \equiv \gamma + \gamma' , \quad (4.69)$$

vzťah (4.68) môžeme prepísať do tvaru

$$\Omega(E) \Omega'(E') = \Omega(\tilde{E}) \Omega'(\tilde{E}') e^{-\frac{1}{2} \gamma_0 \Delta^2} , \quad (4.70)$$

resp. do tvaru

$$\mathcal{P}(E) = \mathcal{P}(\tilde{E}) e^{-\frac{1}{2}\gamma_0(E-\tilde{E})^2}. \quad (4.71)$$

O chvíľu uvidíme, že  $\gamma_0$  je kladné číslo. Pretože  $\gamma_0 > 0$ , zo vzťahu (4.71) dostaneme hodnoty  $\mathcal{P}(E)$  porovnateľné s maximálnou hodnotou  $\mathcal{P}(\tilde{E})$  len v prípade

$$|E - \tilde{E}| \simeq \frac{1}{\sqrt{\gamma_0}}. \quad (4.72)$$

V opačnom prípade, pre  $|E - \tilde{E}| \gg \gamma_0$ , dostaneme  $\mathcal{P}(E) \ll \mathcal{P}(\tilde{E})$ .

Teraz odhadneme  $\gamma_0$ . Najprv napíšeme podmienku (4.63) v tvare

$$\beta(E) = \beta'(E'), \quad (4.73)$$

kde  $\beta(E) \equiv \partial \ln(E)/\partial E$ . Keď využijeme odhad  $\Omega(E) \propto (E - E_0)^f$ , dostaneme

$$\beta \approx \frac{f}{\tilde{E} - E_0}, \quad \beta' \approx \frac{f'}{\tilde{E}' - E_0'} \quad (4.74)$$

kde sme položili  $E = \tilde{E}$  a  $E' = \tilde{E}'$ . Podobným spôsobom dostaneme zo (4.69) vzťahy

$$\gamma \approx \frac{f}{(\tilde{E} - E_0)^2} = \frac{\beta^2}{f}, \quad \gamma' \approx \frac{f'}{(\tilde{E}' - E_0')^2} = \frac{\beta'^2}{f'}. \quad (4.75)$$

Vidíme, že  $\gamma_0 \equiv \gamma + \gamma'$  je naozaj kladné číslo. Pre jednoduchosť teraz predpokladajme, že systém  $A'$  je oveľa väčší ako systém  $A$ , t.j., že  $f' \gg f$ . V tomto prípade z rovníc (4.73), (4.74) a (4.75) vyplýva  $\gamma \gg \gamma'$ . Vtedy

$$\gamma_0 \approx \gamma \approx \frac{f}{(\tilde{E} - E_0)^2} \approx \frac{f}{\tilde{E}^2} \quad (4.76)$$

a vzťah (4.72) nadobudne tvar

$$\frac{|E - \tilde{E}|}{\tilde{E}} \simeq \frac{1}{\sqrt{f}}. \quad (4.77)$$

Typická relatívna odchýľka energie  $E$  od najpravdepodobnejšej hodnoty  $\tilde{E}$  je teda približne  $1/\sqrt{f}$ . Pre  $f \sim n \sim 10^{24}$  dostaneme relatívnu odchýľku  $\sim 10^{-12}$ , t.j. pík distribúcie  $P(E)$  v okolí  $E = \tilde{E}$  je úžasne ostrý. Preto s vynikajúcou presnosťou platí aj rovnosť

$$\bar{E} = \tilde{E}, \quad (4.78)$$

t.j. medzi strednou energiou  $\bar{E}$  a najpravdepodobnejšou energiou  $\tilde{E}$  v podstate nie je rozdiel.

Môžeme zhrnúť. Rovnica (4.63) je podmienkou tepelnej rovnováhy medzi dvomi krabicami s makroskopickým počtom častíc. V tepelnej rovnováhe má pravdepodobnosť  $P(E)$  nezanedbateľné hodnoty len pre  $E$  úžasne blízke  $\tilde{E}$ . V tepelnej rovnováhe má teda systém  $A$  v podstate len jednu hodnotu energie,  $E = \bar{E} = \tilde{E}$ . Relatívne fluktuácie energie sú v tepelnej rovnováhe zanedbateľné, rádovo  $\sim 1/\sqrt{f}$ .

## Kapitola 5

### Tepelný kontakt medzi ľubovoľnými fyzikálnymi systémami: entropia a absolútna teplota

#### 5.1 Zobecnenie analýzy častíc v krabici a analýzy spinov.

V predchádzajúcom sme analyzovali tepelný kontakt medzi dvomi spinovými systémami a tiež tepelný kontakt medzi dvomi krabicami s makroskopickým počtom častíc. Získané výsledky ešte raz zhrnieme pre tepelný kontakt dvoch ľubovoľných systémov 1 + 2. Nech  $\Omega(N, E)$  je počet dostupných stavov celého systému 1 + 2. Pretože zjednotený systém 1 + 2 je izolovaný od okolia, platí zákon zachovania energie  $E = E_1 + E_2$ . Počet dostupných stavov zjednoteného systému je

$$\Omega(N, E) = \sum_{E_1} \Omega_1(N_1, E_1) \cdot \Omega_2(N_2, E - E_1), \quad (5.1)$$

kde  $\Omega_1(N_1, E_1)$  je počet dostupných stavov systému 1 pri energii  $E_1$  a  $\Omega_2(N_2, E_2)$  je počet dostupných stavov systému 2 pri energii  $E_2 = E - E_1$ , takže sumovanie ide cez všetky hodnoty energie  $E_1$  menšie alebo rovné  $E$ .

Hľadáme konfiguráciu s najpravdepodobnejšou hodnotou energie  $E_1$ , t.j. hľadáme pre ktoré  $E_1$  má maximum súčin  $\Omega_1(N_1, E_1) \cdot \Omega_2(N_2, E - E_1)$ . Podmienkou extrému je, že diferenciál sa rovná nule, t.j.,

$$\left( \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \right)_{N_1} \Omega_2 dE_1 + \Omega_1 \left( \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right)_{N_2} dE_2 = 0, \quad (5.2)$$

kde

$$dE_1 = -dE_2. \quad (5.3)$$

Posledný vzťah vyplýva z toho, že  $E = E_1 + E_2 = \text{const.}$  Odtiaľ  $d(E_1 + E_2) = 0$ . Pripomíname, že  $N_1$  aj  $N_2$  je pri derivovaní fixované.

Vydelíme obidve strany (5.2) súčinom  $\Omega_1 \Omega_2$  a položíme  $dE_2 = -dE_1$ . Máme

$$\frac{1}{\Omega_1} \left( \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \right)_{N_1} = \frac{1}{\Omega_2} \left( \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right)_{N_2} \quad (5.4)$$

čo sa dá prepísať ako

$$\left( \frac{\partial}{\partial E_1} \ln \Omega_1 \right)_{N_1} = \left( \frac{\partial}{\partial E_2} \ln \Omega_2 \right)_{N_2}. \quad (5.5)$$

Podmienka (5.5) určuje energiu  $E_1 = \tilde{E}_1$ , pri ktorej sa realizuje najpravdepodobnejší makrostav. Keď prijmeme záver spinovej analýzy a analýzy častíc v krabici, že fluktuácie hodnoty  $E_1$  okolo  $\tilde{E}_1$  sú extrémne malé, potom sme vlastne našli hodnoty  $\tilde{E}_1$  a  $\tilde{E}_2$ , pri ktorých sú systémy 1 a 2 v tepelnej rovnováhe (nevymieňajú si teplo).

Podmienka (5.5) je podmienkou tepelnej rovnováhy pre dva systémy vo vzájomnom tepelnom kontakte.

## 5.2 Definícia entropie a definícia absolútnej teploty.

Dva systémy sa nachádzajú v tepelnej rovnováhe, ak sa systém z nich zložený nachádza v najpravdepodobnejšom makrostave, t.j. v konfigurácii, pre ktorú je počet dostupných mikrostavov  $\Omega_1(N_1, E_1) \cdot \Omega_2(N_2, E - E_1)$  maximálny.

Počet dostupných stavov  $\Omega(N, E)$  makroskopického systému je veľmi veľké číslo. Jeho logaritmus,

$$\Sigma = \ln \Omega(N, E), \quad (5.6)$$

je oveľa menšie číslo ako  $\Omega(N, E)$ . Logaritmus počtu dostupných stavov sa nazýva entropia. Presnejšie, z historických dôvodov sa namiesto definície  $\Sigma = \ln \Omega(N, E)$  ujala definícia entropie

$$S = k_B \ln \Omega(N, E), \quad (5.7)$$

kde  $k_B$  je Boltzmanova konštanta. Keď pomocou tejto definície prepíšeme podmienku rovnováhy (5.5), dostaneme

$$k_B \left\{ \frac{\partial}{\partial E_1} \ln \Omega_1(N_1, E_1) \right\}_{N_1} = k_B \left\{ \frac{\partial}{\partial E_2} \ln \Omega_2(N_2, E_2) \right\}_{N_2}. \quad (5.8)$$

resp.

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial E_1} S_1(N_1, E_1) \right\}_{N_1} = \left\{ \frac{\partial}{\partial E_2} S_2(N_2, E_2) \right\}_{N_2}. \quad (5.9)$$

Podmienka (5.8) resp (5.9) je podmienkou tepelnej rovnováhy dvoch systémov. Z experimentu zase vieme, že podmienkou tepelnej rovnováhy medzi dvomi systémami je rovnosť ich termometrických teplôt (napr. rovnosť výšok ortuťového stĺpca). Definujeme absolútnu teplotu  $T$  systému vzťahom

$$\frac{1}{T} \equiv k_B \left\{ \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(N, E) \right\}_N \quad (5.10)$$

resp. vzťahom

$$\frac{1}{T} \equiv \left\{ \frac{\partial}{\partial E} S(N, E) \right\}_N \quad (5.11)$$

Toto je najobecnější definícia teploty. Postupne uvidíme, že táto definícia v sebe zahŕňa všetky vlastnosti termometrickej teploty, na ktoré sme zvyknutí zo skúsenosti.

Definícia (5.11) umožňuje prepísať podmienku tepelnej rovnováhy do tvaru

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$$

resp.

$$T_1 = T_2. \quad (5.12)$$

Ked' sme analyzovali tepelný kontakt dvoch ideálnych plynov, absolútnu teplotu sme stotožnili so strednou kinetickou energiou molekuly ideálneho plynu. Definícia (5.11) je oveľa obecnjšia - platná pre ľubovoľný fyzikálny systém. Čitateľ si môže vyskúšať, že keď sa do (5.11) dosadí za  $\Omega(N, E)$  vzťah platný pre ideálny plyn, vráti nás to ku absolútnej teplote ako strednej kinetickej energii molekuly. Definícia (5.11) však spája pojem teploty s oveľa fundamentálnejšou vlastnosťou systému, s logaritmom počtu dostupných kvantových stavov resp. entropiou.

### 5.3 Vlastnosti entropie a absolútnej teploty.

Uvažujme najprv systém zložený z dvoch systémov, ktoré nie sú vo vzájomnom kontakte. Počet dostupných stavov prvého systému nech je  $\Omega_1(N_1, E_1)$  a počet dostupných stavov druhého systému nech je  $\Omega_2(N_2, E_2)$ . Potom celkový počet stavov  $\Omega$  systému 1 + 2 je

$$\Omega = \Omega_1(N_1, E_1) \Omega_2(N_2, E_2). \quad (5.13)$$

Po zlogaritmovaní oboch strán rovnice a po ich vynásobení konštantou  $k_B$  dostaneme, že

$$S = S_1(N_1, E_1) + S_2(N_2, E_2), \quad (5.14)$$

kde  $S_1(N_1, E_1) = k_B \ln \Omega_1(N_1, E_1)$  a  $S_2(N_2, E_2) = k_B \ln \Omega_2(N_2, E_2)$  sú entropie prvého a druhého systému a  $S$  nazývame entropiou celého systému. Vidíme, že keď systémy nie sú vo vzájomnom kontakte, entropia je aditívna veličina.

Očakávame, že pri vzniku tepelného kontaktu medzi dvomi systémami bude entropia celého systému rásť. Stane sa tak, ak súčin  $\Omega_1(N_1, E_1)\Omega_2(N_2, E_2)$ , vypočítaný pre počiatočné  $E_1$  a  $E_2$ , je menší ako maximálna hodnota  $\Omega_1(N_1, \tilde{E}_1)\Omega_2(N_2, \tilde{E}_2)$ , ktorá sa dosiahne, keď sa celková energia  $E$  rozdelí ako  $E = \tilde{E}_1 + \tilde{E}_2$ . Najpravdepodobnejším makrostavom zjednoteného systému je taký makrostav, pre ktorý je  $\Omega_1(N_1, E_1)\Omega_2(N_2, E_2)$  maximálne. Preto, ak po ustanovení tepelného kontaktu zjednotený systém prejde do najpravdepodobnejšieho makrostavu, platí

$$\Omega_1(\text{konečné})\Omega_2(\text{konečné}) \geq \Omega_1(\text{počiatočné})\Omega_2(\text{počiatočné}).$$

Pretože  $\ln x$  rastie s rastúcim  $x$ , predchádzajúca nerovnosť sa zachová aj po zlogaritmovaní oboch strán a ich vynásobení konštantou  $k_B$ . Dostaneme

$$S_1(\text{konečné}) + S_2(\text{konečné}) \geq S_1(\text{počiatočné}) + S_2(\text{počiatočné}) \quad (5.15)$$

Konečná entropia je väčšia alebo rovnaká ako počiatočná entropia. Môžeme urobiť záver, že ak sa medzi dvomi systémami ustanoví tepelný kontakt, tak entropia izolovaného systému 1 + 2 bude narastať. Znamienko rovnosti sa v (5.15) uplatní, ak sú pri ustanovení kontaktu teploty systémov rovnaké.

Pri odvodení (5.15) sme mlčky predpokladali, že celková entropia  $S$  je  $S_1 + S_2$  aj pre dva systémy vo vzájomnom tepelnom kontakte. Je však zrejmé, že ak si systémy 1 a 2 vymieňajú energiu, pre entropiu  $S$  platí exaktne vzťah

$$S = k_B \ln \left\{ \sum_{E_1} \ln \Omega_1(N_1, E_1) \Omega_2(N_2, E - E_1) \right\}, \quad (5.16)$$

kde sa sumuje cez všetky energie  $E_1 \leq E$ . Pýtajme sa najprv, či je možné tento exaktný vzťah vyjadriť v aditívnej forme  $S_1 + S_2$ .

Odpoveď na túto otázku môžeme ľahko získať v spinovom modeli. Dosadíme do (5.16) Gaussovskú aproximáciu (3.32) a namiesto sumovania cez premennú  $E_1$  budeme integrovať cez premennú  $\Delta$ . Dostaneme, že

$$S = k_B \ln \left\{ (\Omega_1 \Omega_2)_{max} \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta e^{-\left(\frac{2\Delta^2}{N_1} + \frac{2\Delta^2}{N_2}\right)} \right\}. \quad (5.17)$$

kde sme sa dopustili aproximácie použitím hraníc od  $-\infty$  do  $\infty$ . Pre jednoduchosť ešte predpokladajme, že  $N_1 = N_2 = N/2$ . Po jednoduchých výpočtoch dostaneme

$$S = k_B \left[ \ln(\Omega_1 \Omega_2)_{max} + \frac{1}{2} \ln(\pi N/8) \right]. \quad (5.18)$$

Tu si všimnime, že prvý člen na pravej strane je rádove  $\sim N$  a druhý rádove  $\ln N$ . Pre  $N \sim 10^{24}$  je teda druhý člen zanedbateľný, takže dostávame aditívnu formu

$$S = k_B \ln \Omega_1(N_1, \tilde{E}_1) + k_B \ln \Omega_2(N_2, \tilde{E}_2). \quad (5.19)$$

Vzťah (5.14) je teda vynikajúcou aproximáciou exaktného vyjadrenia (5.16) v prípade, že  $E_1 = \tilde{E}_1$  resp.  $E_2 = \tilde{E}_2$ . Zopakovať túto istú úvahu pre častice v krabici prenecháme čitateľovi, treba len do (5.16) dosadiť (4.70) a zopakovať argumentáciu.

Ešte si všimnime iný problém. V uzavretom systéme celková energia  $E$  a počet častíc  $N$  nezávisia od času. Preto od času nezávisí ani exaktný počet dostupných stavov  $\Omega(N, E)$  [vzťah (5.1)] a ani exaktná entropia (5.16). Ako teda máme rozumieť tvrdeniu, že entropia izolovaného systému, zloženého z dvoch systémov v tepelnom kontakte, bude narastať?

Ako sme ukázali, toto tvrdenie platí pre aditívnu formu

$$S = S_1(N_1, E_1) + S_2(N_2, E_2), \quad (5.20)$$

nie pre exaktnú entropiu (5.16). Aditívna forma (5.20) sa zvykne nazývať zovšeobecnou entropiou, pretože charakterizuje počet stavov zjednoteného systému pre jedno konkrétne rozdelenie energie  $E = E_1 + E_2$ . Treba teda upresniť, že keď hovoríme o narastaní entropie izolovaného systému, hovoríme o narastaní zovšeobecnenej entropie.

Tvrdenie o narastaní zovšeobecnenej entropie izolovaného systému sa nazýva *druhá veta termodynamická*, resp. je jednou z formulácií druhej vety termodynamickej.

Nakoniec ukážeme, že ak sa dva systémy dostanú do tepelného kontaktu, energia tečie zo systému s väčšou teplotou do systému s menšou teplotou. Vypočítame zmenu  $\delta S$  zovšeobecnenej entropie  $S = S_1 + S_2$  za predpokladu, že systému 1 sa odoberie kladné množstvo energie  $\delta U$  a to isté množstvo  $\delta U$  sa odovzdá systému 2. Pre veľmi malé  $\delta U$  platí, že

$$\begin{aligned} \delta S &= S_1(E_1 - \delta U, N_1) + S_2(E_2 + \delta U, N_2) - S_1(E_1, N_1) - S_2(E_2, N_2) \\ &= \left( \frac{\delta S_1}{\delta E_1} \right) (-\delta U) + \left( \frac{\delta S_2}{\delta E_2} \right) (\delta U) = \left( -\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) \delta U. \end{aligned} \quad (5.21)$$

Už sme ukázali, že zovšeobecnená entropia  $S_1 + S_2$  zjednoteného systému 1 + 2 musí narastať. To znamená, že  $\delta S \geq 0$ , takže pravá strana rovnice musí byť kladná. Odtiaľ vidno, že  $T_1 > T_2$ , t.j. energia naozaj tečie smerom od teplejšieho ku chladnejšiemu systému.



## Kapitola 6

### Systém v tepelnom kontakte s rezervoárom

#### 6.1 Kánonické rozdelenie

V tejto kapitole budeme skúmať systém  $A$  v tepelnom kontakte s oveľa väčším systémom  $A'$ , tzv. rezervoárom. Predpokladáme, že systém  $A$  má omnoho menej stupňov voľnosti (častíc) než rezervoár  $A'$ . Systém  $A$  môže byť ľubovoľný makroskopický ale aj mikroskopický systém. Napríklad stôl je v tepelnom kontakte s rezervoárom tvoreným miestnosťou, t.j. podlahou, stenami, nábytkom a vzduchom v miestnosti. Príkladom z laboratória môže byť vzorka polovodiča ponorená v tepelnom rezervoári kvapalného hélia v héliovom kryostate. Môže to byť aj nejaký rozlíšiteľný mikroskopický systém. Napríklad, atóm lokalizovaný v konkrétnom mieste kryštalickej mriežky je v tepelnom kontakte s rezervoárom ostatných atómov mriežky. Alebo, atóm v ideálnom plyne je vďaka zrážkam v tepelnom kontakte s ostatnými atómami plynu.

Energetickú škálu rozdelíme na rovnaké intervaly veľkosti  $\delta E$ , ktoré sú dostatočne malé v tom zmysle, že obsahujú veľmi veľa energetických hladín rezervoáru  $A'$ . Vzdialenosti medzi susednými hladinami rezervoáru  $A'$  sú nevyhnutne oveľa menšie ako vzdialenosti medzi susednými hladinami systému  $A$ . Preto zároveň platí, že interval  $\delta E$  je oveľa menší ako vzdialenosti medzi susednými hladinami systému  $A$ .

Systémy  $A$  a  $A'$  tvoria spolu izolovaný systém  $A^*$  s konštantnou hodnotou energie  $E^* = E + E'$ . Pýtame sa, aká je pravdepodobnosť  $\mathcal{P}(r)$  nájsť systém  $A$  v určitom kvantovom stave  $r$  s energiou  $E = E_r$ .

V súlade s označením zavedeným v odseku 4.8 nech je  $\Omega'(E')$  počet stavov systému  $A'$ , keď sa jeho energia nachádza v intervale  $\langle E', E' + \delta E \rangle$ . Keď je systém  $A$  v stave  $r$  s energiou  $E_r$ , rezervoár  $A'$  musí mať energiu

$$E' = E^* - E \quad (6.1)$$

Keďže  $A$  sa nachádza v *jednom* konkrétnom stave  $r$ , tak počet stavov celého izolovaného systému  $A^*$  je jednoducho  $1 \times \Omega'(E^* - E_r)$ , kde  $\Omega'(E^* - E_r)$  je počet stavov systému  $A'$  pri energii  $E' = E^* - E_r$ .

Základný štatistický postulát hovorí, že izolovaný systém  $A^*$  sa nachádza v každom zo svojich možných stavov s rovnakou pravdepodobnosťou. Preto pravdepodobnosť nájsť  $A$  v stave  $r$  je jednoducho úmerná počtu tých stavov systému  $E^*$ , pri ktorých je  $A$  práve v kvantovom stave  $r$ , čiže

$$\mathcal{P}(r) \propto \Omega'(E^* - E_r). \quad (6.2)$$

Doteraz bola naša diskusia obecná. Teraz využijeme skutočnosť, že systém  $A$  je omnoho menší než rezervoár  $A'$ . V tomto prípade ľubovoľná energia  $E_r$  systému  $A$  spĺňa podmienku

$$E_r \lll E^* . \quad (6.3)$$

Zlogaritmuje (6.2) a rozvinieme  $\ln \Omega'(E')$  okolo hodnoty  $E' = E^*$ . S ohľadom na podmienku  $E_r \lll E^*$  dostávame vo vynikajúcom priblížení, že

$$\begin{aligned} \ln \Omega'(E^* - E_r) &\approx \ln \Omega'(E^*) - \left[ \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right] E_r \\ &= \ln \Omega'(E^*) - \beta E_r , \end{aligned} \quad (6.4)$$

kde

$$\beta \equiv \left[ \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right] . \quad (6.5)$$

Derivácia je vypočítaná pri *fixnej* energii  $E' = E^*$  a preto  $\beta = (kT)^{-1}$  je *konštantný* teplotný parameter rezervoáru  $A'$ .

Zo vzťahu (6.4) dostaneme

$$\Omega'(E^* - E_r) = \Omega'(E^*) e^{-\beta E_r} . \quad (6.6)$$

Pretože  $\Omega'(E^*)$  je konštanta nezávislá od  $r$ , z posledného vzťahu a vzťahu (6.2) dostaneme, že

$$\mathcal{P}(r) = C e^{-\beta E_r} , \quad (6.7)$$

s konštantou úmernosti  $C$  nezávislou od  $r$ .

Fyzikálny obsah výsledku (6.2) resp. (6.7) je nasledovný. Ak sa systém  $A$  nachádza v istom konkrétnom stave  $r$ , potom rezervoár  $A'$  sa môže nachádzať v ľubovoľnom z veľkého počtu  $\Omega'(E^* - E_r)$  svojich dostupných stavov. Pri analýze častíc v krabici sme sa dozvedeli, že počet stavov  $\Omega'(E')$  je obvykle rýchlo rastúcou funkciou energie  $E'$ , čo znamená, že  $\beta$  v (6.5) je obvykle kladné. Porovnajme pravdepodobnosti nájsť systém  $A$  v *jednom* z dvoch ľubovoľných stavoch, ktorých energie sú rôzne. Keď je  $A$  v stave s vyššou energiou, zo zákona zachovania energie celého systému  $A^*$  vyplýva, že energia rezervoáru je nižšia ako v prípade, keď sa  $A$  nachádza v stave s nižšou energiou. Preto je oveľa nižší aj počet dostupných stavov rezervoáru a aj príslušná pravdepodobnosť  $\mathcal{P}_r$ . Kánonické rozdelenie (6.7) túto úvahu vyjadruje matematicky ako exponenciálna závislosť  $\mathcal{P}_r$  od  $E_r$ .

Pravdepodobnosť (6.7) je všeobecný výsledok fundamentálneho významu v štatistickej mechanike. Exponenciálny faktor  $e^{-\beta E_r}$  sa nazýva *Boltzmannov faktor* a zodpovedajúca distribúcia pravdepodobnosti (6.7) je tzv. *kánonické rozdelenie*. Štatistický súbor fyzikálne rovnakých systémov, ktoré sú v kontakte s rezervoárom známej teploty  $T$ , sa nazýva *kánonický súbor*. Systémy kánonického súboru sú rozdelené medzi svoje možné stavy s pravdepodobnosťou (6.7).

Konštanta úmernosti v (6.7) sa určí z normalizačnej podmienky

$$\sum_r \mathcal{P}_r = 1 , \quad (6.8)$$

kde sumujeme cez všetky možné kvantové stavy  $r$  systému, teda cez všetky stavy  $r$  všetkých možných hladín  $E_r$ . Zo (6.7) a (6.8) vyplýva

$$C \sum_r e^{-\beta E_r} = 1 . \quad (6.9)$$

Konečne, (6.7) môžeme zapísať v tvare

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}. \quad (6.10)$$

Nech je systém  $A$  v kontakte s rezervoárom teploty  $T$ . Nech istá fyzikálna veličina  $y$  nadobúda hodnotu  $y_r$ , keď  $A$  je v stave  $r$ . Potom pre strednú hodnotu veličiny  $y$  platí vzťah

$$\bar{y} \equiv \sum_r P_r y_r = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} y_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}}, \quad (6.11)$$

kde sumácia prebieha cez všetky stavy  $r$  systému  $A$ .

## 6.2 Paramagnetizmus. Curieho zákon

Kánonické rozdelenie nachádza aplikácie v mnohých fyzikálne dôležitých situáciách. Začneme vyšetrením magnetických vlastností látky zloženej z  $N$  magnetických atómov, nachádzajúcej sa v magnetickom poli  $\vec{B}$ . Uvažujme najjednoduchší prípad, keď každý magnetický moment má spin veľkosti  $\hbar/2$  a s ním spojený magnetický moment veľkosti  $\mu_0$ . Látka je v tepelnej rovnováhe s rezervoárom, ktorého teplota je  $T$ . Pýtame sa, aká je stredná hodnota priemetu vektora  $\vec{\mu}$  magnetického momentu na os paralelnú s polom  $\vec{B}$ .

Predpokladáme, že interakcie medzi jednotlivými magnetickými momentami v skúmanom systéme sú zanedbateľné. Magnetické atomy musia teda byť od seba dostatočne ďaleko, aby sme v mieste daného atómu mohli zanedbať magnetické polia od ostatných atómov mriežky. Táto aproximácia je zjavne rozumná, ak sa jedná o riedky plyn magnetických atómov alebo o  $N$  magnetických atómov rozptýlených v nejakej nemagnetickej kvapaline resp. nemagnetickej tuhej látke. Často je rozumná aj vtedy, keď sa jedná o kvapalinu alebo tuhú látku zloženú výlučne z magnetických atómov, t.j., keď sú vzdialenosti medzi susednými magnetickými atómami malé. Výnimkou sú feromagnetické látky, v ktorých susedné magnetické momenty interagujú nielen magneticky, ale aj cez tzv. výmennú interakciu, ktorá je veľmi silná.

Ak je interakcia medzi magnetickými momentami zanedbateľná, stačí nám uvažovať jeden magnetický moment ako malý systém  $A$  a všetky ostatné magnetické momenty spolu s okolím ako tepelný rezervoár  $A'$  pri teplote  $T$ .

Každý atóm sa môže nachádzať v jednom z dvoch možných stavov. V stave (+) je magnetický moment paralelný s polom  $\vec{B}$  a jeho magnetická energia je  $E_+ = -\mu_0 B$ . V stave (–), je magnetický moment antiparalelný s polom  $\vec{B}$  a jeho magnetická energia je  $E_- = \mu_0 B$ . Podľa kánonického rozdelenia (6.10) je pravdepodobnosť  $\mathcal{P}_+$  nájsť atóm v stave (+) daná vzťahom

$$\mathcal{P}_+ = C \cdot e^{\beta \mu_0 B} \quad (6.12)$$

Podobne pre pravdepodobnosť  $\mathcal{P}_-$  nájsť atóm v stave (–) dostaneme

$$\mathcal{P}_- = C \cdot e^{-\beta \mu_0 B}. \quad (6.13)$$

Vidno, že  $\mathcal{P}_+ > \mathcal{P}_-$ , pretože stav (+) je stav s nižšou energiou ako stav (–). Konštantu  $C$  určíme z normalizačnej podmienky

$$\mathcal{P}_+ + \mathcal{P}_- = 1. \quad (6.14)$$

Odtiaľ

$$C = \frac{1}{e^{\beta\mu_0 B} + e^{-\beta\mu_0 B}}. \quad (6.15)$$

Pre stredný magnetický moment dostaneme

$$\bar{\mu} \equiv \mathcal{P}_+(\mu_0) + \mathcal{P}_(-\mu_0) = \mu_0 \frac{e^{\beta\mu_0 B} - e^{-\beta\mu_0 B}}{e^{\beta\mu_0 B} + e^{-\beta\mu_0 B}}. \quad (6.16)$$

Výsledok môžeme prepísať aj ako

$$\bar{\mu} = \mu_0 \tanh\left(\frac{\mu_0 B}{k_B T}\right), \quad (6.17)$$

kde

$$w \equiv \beta\mu_0 B = \frac{\mu_0 B}{k_B T} \quad (6.18)$$

a

$$\tanh w = \frac{e^w - e^{-w}}{e^w + e^{-w}}. \quad (6.19)$$

Pre  $k_B T \gg \mu_0 B$  je  $w \ll 1$ , preto môžeme urobiť rozvoje  $e^w \approx 1 + w$  a  $e^{-w} \approx 1 - w$ . Vtedy  $\tanh(w) \approx w$  a vzťah (6.17) sa zjednoduší na

$$\bar{\mu} = \frac{\mu_0^2 B}{k_B T}, \quad (6.20)$$

prípadne na  $\bar{\mu} \approx 0$  pre  $k_B T \rightarrow \infty$ . Posledný výsledok je fyzikálnym dôsledkom faktu, že pre  $k_B T \gg \mu_0 B$  je  $\mathcal{P}_+ \approx \mathcal{P}_-$ . Jednoducho, pri vysokých teplotách si magnetický moment vyberá z dvoch možných orientácií úplne náhodne - má tendenciu chovať sa ako v nulovom magnetickom poli.

Pre  $k_B T \ll \mu_0 B$  je  $w \gg 1$ , takže  $e^w \gg e^{-w}$ . Vtedy  $\tanh(w) \approx 1$  a vzťah (6.17) sa zjednoduší na

$$\bar{\mu} = \mu_0. \quad (6.21)$$

Tento výsledok vyplýva z toho, že pre  $k_B T \ll \mu_0 B$  je  $\mathcal{P}_+ \approx 1$  a  $\mathcal{P}_- \approx 0$ . Pri dostatočne nízkej teplote je teda magnetický moment paralelný s poľom  $\vec{B}$ , podobne, ako keď sa magnetická ihla kompasu orientuje paralelne s magnetickým poľom Zeme. Všimnime si ale, že na to, aby sa magnetický moment naorientoval výlučne paralelne s poľom  $\vec{B}$ , je nevyhnutná prítomnosť tepelného rezervoáru. Predstavme si hypoteticky, že znemožníme tepelnú výmenu s rezervoárom v okamihu, keď sa magnetický moment nachádza v stave  $E_- = \mu_0 B$ , teda antiparalelne s  $\vec{B}$ . V takom prípade magnetický moment zostane v stave  $E_- = \mu_0 B$  napriek tomu, že stav  $E_+ = -\mu_0 B$  je energeticky nižšie. Aby mohol prejsť do stavu  $E_+ = -\mu_0 B$ , potrebuje odovzdať rezervoáru energiu  $2\mu_0 B$ . Ak je však tepelne izolovaný, jeho energia  $E_- = \mu_0 B$  sa zachová nezmenená, nech je  $\vec{B}$  akokoľvek silné.

Stredný magnetický moment pripadajúci na jednotkový objem látky je

$$\bar{M} = N_0 \bar{\mu} = N_0 \mu_0 \tanh\left(\frac{\mu_0 B}{k_B T}\right), \quad (6.22)$$

kde  $N_0$  je počet magnetických momentov v jednotkovom objeme. Pre  $k_B T \ll \mu_0 B$  je

$$\bar{M} = N_0 \mu_0 \quad (6.23)$$

a hovoríme, že magnetizácia je saturovaná. Pre  $k_B T \gg \mu_0 B$  máme

$$\overline{M} = \frac{N_0 \mu_0^2}{k_B T} B. \quad (6.24)$$

V limite  $B \rightarrow 0$  musí všeobecne platiť lineárny vzťah  $\overline{M} = \chi B$ , kde konštanta  $\chi$  je magnetická susceptibilita látky. V našom prípade vidíme, že

$$\chi = \frac{N_0 \mu_0^2}{k_B T}. \quad (6.25)$$

Závislosť  $\chi \propto T^{-1}$  pozoroval pre rôzne paramagnetické látky po prvý krát Piere Curie. Preto je známa ako Curieho zákon.

### 6.3 Stredná energia ideálneho plynu monoatomárnych molekúl.

Uvažujme ideálny plyn  $N$  identických častíc s hmotnosťou  $m$ , uzavretý v krabici s hranami  $L_x$ ,  $L_y$  a  $L_z$ . V ideálnom plyne je stredná vzdialenosť medzi molekulami tak veľká, že stredná potenciálna energia vzájomnej interakcie medzi molekulami je veľmi malá v porovnaní so sumárnou strednou kinetickou energiou molekúl. Hoci molekuly sú identické, predpokladáme tiež, že každá z nich sa dá rozlíšiť od tých ostatných v tom zmysle, že ju možno považovať za malý systém a tie ostatné za tepelný rezervoár. (Tento predpoklad je splnený pre tzv. nedegenerovaný ideálny plyn. Ako sa takáto rozlíšiteľnosť definuje kvantitatívne ukážeme neskôr, keď budeme študovať opačnú tzv. degenerovanú limitu. Zatiaľ uvedieme len toľko, že prakticky všetky obyčajné molekulárne plyny sú nedegenerované.)

Predpokladajme, že plyn je v rovnováhe pri teplote  $T$ . Využijeme predpoklad rozlíšiteľnosti a zameriame sa na jednu molekulu plynu ako na malý systém v kontakte s tepelným rezervoárom ostatných molekúl pri teplote  $T$ . Pravdepodobnosť nájsť túto molekulu v kvantovom stave  $r$  s energiou  $\varepsilon_r$  je daná kánonickým rozdelením

$$\mathcal{P}(r) = \frac{e^{-\beta \varepsilon_r}}{\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}}, \quad (6.26)$$

kde  $\beta \equiv 1/k_B T$ . Stredná energia molekuly plynu je preto daná vzťahom

$$\bar{\varepsilon} = \sum_r \mathcal{P}_r \varepsilon_r = \frac{\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \varepsilon_r}{\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}} \quad (6.27)$$

Všimneme si, že

$$\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \varepsilon_r = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \right) \quad (6.28)$$

a zavedieme označenie

$$\mathcal{Z} \equiv \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}, \quad (6.29)$$

kde  $\mathcal{Z}$  je tzv. partičná suma. Vzťah (6.27) sa potom dá prepísať ako

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z}. \quad (6.30)$$

Predpoklad o ideálnosti plynu nám umožňuje vyjadriť  $\varepsilon_r$  ako energiu voľnej častice v krabici. Najjednoduchší je prípad monoatómárneho plynu ako napríklad hélium alebo argón, v ktorom sa každá molekula skladá z jediného atómu. Energia  $\varepsilon_r$  monoatómárnej molekuly je len jej kinetická energia. V tomto prípade je stav  $r$  špecifikovaný zadaním trojice kvantových čísiel  $\{n_x, n_y, n_z\}$  a

$$\varepsilon_r = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right). \quad (6.31)$$

Prípady plynu viacatómárnych molekúl sa budeme venovať neskôr.

Keďže energia monoatómárnej molekuly je daná vzťahom (6.31), jej partičnú sumu môžeme vyjadriť v tvare

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp \left[ -\frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \right], \quad (6.32)$$

kde sa sumuje cez  $n_x = 1, 2, \dots$ , a podobne pre  $n_y$  a  $n_z$ . Posledný vzťah prepíšeme ako

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_x \mathcal{Z}_y \mathcal{Z}_z, \quad (6.33)$$

kde

$$\mathcal{Z}_x \equiv \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp \left[ -\frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right], \quad (6.34)$$

$$\mathcal{Z}_y \equiv \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp \left[ -\frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{n_y^2}{L_y^2} \right], \quad (6.35)$$

a

$$\mathcal{Z}_z \equiv \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp \left[ -\frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{n_z^2}{L_z^2} \right], \quad (6.36)$$

Vypočítame  $\mathcal{Z}_x$ . Pre makroskopicky veľké  $L_x$  a nie príliš veľké  $\beta$  je koeficient pri  $n_x^2$  veľmi malý. Preto sa za sebou nasledujúce členy sumy líšia od seba len zanedbateľne a sumu môžeme nahradiť integrálom

$$\mathcal{Z}_x = \int_{1/2}^{\infty} \exp \left[ -\frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right] dn_x. \quad (6.37)$$

Hranicu  $1/2$  môžeme nahradiť nulou, pričom sa nedopúšťame takmer žiadnej chyby ak je koeficient pri  $n_x^2$  veľmi malý. Dostaneme integrál Laplaceovho typu, ktorý sa dá ľahko vypočítať analyticky:

$$\mathcal{Z}_x = \int_0^{\infty} \exp \left[ -\frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{2m} \frac{n_x^2}{L_x^2} \right] dn_x = \left( \frac{2m}{\beta^{1/2}} \right) \left( \frac{L_x}{\pi \hbar} \right) \sqrt{\pi}. \quad (6.38)$$

Posledný vzťah prepíšeme do tvaru

$$\mathcal{Z}_x = b \frac{L_x}{\beta^{1/2}}, \quad (6.39)$$

kde

$$b = \sqrt{\frac{2\pi m}{\pi^2 \hbar^2}}. \quad (6.40)$$

Podobné výsledky dostaneme pre  $Z_y$  a  $Z_z$ , takže

$$Z = Z_x Z_y Z_z = b^3 \frac{V}{\beta^{3/2}}, \quad (6.41)$$

kde  $V = L_x L_y L_z$ . Konečne,

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \ln \left( b^3 \frac{V}{\beta^{3/2}} \right) \right] = \frac{3}{2} \beta^{-1}, \quad (6.42)$$

alebo

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} k_B T. \quad (6.43)$$

Stredná kinetická energia molekuly už nezávisí od rozmerov  $L_x$ ,  $L_y$  a  $L_z$  a je úmerná absolútnej teplote plynu. K tomuto istému výsledku sme už raz prišli, keď sme analyzovali ideálny plyn v rámci klasickej mechaniky

## 6.4 Stredný tlak ideálneho plynu ľubovoľných molekúl

Vo štvrtjej kapitole sme ukázali, že častica v stave  $r$  s energiou  $\varepsilon_r$  tlačí na stenu  $x = L_x$  silou

$$F_r = -\frac{\partial}{\partial L_x} \varepsilon_r. \quad (6.44)$$

Po ustrednení cez kánonické rozdelenie dostaneme strednú silu

$$\bar{F} = \sum_r \mathcal{P}_r F_r = \frac{\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \left( -\frac{\partial}{\partial L_x} \varepsilon_r \right)}{\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r}}. \quad (6.45)$$

Posledný vzťah upravíme s využitím vzťahu

$$\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \left( -\frac{\partial}{\partial L_x} \varepsilon_r \right) = \sum_r \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial L_x} \left( e^{-\beta \varepsilon_r} \right) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial L_x} \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial L_x} Z, \quad (6.46)$$

kde  $Z$  označuje partičnú sumu. Dostaneme

$$\bar{F} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial L_x} Z = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial L_x} \ln Z. \quad (6.47)$$

Dosadíme sem vzťah (6.41) a máme

$$\bar{F} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial L_x} \ln \left( b^3 \frac{V}{\beta^{3/2}} \right) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial L_x} [\ln V] = \frac{1}{\beta V} \frac{\partial V}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta L_x}, \quad (6.48)$$

čo sa dá písať ako

$$\bar{F} = \frac{k_B T}{L_x}. \quad (6.49)$$

Doposiaľ sme uvažovali plyn monoatómárnych molekúl. Ukážeme, že vzťah (6.49) platí aj pre viacatómárnu molekulu. Pre energiu viacatómárnej molekuly v stave  $r$  platí, že

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r^{(k)} + \varepsilon_r^{(i)} \quad (6.50)$$

kde  $\varepsilon_r^{(k)}$  je kinetická energia translačného pohybu ťažiska molekuly a  $\varepsilon_r^{(i)}$  je vnútromolekulárna energia kmitavého a rotačného pohybu atómov molekuly vzhľadom na ťažisko molekuly. Pretože ťažisko sa pohybuje ako jednoduchá častica s hmotnosťou celej molekuly,  $\varepsilon_r^{(k)}$  je opäť dané vzťahom (6.31). Zo vzťahu (6.31) je zrejmé, že translačný pohyb ťažiska je ovplyvnený rozmermi  $L_x$ ,  $L_y$  a  $L_z$ . Na rozdiel od toho, vnútromolekulárny pohyb atómov v molekule nemá prečo od rozmerov krabice závisieť, takže  $\varepsilon_r^{(i)}$  nezávisí od  $L_x$ ,  $L_y$  a  $L_z$ . Preto, keď dosadíme (6.50) do (6.44), dostaneme

$$F_r = -\frac{\partial}{\partial L_x} [\varepsilon_r^{(k)} + \varepsilon_r^{(i)}] = -\frac{\partial}{\partial L_x} \varepsilon_r^{(k)}. \quad (6.51)$$

Ustrednením tejto rovnice cez kánonické rozdelenie znovu dostaneme vzťah (6.49).

Stredná sila, ktorou na stenu  $x = L_x$  pôsobia všetky molekuly, je  $N\bar{F}$ , takže stredný tlak je

$$\bar{p} = \frac{N\bar{F}}{L_y L_z} = \frac{Nk_B T}{L_x L_y L_z} = \frac{N}{V} k_B T. \quad (6.52)$$

Rovnica

$$\bar{p}V = Nk_B T \quad (6.53)$$

je stavová rovnica ideálneho plynu. Keď zapíšeme  $N$  ako  $N = \nu N_a$ , kde  $\nu$  je počet mólov plynu a  $N_a$  je Avogadrovo číslo, dostaneme

$$\bar{p}V = \nu RT, \quad (6.54)$$

kde

$$R = N_a k_B \quad (6.55)$$

je plynová konštanta.



## Kapitola 7

### Princípy merania absolútnej teploty, tepla a entropie.

#### 7.1 Meranie absolútnej teploty. Boltzmannova konštanta.

Najprv zopakujeme základné pojmy termometrie. Pod pojmom teplomer sa rozumie malý makroskopický systém  $M$ , ktorého jeden makroskopický parameter  $\theta$  sa mení, keď systém  $M$  absorbuje alebo dodáva teplo. Parameter  $\theta$  nazývame termometrický parameter. Môže to byť napr. dĺžka  $L$  ortuťového stĺpca v kapiláre ortuťového teplomera. Ak je teplomer  $M$  v tepelnom kontakte so systémom  $A$ , po dosiahnutí tepelnej rovnováhy sa jeho termometrický parameter nastaví na hodnotu  $\theta = \theta_A$ . Hodnota  $\theta_A$  sa nazýva teplota systému  $A$  vzhľadom na konkrétny teplomer.

Nultá veta termodynamická hovorí, že systém  $A$  je v tepelnej rovnováhe so systémom  $B$  (nevymieňajú si teplo), ak platí, že  $\theta_B = \theta_A$ . Naopak, systémy  $A$  a  $B$  si teplo vymieňajú, ak  $\theta_B \neq \theta_A$ . Teplo pritom tečie so systému s väčšou teplotou do systému s menšou teplotou., napríklad z  $A$  do  $B$  ak  $\theta_B > \theta_A$ . Tieto empirické závery sme v predchádzajúcom texte odviedli aj pomocou teoretických metód štatistickej fyziky, pričom úlohu empirickej teploty  $\theta$  prevzala absolútna teplota  $T$  definovaná ako

$$\frac{1}{k_B T} \equiv \beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \quad (7.1)$$

Tvrdenie, že systém  $A$  je v tepelnej rovnováhe so systémom  $B$  ak  $T_A = T_B$ , teda už nemá empirický charakter, a podobne aj tvrdenie, že energia tečie z  $A$  do  $B$  ak  $T_A > T_B$ .

Definícia (7.1) dáva do priameho vzťahu mikroskopický pojem počtu dostupných stavov a makroskopický pojem teploty, pravdaže za predpokladu, že absolútna teplota je prístupná makroskopickému meraniu. Základ pre merania absolútnej teploty poskytuje akýkoľvek dostatočne spoľahlivý teoretický vzťah, do ktorého vstupuje teplota  $T$  prípadne parameter  $\beta$ . Napríklad stavová rovnica ideálneho plynu,

$$pV = \nu N_a k_B T, \quad (7.2)$$

umožňuje určiť  $k_B T$ , ak poznáme tlak  $p$ , objem  $V$  a mólové množstvo  $\nu$  ideálneho plynu. Postup môže byť nasledovný. Malé množstvo plynu sa uzavrie do vhodnej nádoby a urobia sa vhodné technické opatrenia aby objem plynu  $V$  zostával konštantný nezávisle od toho, akú hodnotu má tlak  $p$ . Ide tu o tzv. plynový teplomer pracujúci pri konštantnom objeme, pričom termometrickým parametrom teplomera je tlak plynu  $p$ . Privedieme tento teplomer do kontaktu s meraným systémom  $A$  a počkáme, kým medzi nimi nastane tepelná rovnováha. Teplotu systému  $A$ , vyjadrenú ako  $k_B T_A$ , určíme tak, že zmeriame (napr.

ortuťovým tlakomerom) tlak plynu v teplomeri,  $p = p_A$ , a potom  $k_B T_A$  vypočítame zo stavovej rovnice.

V praxi je výhodnejšie namiesto merania energie  $k_B T$  merať priamo absolútnu teplotu  $T$  tak, že absolútnu teplotu meraného systému porovnáme s absolútnou teplotou vhodne zvoleného štandardného systému. Postup je nasledovný.

Ide o to zvoliť štandardný systém v štandardnom makrostave, ktorému sa definatoricky pripíše určitá hodnota absolútnej teploty. Podľa medzinárodných dohôd bola ako štandardný systém zvolená čistá voda a ako štandardný makrostav vody bol zvolený makrostav, v ktorom sú tuhá, kvapalná a plynná forma vody (ľad, kvapalná voda a vodná para) vo vzájomnej rovnováhe. Tento makrostav, známy ako trojný bod vody, bol vybraný preto, že je len jediná hodnota tlaku a jediná hodnota teploty, pri ktorých všetky tri formy vody môžu koexistovať vo vzájomnej rovnováhe. Na teplotu systému teda nemá vplyv ani to, v akých relatívnych množstvách sa v ňom ľad, kvapalina a para nachádzajú. Trojný bod vody preto poskytuje veľmi presne reprodukovateľný štandard teploty. Podľa medzinárodnej dohody z r. 1954 bola trojnému bodu vody pripísaná absolútna teplota  $T_t$  s hodnotou

$$T_t = 273,16. \quad (7.3)$$

Táto zvláštna voľba bola motivovaná snahou, aby takto definovaná teplotná stupnica čo najlepšie súhlasila s inou, historicky staršou teplotnou stupnicou.

Číselnú hodnotu absolútnej teploty akéhokoľvek systému môžeme získať nasledovne. Privedieme plynový teplomer do tepelného kontaktu s meraným systémom  $A$  a po dosiahnutí tepelnej rovnováhy zmeriame tlak plynu  $p$ . Dostaneme hodnotu  $p = p_A$ . Potom privedieme plynový teplomer do tepelného kontaktu s nejakým iným systémom  $B$ . Počkáme si na tepelnú rovnováhu a zmeriame tlak plynu v teplomeri. Dostaneme hodnotu  $p = p_B$ . Zo stavovej rovnice plynu vidno, že absolútne teploty  $T_A$  a  $T_B$  musia byť pri fixovanom objeme v tom istom pomere ako tlaky  $p_A$  a  $p_B$ , teda

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{p_A}{p_B}. \quad (7.4)$$

Predpokladajme, že systém  $B$  je práve voda v trojnóm bode (teda  $T_B = T_t$ ) a že teplomer v rovnováhe s týmto systémom ukazuje tlak  $p_t$ . Absolútna teplota systému  $A$  má potom hodnotu

$$T_A = T_t \frac{p_A}{p_t} = 273,16 \frac{p_A}{p_t}. \quad (7.5)$$

Pre takto určenú absolútnu teplotu sa zaviedla jednotka s názvom stupeň Kelvina (alebo jednoducho Kelvin), ktorej označenie je  $^{\circ}K$  (často sa používa len  $K$ ). Teplota vody v trojnóm bode má z definície hodnotu

$$T_t = 273,16 \text{ stupňov Kelvina}, \quad (7.6)$$

takže

$$T_A = 273,16 \frac{p_A}{p_t} \text{ stupňov Kelvina}. \quad (7.7)$$

Definícia (7.6) fixuje číselnú hodnotu konštanty  $k_B$  v energii  $k_B T$ . Hodnotu  $k_B$  môžeme určiť zo stavovej rovnice ideálneho plynu. Stačí vziať  $\nu$  mólov ideálneho plynu pri teplote trojného bodu vody  $T_t = 273,16$ , zmerať objem plynu  $V$  a tlak plynu  $p$  a zo stavovej rovnice (7.2) vypočítať plynovú konštantu  $R = N_a k_B$ . Výsledok tohto postupu je

$$R = 8,31434 \text{ JK}^{-1} \text{mól}^{-1}. \quad (7.8)$$

Konečne, zo vzťahu  $k_B = R/N_a$  a z Avogadrovho čísla

$$N_a = 6.02252 \times 10^{23} \text{ molekúl/mól} \quad (7.9)$$

(určeného nezávisle pomocou Faradayovej elektrolýzy) dostaneme

$$k_B = 1.38054 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}, \quad (7.10)$$

čo je Boltzmannova konštanta.

Poznamenajme, že absolútna teplota bola pôvodne najprv definovaná empiricky na základe Guy-Lusacovho zákona. Guy-Lusacov zákon hovorí, že objem  $V$  ideálneho plynu sa pri konštantnom tlaku  $p$  mení s teplotou  $t$  (meranou v stupňoch Celzia) podľa vzťahu

$$V = V_0 (1 + \gamma t), \quad (7.11)$$

kde  $V_0$  je objem plynu pri teplote  $t = 0^\circ\text{C}$  a

$$\gamma = \frac{1}{273.15^\circ\text{C}} \quad (7.12)$$

je empiricky určená konštanta, platná pre ideálny plyn ľubovoľného druhu molekúl. Zo vzťahu (7.11) vidno, že

$$V \rightarrow 0 \text{ pre } t \rightarrow -273.15^\circ\text{C}, \quad (7.13)$$

z čoho vyplýva, že nižšia teplota ako  $-273.15^\circ\text{C}$  nemôže existovať. Absolútnu teplotu je teda možné definovať vzťahom

$$T = (273.15 + t) \text{ stupňov Kelvina}. \quad (7.14)$$

Zo stavovej rovnice ideálneho plynu pri konštantnom tlaku vidno, že objem  $V$  pri teplote  $T$  a objem  $V_0$  pri teplote  $T_0$  sú viazané vzťahom

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0}. \quad (7.15)$$

Keď do (7.15) dosadíme  $T_0 = 273.15^\circ\text{C}$  a vzťah (7.14), získame späť Guy-Lusacov zákon.

## 7.2 Teplo, vnútorná energia a tepelná kapacita. Ich meranie.

Najprv si pripomenieme prvú vetu termodynamickú. Uvažujme dva ľubovoľné makroskopické systémy  $A$  a  $A'$ . Označme energie systémov  $A$  a  $A'$  symbolmi  $E$  a  $E'$ . Za predpokladu, že celkový systém  $A^* = A + A'$  je izolovaný od okolia, platí, že

$$E + E' = E^* = \text{const}, \quad (7.16)$$

kde  $E^*$  je energia celkového systému  $A^*$ . Predpokladajme najprv, že systémy  $A$  a  $A'$  sú od seba oddelené a ich energie sú  $E_i$  a  $E'_i$ . Potom umožníme vzájomný tepelný kontakt, následkom ktorého sa ich energie zmenia na  $E_f$  a  $E'_f$ . Pretože platí (7.16), platí aj

$$E_i + E'_i = E_f + E'_f. \quad (7.17)$$

Odtiaľ

$$E_f - E_i + E'_f - E'_i = 0 \quad (7.18)$$

resp.

$$Q + Q' = 0, \quad (7.19)$$

kde

$$Q = E_f - E_i \quad (7.20)$$

je teplo absorbované systémom  $A$  a

$$Q' = E'_f - E'_i \quad (7.21)$$

je teplo absorbované systémom  $A'$ . Príkladom takýchto systémov môžu byť dva plyny, ktoré sú od seba oddelené pevnou ale tepelne vodivou prekážkou. Alebo,  $A$  by mohol byť kus kovu ponorený v systéme  $A'$ , ktorým je voda.

Uvažujme ďalej prípad, keď sú systémy  $A$  a  $A'$  od seba tepelne izolované, ale môžu si vymieňať energiu konaním mechanickej práce. Napríklad, môže sa jednať o dva plyny oddelené od seba pohyblivým ale tepelne izolujúcim piestom. Ak sú tlaky plynov rôzne, na piest pôsobí sila, ktorá ho posunie o určitú vzdialenosť, takže sa vykoná mechanická práca. Konkrétne, plyn s väčším tlakom vykoná (na úkor svojej vnútornej energie) mechanickú prácu na plyne s menším tlakom, ktorému sa tým zvýši vnútorná energia. Obecne môžeme znovu zapísať, že

$$E_f - E_i + E'_f - E'_i = 0 \quad (7.22)$$

resp.

$$W + W' = 0, \quad (7.23)$$

kde

$$W = E_f - E_i \quad (7.24)$$

je mechanická práca vykonaná systémom  $A'$  na systéme  $A$  a

$$W' = E'_f - E'_i \quad (7.25)$$

je mechanická práca vykonaná systémom  $A$  na systéme  $A'$ .

Predchádzajúce úvahy môžeme zobecniť na prípad, keď si systémy  $A$  a  $A'$  môžu vzájomne vymieňať teplo a môžu aj konať prácu. Vtedy

$$E_f - E_i = Q + W \quad (7.26)$$

a

$$E'_f - E'_i = Q' + W', \quad (7.27)$$

alebo obecné pre jeden systém

$$\Delta E = Q + W. \quad (7.28)$$

Vzťah (7.28) vyjadruje *zákon zachovania energie termodynamického systému*. Hovorí, že vnútornú energiu systému môžeme zmeniť tak, že mu dodáme teplo a/alebo vykonáme na ňom prácu. Teplo a práca v ňom vystupujú ako formy energie líšiace sa spôsobom prenosu. Z historických dôvodov sa vzťah (7.28) nazýva aj *prvá veta termodynamická*.

Prvá veta termodynamická poskytuje základný princíp pre meranie energie systému ako aj pre meranie množstva dodaného tepla. Najprv vysvetlíme, ako sa dá vnútorná energia merať pomocou elektrického merania.

Uvažujme systém  $A$ , ktorý sa skladá z vody v nádobe a z elektrickej špirály (elektrického odporu), ktorá je ponorená do vody a zapojená na jednosmerný zdroj napätia. Ak na elektrický odpor pripojíme napätie  $V$  a necháme ním pretekať prúd  $I$  počas doby  $\Delta t$ , zdroj vykoná elektrickú prácu

$$W = V I \Delta t . \quad (7.29)$$

Táto práca sa prostredníctvom zohriateho elektrického odporu odovzdá vode, ktorej sa tým zvýši vnútorná energia. Zvýšenie vnútornej energie vody sa prejaví zvýšením jej teploty, ktorú meriame teplomerom. Predpokladáme, že odber energie teplomerom je zanedbateľne malý v porovnaní s elektrickou prácou a jeho vplyv zanedbávame. Zmeny objemu a tlaku vody, spôsobené jej ohrevom môžeme zanedbať, takže makrostav vody je (pri konštantnom objeme a tlaku) špecifikovaný jediným makroskopickým parametrom - jej teplotou  $T$ . V tomto prípade nie je nutné aby to bola práve absolútna teplota, takže pod symbolom  $T$  môžeme rozumieť absolútnu teplotu alebo ľubovlnú empirickú teplotu (napr. dĺžku stĺpca ortuť v ortuťovom teplomeri, udanú v centimetroch).

Označme symbolom  $\bar{E}$  strednú vnútornú energiu vody v makrostave s teplotou  $T$ . Symbolom  $\bar{E}_a$  označíme strednú vnútornú energiu vody v nejakom štandardnom makrostave špecifikovanom určitou teplotou  $T_a$ . Hodnotu  $\bar{E}_a$  môžeme položiť rovnú ľubovoľnému číslu, napríklad nule. Zaujímá nás otázka, aká je stredná vnútorná energia  $\bar{E} - \bar{E}_a$  vody, meraná vzhľadom na štandardný makrostav, ak sa voda nachádza pri teplote  $T$ .

Aby sme mohli na túto otázku odpovedať, systém  $A$  musí byť tepelne izolovaný od okolia. Štartujúc z makrostavu s teplotou  $T_a$  vykonáme určitú elektrickú prácu  $W = VI\Delta t$  púšťaním elektrického prúdu cez odpor. Potom počkáme, kým sa ustáli termodynamická rovnováha a zmeriame elektrickú teplotu  $T$ . Keďže k zmene vnútornej energie vody došlo výlučne vykonaním elektrickej práce, z prvej vety termodynamickej (vzťah 7.28) vyplýva, že

$$\bar{E} - \bar{E}_a = W = V I \Delta t . \quad (7.30)$$

Týmto sme určili hodnotu  $\bar{E}$  odpovedajúcu teplote  $T$ . Experiment môžeme zopakovať mnoho krát, vykonajúc zakaždým určité množstvo elektrickej práce. Získame tak závislosť  $\bar{E}(T)$  pre energie  $\bar{E} > E_a$ . Podobne môžeme namerať aj  $\bar{E}(T)$  pre  $\bar{E} < E_a$ , keď začneme merať pri určitej teplote  $T$  menšej ako  $T_a$  a postupne zmeriame množstvo práce potrebnej na privedenie vody späť do makrostavu  $a$  s teplotou  $T_a$ . Týmto spôsobom môžeme teda odmerať rozdiel  $\bar{E}(T) - E_a$  ako funkciu teploty  $T$  v širokom rozsahu teplôt.

Experiment môžeme teraz rozšíriť na meranie tepla, ktoré sa zo systému  $A$  preniesie do systému  $B$ , keď sa  $A$  a  $B$  dostanú do tepelného kontaktu. Systém  $B$  môže byť kus pevnej látky alebo nádoba s nejakou kvapalinou prípadne nádoba s plynom. Tepelný kontakt so systémom  $A$  sa realizuje tak, že sa systém  $B$  (napr. kovový blok) dotýka nádoby s vodou zvonku. Elektrická práca  $W = VI\Delta t$  sa teda stále koná len na systéme  $A$  (na vode) a systém  $B$  môže získať energiu len absorpciou nejakého množstva tepla  $Q_B$  zo systému  $A$ . Pritom sa predpokladá že systém  $A$  nekoná na systéme  $B$  žiadnu mechanickú prácu (objemovú zmenu vody zanedbávame) a naopak, ani  $B$  nesmie mať možnosť konať mechanickú prácu na systéme  $A$  prípadným zväčšovaním svojho objemu.

Predpokladajme, že začneme z nejakého počiatočného makrostavu  $a$ , v ktorom je celý systém  $A + B$  v termodynamickej rovnováhe a teplomer ukazuje teplotu  $T_a$ . Vykonáme určitú elektrickú prácu  $W = VI\Delta t$ , systém  $A+B$  dosiahne nový termodynamicky rovnovážny stav  $b$  a teplomer ukáže teplotu  $T_b$ . Pýtame sa, aké množstvo tepla  $Q_B$  absorboval systém  $B$  v tomto procese.

Kombinovaný systém  $A + B$  je izolovaný od okolia. Preto zo vzťahu (7.28) vyplýva, že vykonaná práca  $W = VI\Delta t$  sa spotrebuje výlučne na zmenu vnútornej celého systému  $A + B$ , t.j.

$$W = \Delta\bar{E}_A + \Delta\bar{E}_B \quad (7.31)$$

kde  $\Delta\bar{E}_A$  je nárast strednej vnútornej energie systému  $A$  a  $\Delta\bar{E}_B$  je nárast strednej vnútornej energie systému  $B$ . Pretože na systéme  $B$  sa nekoná žiadna práca, musí platiť, že

$$\Delta\bar{E}_B = Q_B, \quad (7.32)$$

t.j., že vnútorná energia systému  $B$  narástla len vďaka absorpcii tepla zo systému  $A$ . Z posledných dvoch vzťahov dostaneme

$$Q_B = W - \Delta\bar{E}_A. \quad (7.33)$$

Práca  $W$  vykonaná zdrojom napätia sa dá priamo merať. V praxi sa väčšinou používa systém  $A$  veľmi malý v porovnaní so systémom  $B$  v tom zmysle, že  $\Delta\bar{E}_A \ll \Delta\bar{E}_B$  a teda  $\Delta\bar{E}_A \ll Q_B$ . Vtedy sa (7.33) zjednoduší na vzťah  $Q_B = W$ . V obecnjšom prípade sa dá najprv v samostatnom experimente zmerať zmena vnútornej energie  $\Delta\bar{E}_A$ , zodpovedajúca zmene teploty z  $T_a$  na  $T_b$ . Potom sa  $Q_B$  dá určiť priamo zo vzťahu (7.33).

Dôležitou charakteristikou termodynamického systému je jeho tepelná kapacita. Uvažujeme makroskopický systém, ktorého makrostav je špecifikovaný jeho absolútnou teplotou  $T$  a sadou ďalších makroskopických parametrov, ktoré označíme symbolom  $x$ . Napríklad,  $x$  môže byť tlak alebo objem systému. Predpokladajme, že pri určitej teplote  $T$  dodáme systému infinitezimálne množstvo tepla  $\vec{d}Q$ . V dôsledku toho sa teplota systému zmení o infinitezimálnu hodnotu  $dT$ , ktorá závisí od typu uvažovaného systému (napr. či je to pevná látka alebo plyn, či je to plyn monoatomárnych alebo viacatomárnych molekúl, ...) a tiež od parametrov  $T$  a  $x$  špecifikujúcich makrostav systému. Pomer

$$C_x \equiv \left( \frac{\vec{d}Q}{dT} \right)_x \quad (7.34)$$

sa nazýva tepelná kapacita systému. Index  $x$  tu explicitne označuje tie parametre systému, ktoré pri dodávaní tepla  $\vec{d}Q$  držíme konštantné (napr. objem alebo tlak). Zdôraznime znovu, že  $C_x$  je vo všeobecnosti funkciou parametrov  $T$  a  $x$ , t.j.  $C_x = C_x(T, x)$ . Tepelná kapacita (7.34) musí závisieť aj od veľkosti uvažovaného systému. Za predpokladu, že systém je látkovo homogénny, je užitočné definovať tepelnú kapacitu pripadajúcu na jeden mól látky,

$$c_x \equiv \frac{1}{\nu} C_x = \frac{1}{\nu} \left( \frac{\vec{d}Q}{dT} \right)_x, \quad (7.35)$$

kde  $\nu$  je počet mólov látky v systéme. Často tiež hovoríme o molárnom mernom teple alebo skrátene o mernom teple.

Označenie  $\vec{d}Q$  sa používa namiesto označenia  $dQ$  zámerne. Napríklad, symbol  $dT$  označuje infinitezimálne malý rozdiel medzi dvomi teplotami systému, povedzme medzi  $T_2$  a  $T_1$ . Podobne,  $dV$  je rozdiel medzi dvomi objemami systému,  $dp$  je rozdiel medzi dvomi tlakmi systému, a takisto môžeme použiť aj symbol  $dS$  pre entropiu systému  $S$  a symbol  $dE$  pre vnútornú energiu systému  $E$ . Nemá však zmysel hovoriť, že  $dQ$  je infinitezimálne malý rozdiel medzi dvomi "teplami" systému, pretože teplo  $Q$  na rozdiel od veličín  $T$ ,  $V$ ,  $p$ ,  $S$  a  $E$  necharakterizuje stav systému. Má teda zmysel písať vzťah  $T_b - T_a = \int_{T_a}^{T_b} dT$  pre rozdiel

dvoch teplôt systému v makrostavoch  $a$  a  $b$ , ale je nesprávne písať, že  $\int_{Q_a}^{Q_b} \dot{Q} = Q_b - Q_a$ . Ak sme systém priviedli z makrostavu  $a$  do makrostavu  $b$  dodaním určitého množstva tepla  $Q$ , správne je písať  $\int_a^b \dot{Q} = Q$ .

Najjednoduchšia je situácia, keď všetky vonkajšie parametre systému (napr. objem) držíme pri dodávaní tepla  $\dot{Q}$  konštantné. V tomto prípade sa na systéme nekoná žiadna práca a z prvej vety termodynamickej ostáva, že

$$\dot{Q} = d\bar{E}. \quad (7.36)$$

Vtedy je

$$C_x \equiv \left( \frac{\dot{Q}}{dT} \right)_x = \left( \frac{d\bar{E}}{dT} \right)_x, \quad (7.37)$$

kde index  $x$  označuje externý parameter, ktorý držíme konštantný. Napríklad, pre strednú energiu  $\nu$  mólov ideálneho plynu monoatomárnych molekúl sme v šiestej kapitole dostali vzťah

$$\bar{E} = \nu \frac{3}{2} N_a k_B T. \quad (7.38)$$

Molárne merné teplo plynu pri konštantnom objeme je teda

$$c_V = \frac{1}{\nu} \left( \frac{d\bar{E}}{dT} \right)_V = \frac{3}{2} N_a k_B = 12.47 \text{ JK}^{-1} \text{mól}^{-1}. \quad (7.39)$$

### 7.3 Zmena entropie pri malom prenose tepla, princíp merania entropie

Uvažujme makroskopický systém  $A$  s fixovaným objemom a počtom častíc. Entropia systému je daná vzťahom

$$S = k_B \ln \Omega(E), \quad (7.40)$$

kde  $E$  je energia systému a  $\Omega(E)$  je degenerácia hladiny  $E$ . Prived'me systém  $A$  do tepelného kontaktu s nejakým druhým systémom tak, že tento systém odovzdá systému  $A$  malé množstvo tepla  $Q$ . Vypočítajme, ako sa mení  $\ln \Omega(E)$ .

Predpokladajme, že

$$|Q| \ll E - E_0, \quad (7.41)$$

kde  $E_0$  je energia základného stavu systému  $A$ . Najprv ukážeme, že absolútna teplota systému  $A$  sa prijatím tepla  $Q$  zmení len zanedbateľne málo, ak je  $Q$  malé v zmysle nerovnosti (7.41). Podľa odseku 4.7 pre ľubovoľný makroskopický systém s  $f$  stupňami volnosti platí ako rozumný odhad vzťah

$$\Omega(E) \propto (E - E_0)^f, \quad (7.42)$$

kde  $f \sim N_a$  je počet stupňov volnosti systému. Odtiaľ a z definície

$$\beta \equiv \frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E) \quad (7.43)$$

dostaneme, že

$$\beta \sim \frac{f}{E - E_0}. \quad (7.44)$$

Keď systém prijme teplo  $Q$ , tak  $\beta$  sa zmení o hodnotu

$$\Delta\beta \equiv \beta(E+Q) - \beta(E) = \frac{\partial\beta}{\partial E}Q \sim -\frac{f}{(E-E_0)^2}Q \sim -\beta\frac{Q}{E-E_0}. \quad (7.45)$$

kde sme za  $\beta$  dosadili odhad (7.44). Odtiaľ

$$|\Delta\beta| \equiv \left| \frac{\partial\beta}{\partial E}Q \right| \sim \left| -\beta\frac{Q}{E-E_0} \right| \ll \beta. \quad (7.46)$$

Pretože  $T = \frac{1}{k_B\beta}$ , zmenu teploty  $\Delta T$  môžeme vyjadriť ako

$$\Delta T = \frac{\partial}{\partial\beta} \left( \frac{1}{k_B\beta} \right) \Delta\beta = -\frac{1}{k_B\beta^2} \Delta\beta = \frac{-T}{\beta} \Delta\beta \sim T \frac{Q}{E-E_0}, \quad (7.47)$$

kde sme za  $\Delta\beta$  dosadili vzťah (7.45) a za  $\beta$  vzťah (7.44). Zo (7.47) a (7.41) vidno, že

$$|\Delta T| \ll T. \quad (7.48)$$

Prijatím tepla  $Q$  sa energia systému zmení z hodnoty  $E$  na hodnotu  $E+Q$ , takže sa zmení aj  $\ln\Omega(E)$ . Túto zmenu môžeme vyjadriť ako

$$\begin{aligned} \Delta(\ln\Omega) &\equiv \ln\Omega(E+Q) - \ln\Omega(E) = \frac{\partial\ln\Omega}{\partial E}Q + \frac{1}{2} \frac{\partial^2\ln\Omega}{\partial E^2}Q^2 \\ &= \beta Q + \frac{1}{2} \frac{\partial\beta}{\partial E}Q^2 + \dots \end{aligned} \quad (7.49)$$

Už sme ukázali, že  $|(\partial\beta/\partial E)Q| \ll \beta$ . Preto môžeme na pravej strane vzťahu (7.49) zanedbať druhý člen v porovnaní s prvým. Dostaneme

$$\Delta(\ln\Omega) = \beta Q \quad (7.50)$$

resp.

$$\Delta S = \frac{Q}{T}. \quad (7.51)$$

Rovnica (7.51) platí pre  $|Q| \ll (E-E_0)$ . To však neznamená, že teplo  $Q$  nemôže byť veľké čo do absolútnej veľkosti. Ak predpokladáme infinitezimálne malé  $Q$ , t.j.  $Q \rightarrow dQ$ , tak rovnicu (7.51) môžeme prepísať na vzťah

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (7.52)$$

kde  $dS$  je infinitezimálne malá zmena entropie spôsobená prenosom infinitezimálne malého tepla  $dQ$ .

Z definície tepelnej kapacity  $C_x(T) \equiv (dQ/dT)_x$ , kde index  $x$  označuje fixované vonkajšie parametre (napr. objem), môžeme vyjadriť

$$dQ = C_x(T)dT. \quad (7.53)$$

a prepísať (7.52) do tvaru

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_x(T)}{T}dT. \quad (7.54)$$



Predpokladajme, že systému  $A$  sa postupne dodávajú inifinitezimálne malé množstvá tepla  $\vec{d}Q$ . Rovnovážny stav systému  $A$  je teplom  $\vec{d}Q$  narušený zanedbateľne, takže absolútna teplota  $T$  systému  $A$  je počas procesu dodávania tepla stále dobre definovaná. Za predpokladu, že vonkajšie parametre  $x$  systému  $A$  sú pri dodávaní tepla fixované, systém  $A$  postupne prechádza rovnovážnymi makrostavmi odlišujúcimi sa hodnotami stavových veličín  $T$  a  $S(T)$ . Označme absolútnu teplotu počiatočného makrostavu ako  $T_a$  a absolútnu teplotu konečného makrostavu ako  $T_b$ . Entropia prvého makrostavu bude  $S_a \equiv S(T_a)$  a entropia druhého makrostavu bude  $S_b \equiv S(T_b)$ . Rozdiel  $S_b - S_a$  môžeme vypočítať zintegrovaním vzťahu (7.54),

$$S_b - S_a = \int_{T_a}^{T_b} \frac{\vec{d}Q}{T} = \int_{T_a}^{T_b} \frac{C_x(T)}{T} dT, \quad (7.55)$$

ak predpokladáme, že systém prešiel zo stavu s teplotou  $T_a$  do stavu s teplotou  $T_b$  mnohými za sebou nasledujúcimi inifinitezimálnymi zmenami. Toto sa dá realizovať tak, že sa systém  $A$  privedie postupne do kontaktu so sústavou mnohých rezervoárov s inifinitezimálne odlišnými teplotami.

Na to, aby sme zo (7.55) vedeli určiť absolútnu hodnotu entropie  $S_b$ , potrebujeme poznať  $S_a$  v limite  $T_a \rightarrow 0$ . Pri nulovej teplote sa systém musí nachádzať v základnom stave s energiou  $E = E_0$ . Vidno to aj zo vzťahu (7.44), ktorý v limite  $E \rightarrow E_0$  dáva

$$\beta \rightarrow \infty \text{ resp. } \frac{1}{\beta} = k_B T \rightarrow 0. \quad (7.56)$$

Systém v základnom stave má len jeden dostupný mikrostav, prípadne relatívne malý počet dostupných mikrostavov. V prípade jedného dostupného mikrostavu máme  $\Omega(E_0) = 1$  a  $S_0 = k_B \ln \Omega(E_0) = 0$ . *Tvrdenie, že entropia systému má pri nulovej absolútnej teplote nulovú hodnotu, sa nazýva tretia veta termodynamická.* Keď to zhrnieme, tak

$$E \rightarrow E_0, T \rightarrow 0, \Omega \rightarrow 1, S \rightarrow 0. \quad (7.57)$$

Ak  $\Omega(E_0) > 1$ , entropia sa v limite  $T \rightarrow 0$  neblíži k nule ale k nejakej minimálnej hodnote  $S_0 = k_B \ln \Omega(E_0)$ . Táto hodnota je však stále zanedbateľne malá v porovnaní s entropiou pri nenulových teplotách. Pri nenulových teplotách je totiž  $\ln \Omega(E) \sim f$ , nakoľko  $\Omega(E) \propto (E - E_0)^f$ . Pokiaľ je hladina  $E_0$  degenerovaná, stupeň degenerácie je zvyčajne relatívne nízky. Dokonca aj v extrémnom prípade  $\Omega(E_0) \sim f$  by stále bolo  $\ln \Omega(E_0) \sim \ln f \ll f$ . Tretia veta termodynamická sa v takom prípade formuluje nasledovne: Keď sa teplota systému blíži k nule, entropia systému sa blíži ku konštante, ktorá nezávisí od vonkajších parametrov systému.

Vzťah (7.55) implikuje dôležitú vlastnosť tepelnej kapacity  $C_x$ . Všimnime si, že rozdiel  $S_b - S_a$  na ľavej strane vzťahu (7.55) musí byť nejaké konečné číslo, pretože počet dostupných stavov je vždy konečný. To znamená, že integrál na pravej strane vzťahu (7.55) nesmie divergovať, keď  $T_a \rightarrow 0$ . Teplota  $T$  sa však nachádza v menovateli podintegrálnej funkcie, takže ak integrál nemá divergovať, musí platiť, že

$$C_x(T) \rightarrow 0 \text{ pre } T \rightarrow 0. \quad (7.58)$$

Túto obecnú vlastnosť musí mať tepelná kapacita ľubovolnej látky. V nasledujúcej kapitole uvidíme, že tepelná kapacita pevných látok je naozaj pri nulovej teplote nulová vďaka tomu, že pohyb atómov látky je ovládaný zákonmi kvantovej mechaniky.

Keď do vzťahu (7.55) dosadíme tepelnú kapacitu ideálneho plynu pri konštantnom objeme,  $C_V = \frac{3}{2}Nk_B$ , dostaneme, že

$$S_b - S_a = \frac{3}{2}Nk_B \ln \frac{T_b}{T_a} . \quad (7.59)$$

Pre  $T_a \rightarrow 0$  pravá strana vzťahu (7.59) diverguje, takže vzťah  $C_V = \frac{3}{2}Nk_B$  očividne nemôže byť správny pri nízkych teplotách. Neskôr uvidíme, že pri nízkych teplotách je potrebné vziať do úvahy kvantovú nerozlíšiteľnosť častíc. Vtedy aj pre ideálny plyn dostaneme  $C_V(T) \rightarrow 0$  pre  $T \rightarrow 0$ .

## Kapitola 8

### Štatistická fyzika klasických častíc.

#### 8.1 Pojem stavu a počtu dostupných stavov pre klasický systém.

V predchádzajúcich kapitolách sme vysvetlili princípy štatistickej fyziky súboru častíc, ktorých pohyb sa riadi zákonmi kvantovej mechaniky. Historicky však princípy štatistickej fyziky boli formulované ešte pred vznikom kvantovej mechaniky pre klasické častice, teda pre častice riadené Newtonovými pohybovými zákonmi. Je teda namieste zmieniť sa aj o tom, ako sa štatistická fyzika formuluje pre klasické častice. Dôležitým výsledkom tejto formulácie bude kánonické rozdelenie pre klasické častice, ktoré má užitočné praktické aplikácie. Newtonove pohybové zákony sú len priblížením k presnej kvantovej teórii. Budeme sa preto zaoberať aj otázkou, kedy je také priblíženie oprávnené.

Začneme s tým, ako sa pre izolovaný systém klasických častíc definujú pojmy stav a počet dostupných stavov. Uvažujme najprv jednu časticu, ktorá sa môže pohybovať iba pozdĺž kartézskej osi  $x$ . Podľa klasickej mechaniky je stav takejto častice úplne zadaný, keď určíme jej polohu  $x$  a jej hybnosť  $p_x$ . Stav častice sa dá znázorniť geometricky ako bod  $\{x, p_x\}$  v dvojrozmernom priestore kartézskej sústavy osí  $x$  a  $p_x$ . Priestor definovaný kartézskymi osami  $x$  a  $p_x$  sa zvykne nazývať fázový priestor.

Premenné  $x$  a  $p_x$  sa v klasickej mechanike môžu meniť spojite. Počet možných stavov klasickej častice je preto nekonečný. Aby sa počet stavov stal konečný a spočítateľný, rozdelíme kartézsku os  $x$  na malé úseky dĺžky  $\delta x$  a kartézsku os  $p_x$  na malé úseky dĺžky  $\delta p_x$ . Vo fázovom priestore osí  $x$  a  $p_x$  tak vznikne dvojrozmerná sieť buniek - malých obdĺžnikov s plochou

$$\delta x \delta p_x = h_0, \quad (8.1)$$

kde  $h_0$  je nejaká malá konštanta (s rozmerom momentu hybnosti). Stav častice môžeme zadať špecifikovaním intervalu  $\langle x, x + \delta x \rangle$ , v ktorom sa nachádza súradnica častice, a intervalu  $\langle p_x, p_x + \delta p_x \rangle$ , v ktorom sa nachádza hybnosť častice. Inými slovami, stav častice je zadaný, keď povieme, v ktorej bunke dvojrozmerného fázového priestoru sa nachádza bod  $\{x, p_x\}$ .

Zovšeobecnenie na časticu s tromi stupňami voľnosti je zrejmé. Stav takejto častice reprezentuje bod so súradnicami  $\{x, y, z, p_x, p_y, p_z\}$  v šesťrozmernom priestore kartézskych osí  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ . Analogickým postupom ako v predchádzajúcom prípade rozdelíme tento šesťrozmerný priestor na sieť rovnako veľkých buniek s objemom

$$\delta x \delta y \delta z \delta p_x \delta p_y \delta p_z = h_0^3. \quad (8.2)$$

Stav častice bude zadaný, ak povieme, v ktorej z buniek tejto šesťrozmernej siete sa bod  $\{x, y, z, p_x, p_y, p_z\}$  nachádza.

Konečne, stav  $N$  takýchto častíc je bod so súradnicami

$$\{x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, p_{x_1}, p_{y_1}, p_{z_1} \dots p_{x_N}, p_{y_N}, p_{z_N}\}$$

v  $6N$ -rozmernom fázovom priestore kartézskych osí  $x_1, y_1, \dots, p_{y_N}, p_{z_N}$ . Opäť každú z osí rozdelíme na malé úseky, konkrétne os  $x_1$  na úseky dĺžky  $\delta x_1$ , os  $y_1$  na úseky dĺžky  $\delta y_1$ , atď. Náš  $6N$ -rozmerný fázový priestor sa tak rozdelí na  $6N$ -rozmernú sieť rovnako veľkých buniek s objemom

$$\delta x_1 \delta y_1 \delta z_1 \dots \delta x_N \delta y_N \delta z_N \delta p_{x_1} \delta p_{y_1} \delta p_{z_1} \dots \delta p_{x_N} \delta p_{y_N} \delta p_{z_N} = h_0^{3N}. \quad (8.3)$$

Stav  $N$  častíc bude zadany, keď povieme, v ktorej z buniek tejto siete sa bod

$$\{x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, p_{x_1}, p_{y_2}, p_{z_3} \dots p_{x_N}, p_{y_N}, p_{z_N}\}$$

nachádza. Každý z buniek môžeme priradiť index  $r$  a bunky môžeme očíslovať v nejakom vhodne zvolenom poradí  $r = 1, 2, 3, \dots$ . Našu diskuziu môžeme teraz zhrnúť nasledovne. *Stav systému v klasickej mechanike je zadany, ak povieme, v ktorej bunke  $r$  fázového priestoru sa súradnice a hybnosti častíc systému nachádzajú.*

Všimnime si analógiu medzi stavom systému v klasickej mechanike a kvantovej mechanike. Bunka  $r$  vo fázovom priestore polôh a hybností je analogická kvantovému stavu  $r$  v priestore kvantových čísel  $n_{x_1}, n_{y_1}, n_{z_1}, s_{z_1}, \dots, n_{x_N}, n_{y_N}, n_{z_N}, s_{z_N}$ . Energia systému v klasickej stave  $r$ ,

$$E_r = E(p_{x_1}, p_{y_1}, p_{z_1} \dots p_{x_N}, p_{y_N}, p_{z_N}, x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N), \quad (8.4)$$

je determinovaná hybnosťami a polohami častíc v stave  $r$ , zatiaľ čo energiu systému v kvantovom stave  $r$ ,

$$E_r = E(n_{x_1}, n_{y_1}, n_{z_1}, s_{z_1} \dots n_{x_N}, n_{y_N}, n_{z_N}, s_{z_N}), \quad (8.5)$$

determinujú kvantové čísla  $n_{x_1}, n_{y_1}, n_{z_1}, s_{z_1} \dots n_{x_N}, n_{y_N}, n_{z_N}, s_{z_N}$ .

Ktoré sú dostupné stavy klasickeho systému? Uvažujme napríklad izolovaný plyn  $N$  klasických častíc v krabici. Nech je systém v danom okamihu v určitom stave  $r$  s energiou  $E_r$  danou vzťahom (8.4). Častice sa v krabici pohybujú a v dôsledku vzájomných zrážok sa neustále menia aj ich hybnosti. To znamená, že bod

$$\{x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, p_{x_1}, p_{y_1}, p_{z_1} \dots p_{x_N}, p_{y_N}, p_{z_N}\}$$

prechádza vo fázovom priestore z jednej bunky do druhej a za veľmi dlhý čas zrejme prejde cez obrovské množstvo buniek. Dostupné sú mu však len tie bunky, v ktorých má energia

$$E(p_{x_1}, p_{y_1}, p_{z_1} \dots p_{x_N}, p_{y_N}, p_{z_N}, x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$$

rovnakú hodnotu, pretože energia izolovaného systému sa musí zachovávať. Počet dostupných buniek  $\Omega(E)$  môžeme v analógii s kvantovým opisom nazvať degeneráciou energetickej hladiny  $E(p_{x_1}, p_{y_1}, p_{z_1} \dots p_{x_N}, p_{y_N}, p_{z_N}, x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N)$ . Inými slovami, túto energetickú hladinu zdieľa  $\Omega(E)$  dostupných mikrostavov s rôznym  $r$ .

Teraz môžeme sformulovať základný postulát štatistickej fyziky pre klasický systém. *Izolovaný systém sa môže nachádzať s rovnakou pravdepodobnosťou v každom zo svojich dostupných mikrostavov (v každej z dostupných buniek vo fázovom priestore). Pravdepodobnosť nájsť takýto systém v určitom mikrostave  $r$  je teda  $1/\Omega(E)$ .*

## 8.2 Kánonické rozdelenie v klasickom priblížení

Z predchádzajúceho odseku je zrejmé, že keby sme chceli analyzovať tepelný kontakt medzi dvomi klasickými systémami, mohli by sme to urobiť presne tak isto, ako sme to už urobili pre dva kvantové systémy. Prišli by sme k tým istým definíciám entropie a absolútnej teploty, k tej istej podmienke tepelnej rovnováhy, atď., ako v kapitolách 5 a 6. Takže je zbytočné to všetko znovu opakovať. Zopakujme len, že keby sme analyzovali tepelný kontakt klasického systému s rezervoárom pri absolútnej teplote  $T \equiv (k\beta)^{-1}$ , znovu by sme našli, že pravdepodobnosť  $\mathcal{P}_r$  nájsť systém v určitom mikrostave  $r$  s energiou  $E_r$  je daná kánonickým rozdelením

$$\mathcal{P}_r \propto e^{-\beta E_r} . \quad (8.6)$$

V tomto prípade sa index  $r$  vzťahuje na určitú bunku vo fázovom priestore, ktorej prislúchajú určité hodnoty koordinát  $x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N, p_{x_1}, p_{y_1}, p_{z_1} \dots p_{x_N}, p_{y_N}, p_{z_N}$ . Podobne, označenie  $E_r$  sa vzťahuje na energiu

$$E_r = E(p_{x_1}, p_{y_1}, p_{z_1} \dots p_{x_N}, p_{y_N}, p_{z_N}, x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) , \quad (8.7)$$

pretože energia klasického systému je funkciou jeho súradníc a hybností.

Pokúsme sa vyjadriť pravdepodobnosť

$$\mathcal{P}(p_{x_1}, p_{y_1}, \dots, p_{z_N}, x_1, y_1, \dots, z_N) dp_{x_1} dp_{y_1} \dots dp_{z_N} dx_1 dy_1 \dots dz_N , \quad (8.8)$$

že systém v tepelnom kontakte s rezervoárom sa nachádza v stave, v ktorom má prvá častica polohové súradnice z intervalov  $\langle x_1, x_1 + dx_1 \rangle$ ,  $\langle y_1, y_1 + dy_1 \rangle$ ,  $\langle z_1, z_1 + dz_1 \rangle$  a hybnostné súradnice z intervalov  $\langle p_{x_1}, p_{x_1} + dp_{x_1} \rangle$ ,  $\langle p_{y_1}, p_{y_1} + dp_{y_1} \rangle$ ,  $\langle p_{z_1}, p_{z_1} + dp_{z_1} \rangle$ , a podobne druhá, tretia až  $N$ -tá častica.

Diferenciály  $dx_i, dy_i, dz_i, dp_{x_i}, dp_{y_i}, dp_{z_i}$  sú dostatočne malé v tom zmysle, že energia  $E_r$  sa zmení zanedbateľne, keď sa súradnica  $x_i$  zmení o hodnotu  $dx_i$ , súradnica  $y_i$  o hodnotu  $dy_i$ , atď. Zároveň sú ale dostatočne veľké v tom zmysle, že

$$dx_i \gg \delta x_i , dy_i \gg \delta y_i , dz_i \gg \delta z_i , dp_{x_i} \gg \delta p_{x_i} , dp_{y_i} \gg \delta p_{y_i} , dp_{z_i} \gg \delta p_{z_i}$$

pre všetky  $i = 1, 2, \dots, N$ . To znamená že diferenciálny objem fázového priestoru

$$dp_{x_1} dp_{y_1} \dots dp_{z_N} dx_1 dy_1 \dots dz_N$$

obsahuje mnoho buniek s objemom

$$\delta p_{x_1} \delta p_{y_1} \dots \delta p_{z_N} \delta x_1 \delta y_1 \dots \delta z_N = h_0^{3N} . \quad (8.9)$$

V každej z týchto buniek má energia  $E_r$  aj pravdepodobnosť (8.6) približne rovnakú hodnotu. Preto môžeme hľadanú pravdepodobnosť (8.8) vyjadriť tak, že vynásobíme pravdepodobnosť (8.6) nájdenia systému v danej bunke  $r$  číslom

$$dp_{x_1} dp_{y_1} \dots dp_{z_N} dx_1 dy_1 \dots dz_N / h_0^{3N} ,$$

teda počtom buniek v objeme  $dp_{x_1} dp_{y_1} \dots dp_{z_N} dx_1 dy_1 \dots dz_N$ . Dostaneme výsledok

$$\begin{aligned} & \mathcal{P}(p_{x_1}, p_{y_1}, \dots, p_{z_N}, x_1, y_1, \dots, z_N) dp_{x_1} dp_{y_1} \dots dp_{z_N} dx_1 dy_1 \dots dz_N \\ & = C e^{-\beta E(p_{x_1}, p_{y_1}, \dots, p_{z_N}, x_1, y_1, \dots, z_N)} dp_{x_1} dp_{y_1} \dots dp_{z_N} dx_1 dy_1 \dots dz_N , \end{aligned} \quad (8.10)$$

kde konštanta úmernosti  $C$  obsahuje aj konštantu  $h_0^{3N}$ . O niečo kratší zápis je

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \\ = C e^{-\beta E(\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N . \end{aligned} \quad (8.11)$$

Z normovacej podmienky

$$\int \mathcal{P}(\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = 1 \quad (8.12)$$

vyplýva, že

$$C^{-1} = \int e^{-\beta E(\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N . \quad (8.13)$$

Energiu  $E(\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$  systému klasických častíc môžeme vždy vyjadriť ako súčet kinetickej energie  $\varepsilon$  a potenciálnej energie  $U$ . Pre systémy elektricky neutrálnych častíc a pre systémy nabitých častíc, na ktoré nepôsobí vonkajšie magnetické pole, je kinetická energia  $\varepsilon$  iba funkciou hybností  $\vec{p}_1, \vec{p}_2 \dots \vec{p}_N$  a potenciálna energia  $U$  iba funkciou polôh  $\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N$ , kde tvar funkcie  $U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$  závisí od typu interakcie medzi časticami a od typu vonkajšieho silového poľa, v ktorom sa nachádzajú. Keď dosadíme súčet

$$E(\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = \varepsilon(\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N) + U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) \quad (8.14)$$

do (8.11), vidíme, že pravdepodobnosť  $\mathcal{P}(\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$  sa dá zapísať ako súčin pravdepodobnosti

$$\mathcal{P}(\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N) d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N = C_\varepsilon e^{-\beta \varepsilon(\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N)} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \quad (8.15)$$

a pravdepodobnosti

$$\mathcal{P}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = C_U e^{-\beta U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N , \quad (8.16)$$

kde  $C = C_\varepsilon C_U$ . Z normovacej podmienky dostávame

$$C_\varepsilon^{-1} = \int e^{-\beta \varepsilon(\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N)} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N , \quad C_U^{-1} = \int e^{-\beta U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N . \quad (8.17)$$

Ďalej, kinetická energia systému je súčtom jednočasticových kinetických energií, teda

$$\varepsilon(\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N) = \sum_{i=1}^N \varepsilon(\vec{p}_i) . \quad (8.18)$$

Z tohto dôvodu sa (8.15) faktorizuje na súčin jednočasticových pravdepodobností

$$\mathcal{P}(\vec{p}) d\vec{p} = \frac{e^{-\beta \varepsilon(\vec{p})} d\vec{p}}{\int e^{-\beta \varepsilon(\vec{p})} d\vec{p}} . \quad (8.19)$$

Kinetická energia klasickej bodovej častice s hmotnosťou  $m$  a hybnosťou  $\vec{p}$  je

$$\varepsilon(\vec{p}) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} . \quad (8.20)$$

Po dosadení do (8.19) dostaneme vzt'ah

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z &= \frac{e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z}{\int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z} = \\ &= (2\pi mk_B T)^{-3/2} e^{-\frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2mk_B T}} dp_x dp_y dp_z \end{aligned} \quad (8.21)$$

a odtiaľ po dosadení  $\vec{p} = m\vec{v}$  vzt'ah

$$\mathcal{P}(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \left( \frac{2\pi k_B T}{m} \right)^{-3/2} e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}} dv_x dv_y dv_z. \quad (8.22)$$

Posledné dva vzt'ahy sú Maxwelllove rozdelenie hybností a rýchlostí. Maxwelllove rozdelenie platí pre individuálnu časticu v ľubovoľnom systéme interagujúcich klasických častíc, pretože nezávisí od vzájomnej interakcie častíc vo vnútri systému a ani od vonkajšieho silového poľa, v ktorom sa systém nachádza. V prvej kapitole sme Maxwelllove rozdelenie podľa rýchlostí odvodili iným spôsobom pre ideálny klasický plyn. Teraz vidíme, že platí aj pre klasické systémy s ľubovoľnou potenciálnou energiou  $U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$ , teda aj pre kvapaliny a pevné látky, pokiaľ sa ich stavebné častice dajú považovať za klasické.

Vráťme sa ešte k pravdepodobnosti (8.16). Uvažujme na chvíľu ideálny plyn častíc vystavený pôsobeniu vonkajšieho silového poľa. Pretože častice vzájomne neinteragujú, potenciálna energia systému je súčtom potenciálnych energií jednotlivých častíc:

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N) = U(\vec{r}_1) + U(\vec{r}_2) + \dots + U(\vec{r}_N), \quad (8.23)$$

kde  $U(\vec{r})$  je potenciálna energia jednej častice vo vonkajšom silovom poli. Keď dosadíme (8.23) do (8.16), vidíme, že pravdepodobnosť (8.16) sa faktorizuje na súčin jednočasticových pravdepodobností

$$\mathcal{P}(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{e^{-\beta U(\vec{r})} d\vec{r}}{\int e^{-\beta U(\vec{r})} d\vec{r}}. \quad (8.24)$$

Predpokladajme, že častice sa nachádzajú v gravitačnom poli Zeme. Vtedy

$$U(\vec{r}) = mgz, \quad (8.25)$$

kde  $z$  je vzdialenosť častice od zemského povrchu. Zo (8.24) máme

$$\mathcal{P}(z) \propto e^{-\frac{mgz}{k_B T}}. \quad (8.26)$$

Keď poslednú rovnicu prenásobíme strednou koncentráciou  $N/V$ , dostaneme vzt'ah

$$n(z) \propto e^{-\frac{mgz}{k_B T}} \text{ resp. } n(z) = n(0)e^{-\frac{mgz}{k_B T}}, \quad (8.27)$$

kde  $n(z) \equiv N\mathcal{P}(z)/V$  je koncentrácia molekúl vo výške  $z$ . Formula (8.27) je známa barometrická formula, ktorá hovorí, ako je rozdelená hustota vzduchu v závislosti od výšky nad zemským povrchom.

Doposiaľ sme mlčky predpokladali, že hovoríme o systéme bodových častíc. Ak časticu nemôžeme považovať za bodovú, musíme okrem hybnosti  $\vec{p}$  jej postupného pohybu vziať

do úvahy aj moment hybnosti  $\vec{J}$  súvisiaci s jej vnútorným rotačným pohybom. V tomto prípade je kinetická energia častice daná vzťahom

$$\varepsilon(\vec{p}, \vec{J}) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \frac{1}{2} \left( \frac{J_x^2}{A_x} + \frac{J_y^2}{A_y} + \frac{J_z^2}{A_z} \right), \quad (8.28)$$

kde  $p_x$ ,  $p_y$  a  $p_z$  sú zložky hybnosti postupného pohybu ťažiska s hmotnosťou  $m$ ,  $A_x$ ,  $A_y$  a  $A_z$  sú hlavné momenty zotrvačnosti častice a  $J_x$ ,  $J_y$  a  $J_z$  sú zložky momentu hybnosti vzhľadom na hlavné osi. To znamená, že fázový priestor častice je definovaný nielen kartézskymi osami  $p_x, p_y, p_z, x, y, z$  ale aj tromi ďalšími kartézskymi osami  $J_x, J_y, J_z$ . Všetky úvahy, ktoré sme doposiaľ v tejto kapitole robili, sa dajú teda ľahko zobecniť pridaním osí  $J_x, J_y$  a  $J_z$ . Jednočasticová pravdepodobnosť (8.19) sa tým zobecní na vzťah

$$\mathcal{P}(\vec{p}, \vec{J}) d\vec{p} d\vec{J} = \frac{e^{-\beta\varepsilon(\vec{p}, \vec{J})} d\vec{p} d\vec{J}}{\int e^{-\beta\varepsilon(\vec{p}, \vec{J})} d\vec{p} d\vec{J}}, \quad (8.29)$$

ktorý sa po dosadení (8.20) faktorizuje na Maxwellove rozdelenie hybností (8.21) a na rozdelenie momentov hybnosti

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(J_x, J_y, J_z) dJ_x dJ_y dJ_z &= \frac{e^{-\beta\frac{1}{2}\left(\frac{J_x^2}{A_x} + \frac{J_y^2}{A_y} + \frac{J_z^2}{A_z}\right)} dJ_x dJ_y dJ_z}{\int e^{-\beta\frac{1}{2}\left(\frac{J_x^2}{A_x} + \frac{J_y^2}{A_y} + \frac{J_z^2}{A_z}\right)} dJ_x dJ_y dJ_z} = \\ &= (2\pi k_B T)^{-3/2} (A_x A_y A_z)^{-1/2} e^{-\frac{1}{2k_B T}\left(\frac{J_x^2}{A_x} + \frac{J_y^2}{A_y} + \frac{J_z^2}{A_z}\right)} dJ_x dJ_y dJ_z. \end{aligned} \quad (8.30)$$

### 8.3 Ekvipartičný zákon a merné teplá látok.

Uvažujme klasický ideálny plyn častíc s hmotnosťou  $m$  a s hlavnými momentami zotrvačnosti  $A_x$ ,  $A_y$  a  $A_z$ . Celková energia častice je súčtom kinetickej energie jej postupného pohybu a kinetickej energie rotačného pohybu,

$$\varepsilon(\vec{p}, \vec{J}) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \frac{1}{2} \left( \frac{J_x^2}{A_x} + \frac{J_y^2}{A_y} + \frac{J_z^2}{A_z} \right). \quad (8.31)$$

Strednú energiu častice môžeme vyjadriť pomocou (8.29), (8.21) a (8.30) v tvare

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= \frac{\int d\vec{p} \int d\vec{J} \varepsilon(\vec{p}, \vec{J}) e^{-\frac{\varepsilon(\vec{p}, \vec{J})}{k_B T}}}{\int d\vec{p} \int d\vec{J} e^{-\frac{\varepsilon(\vec{p}, \vec{J})}{k_B T}}} = \\ &= (2\pi m k_B T)^{-3/2} (2\pi k_B T)^{-3/2} (A_x A_y A_z)^{-1/2} \int d\vec{p} \int d\vec{J} \varepsilon(\vec{p}, \vec{J}) e^{-\frac{\varepsilon(\vec{p}, \vec{J})}{k_B T}}. \end{aligned} \quad (8.32)$$

Keď teraz dosadíme do pravej strany (8.32) vyjadrenie (8.31), vidíme, že pravá strana (8.32) sa rozloží na súčet šiestich integrálov. Prvý je

$$(2\pi m k_B T)^{-3/2} (2\pi k_B T)^{-3/2} (A_x A_y A_z)^{-1/2} \int d\vec{p} \int d\vec{J} \frac{p_x^2}{2m} e^{-\frac{\varepsilon(\vec{p}, \vec{J})}{k_B T}} = \frac{1}{2} k_B T, \quad (8.33)$$



druhý je

$$(2\pi mk_B T)^{-3/2} (2\pi k_B T)^{-3/2} (A_x A_y A_z)^{-1/2} \int d\vec{p} \int d\vec{J} \frac{p_y^2}{2m} e^{-\frac{\varepsilon(\vec{p}, \vec{J})}{k_B T}} = \frac{1}{2} k_B T, \quad (8.34)$$

atď, šiesty je

$$(2\pi mk_B T)^{-3/2} (2\pi k_B T)^{-3/2} (A_x A_y A_z)^{-1/2} \int d\vec{p} \int d\vec{J} \frac{J_z^2}{2A_z} e^{-\frac{\varepsilon(\vec{p}, \vec{J})}{k_B T}} = \frac{1}{2} k_B T. \quad (8.35)$$

Každý z týchto integrálov má hodnotu  $\frac{1}{2} k_B T$ , čo si čitateľ ľahko preverí sám. Strednú energiu častice v ideálnom plyne môžeme teda zapísať v tvare

$$\bar{\varepsilon} = f \cdot \frac{1}{2} k_B T, \quad (8.36)$$

kde  $f$  je počet stupňov voľnosti častice. V prípade bodovej častice je  $f = 3$  a za takú môžeme v dobrom priblížení považovať jednoatómárnu molekulu. Dvojomárná molekula tvaru činky má nulový moment zotrvačnosti vzhľadom na os (napr. os  $z$ ) totožnú so spojnicou oboch atómov. Môže však rotovať okolo dvoch ďalších osí  $x$  a  $y$ , preto má  $f = 5$ . Troj a viacatómárne molekuly majú  $f = 6$ .

Výsledok (8.36) je matematickým vyjadrením tzv. ekvipartičného zákona, ktorý znie: Každý nezávislý člen vo vyjadrení energie  $\varepsilon(\vec{p}, \vec{J})$ , ktorý je úmerný štvorcu zovšeobecnenej súradnice [ide o súradnice  $p_x, p_y, \dots, J_z$  vo vzťahu (8.31)], prispieva k strednej energii častice rovnakým príspevkom  $\frac{1}{2} k_B T$ . Zdôraznime, že ekvipartičný zákon platí iba pre súbor klasických častíc.

Strednú energiu jedného mólu ideálneho plynu rovnakých molekúl udáva formula

$$E = N_a f \frac{1}{2} k_B T, \quad (8.37)$$

kde  $N_a$  je Avogadrovo číslo. Molárne teplo  $c_V$  ideálneho plynu pri konštantnom objeme je

$$c_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{2} f N_a k_B. \quad (8.38)$$

Uvažujme teraz kryštalickú pevnú látku. Atómy v kryštalickej látke sú umiestnené v uzloch kryštalickej mriežky a ich tepelný pohyb je kmitavý pohyb okolo rovnovážnych polôh. V prvom priblížení môžeme teda každý atóm považovať za trojrozmerný harmonický oscilátor, ktorého pohyb je nezávislý od ostatných oscilátorov. Energia jedného takého oscilátora je podľa klasickej mechaniky daná vzťahom

$$\varepsilon(\vec{p}, \vec{r}) = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2} m \omega^2 (x^2 + y^2 + z^2), \quad (8.39)$$

kde  $m$  je hmotnosť atómu,  $\omega$  je frekvencia kmitov a  $\vec{r} \equiv (x, y, z)$  je vektor výchylky z rovnovážnej polohy. Keď ustredíme (8.39) cez kánonické rozdelenie, dostaneme vyjadrenie pre strednú energiu,

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int d\vec{p} \int d\vec{r} \varepsilon(\vec{p}, \vec{r}) e^{-\frac{\varepsilon(\vec{p}, \vec{r})}{k_B T}}}{\int d\vec{p} \int d\vec{r} e^{-\frac{\varepsilon(\vec{p}, \vec{r})}{k_B T}}}. \quad (8.40)$$

Menovateľ v (8.40) má hodnotu  $(2\pi mk_B T)^{3/2} (2\pi k_B T / m\omega^2)^{3/2}$ , čo sa dá ľahko overiť dosadením vzťahu (8.39) a vypočítaním integrálov typu  $\int_{-\infty}^{\infty} dp_x \exp[-p_x^2 / 2mk_B T]$  resp.  $\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp[-m\omega^2 x^2 / 2k_B T]$ . Môžeme teda (8.40) prepísať do tvaru

$$\bar{\varepsilon} = (2\pi mk_B T)^{-3/2} \left( \frac{2\pi k_B T}{m\omega^2} \right)^{-3/2} \int d\vec{p} \int d\vec{r} \varepsilon(\vec{p}, \vec{r}) e^{-\varepsilon(\vec{p}, \vec{r}) / k_B T}. \quad (8.41)$$

Pravá strana (8.41) sa po dosadení (8.40) rozloží na súčet šiestich integrálov. Prvý je

$$(2\pi mk_B T)^{-3/2} \left( \frac{2\pi k_B T}{m\omega^2} \right)^{-3/2} \int d\vec{p} \int d\vec{r} \frac{p_x^2}{2m} e^{-\varepsilon(\vec{p}, \vec{r}) / k_B T} = \frac{1}{2} k_B T, \quad (8.42)$$

druhý je

$$(2\pi mk_B T)^{-3/2} \left( \frac{2\pi k_B T}{m\omega^2} \right)^{-3/2} \int d\vec{p} \int d\vec{r} \frac{p_y^2}{2m} e^{-\varepsilon(\vec{p}, \vec{r}) / k_B T} = \frac{1}{2} k_B T, \quad (8.43)$$

atď, šiesty je

$$(2\pi mk_B T)^{-3/2} \left( \frac{2\pi k_B T}{m\omega^2} \right)^{-3/2} \int d\vec{p} \int d\vec{r} \frac{1}{2} m\omega^2 z^2 e^{-\varepsilon(\vec{p}, \vec{r}) / k_B T} = \frac{1}{2} k_B T. \quad (8.44)$$

Každý z týchto integrálov má hodnotu  $\frac{1}{2} k_B T$ , čo si čitateľ ľahko overí výpočtom. Opäť sa teda stretávame s ekvipartičným zákonom: Každý nezávislý člen v celkovej energii (8.39) prispieva k strednej energii klasickej častice rovnakým príspevkom  $\frac{1}{2} k_B T$ , pretože je úmerný štvorcu zovšeobecnenej súradnice.

Stredná energia jedného atómu v kryštalickej látke je teda

$$\bar{\varepsilon} = 6 \cdot \frac{1}{2} k_B T = 3 k_B T \quad (8.45)$$

a stredná energia kryštálu zloženého z  $N_a$  atómov je

$$E = 3 N_a k_B T. \quad (8.46)$$

Konečne, merné teplo takého kryštálu je

$$c_V = \left( \frac{dE}{dT} \right)_V = 3 N_a k_B. \quad (8.47)$$

Vzťah (8.47) je tzv. Dulong-Petitov zákon. Pôvodne bol najprv objavený experimentálne.

## 8.4 Vplyv kvantovania energie na merné teploty látok.

V predchádzajúcom odseku sme vypočítali molárne merné teplo  $c_V$  ideálneho plynu rozlíšiteľných klasickejších častíc. Pre ideálny plyn rozlíšiteľných jednoatomárnych molekúl podľa vzorca (8.38) platí, že

$$c_V = \frac{3}{2} N_a k_B. \quad (8.48)$$

Rovnaký výsledok sme už raz dostali na základe výpočtu, v ktorom sme individuálnu molekulu vyšetrovali ako kvantovomechanickú časticu v krabici. V ideálnom plyne rozlíšiteľných bodových častíc teda kvantovanie kinetickej energie častice nemá vplyv na výsledné merné teplo. Vzťah (8.48) je potvrdený experimentálne pre inertné plyny (He, Ne, Ar, ...) ako aj pre celý rad iných plynov, zložených z jednoatomárnych molekúl. Neskôr uvidíme, že vzťah (8.48) neplatí pre ideálny plyn s tak vysokou koncentráciou častíc, pri ktorej sa prejavuje ich kvantovomechanická nerozlišiteľnosť.

Venujme sa teraz ideálnemu plynu, zloženému z dvojatómových molekúl. Podľa vzorca (8.38) je merné teplo takého plynu dané vzťahom

$$c_V = \frac{5}{2} N_a k_B, \quad (8.49)$$

pretože dvojatómarna molekula má okrem troch stupňov voľnosti pre postupný pohyb aj dva stupne voľnosti pre rotačný pohyb. Experimenty s ideálnymi plynmi dvojatómových molekúl (napr.  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , ...) naozaj ukazujú, že ich merné teploty sa chovajú podľa vzťahu (8.49), avšak len vtedy, keď je teplota plynu väčšia ako určitá teplota  $T_{rot}$ . Ak je teplota plynu menšia ako  $T_{rot}$ , jeho merné teplo sa chová podľa vzťahu (8.48), to znamená tak, akoby sa plyn skladal z jednoatomárnych molekúl. Inými slovami, ak je teplota plynu menšia ako  $T_{rot}$ , dvojatómarne molekuly z nejakého dôvodu stratia dva rotačné stupne voľnosti a zostanú len tri stupne voľnosti pre postupný pohyb. Toto záhadné správanie vysvetlil až vznik kvantovej mechaniky, a to nasledovným spôsobom.

Uvažujme molekulu, zloženú z dvoch rovnakých atómov. Pre jednoduchosť budeme zanedbávať možnosť kmitavého pohybu obidvoch atómov oproti sebe. Molekula má teda tvar tuhej činky, na ktorej koncoch sú atómy. Ak obidva atómy považujeme za hmotné body, zanedbávame aj rotačný pohyb molekuly vzhľadom na os (napr. os  $z$ ) totožnú so spojnicou obidvoch atómov, nakoľko moment zotrvačnosti vzhľadom na spojnicu dvoch hmotných bodov je očividne nulový. Činka však môže rotovať okolo dvoch ďalších hlavných osí  $x$  a  $y$ . Momenty zotrvačnosti činky vzhľadom na tieto osi,  $A_x$  a  $A_y$ , sú dané známym vzťahom

$$A_x = A_y = 2 M r^2 \equiv A \quad (8.50)$$

kde  $M$  je hmotnosť jedného atómu a vzdialenosť medzi atómami (dĺžka činky) je  $2r$ . Rotačná kinetická energia činky je teda

$$\varepsilon_{rot} = \frac{J_x^2}{2A_x} + \frac{J_y^2}{2A_y} = \frac{J^2}{2A}, \quad (8.51)$$

kde  $J_x$  a  $J_y$  sú zložky momentu hybnosti  $\vec{J}$  vzhľadom na rotačné osi  $x$  a  $y$  a  $J^2 = J_x^2 + J_y^2$  je štvorec momentu hybnosti. V predchádzajúcom odseku sme v súlade s klasickou mechanikou považovali  $J_x$  a  $J_y$  za spojité sa meniace veličiny. Podľa kvantovej mechaniky však štvorec momentu hybnosti môže nadobúdať len diskkrétne hodnoty dané vzťahom

$$J^2 = \hbar^2 j(j+1), \quad j = 0, 1, 2, \dots, \quad (8.52)$$

takže aj rotačná kinetická energia môže nadobúdať len diskkrétne hodnoty

$$\varepsilon_{rot} = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2A}, \quad j = 0, 1, 2, \dots, \quad (8.53)$$

Každá diskrétna hodnota  $\varepsilon_{rot}(j)$  je pritom  $2j + 1$  násobne degenerovaná, pretože kvantový stav rotačného pohybu charakterizuje okrem kvantového čísla  $j$  aj magnetické kvantové číslo  $m_j$ , ktoré pre dané  $j$  môže nadobúdať hodnoty  $m_j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm j$ .

Energia molekuly v stave určenom päťcou kvantových čísiel  $\{n_x, n_y, n_z, j, m_j\}$  je

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z, j, m_j) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2A}, \quad (8.54)$$

kde prvý člen je kinetická energia ťažiska s hmotnosťou  $m = 2M$  a druhý člen je kinetická energia rotačného pohybu. Strednú energiu molekuly vypočítame zo vzťahu

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z}, \quad (8.55)$$

kde

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m_j=-j}^{+j} e^{-\beta \varepsilon(n_x, n_y, n_z, j, m_j)} \quad (8.56)$$

je partičná suma molekuly. Po dosadení vzťahu (8.54) dostaneme, že

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_x \mathcal{Z}_y \mathcal{Z}_z \mathcal{Z}_{rot}, \quad (8.57)$$

kde

$$\mathcal{Z}_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2 n_x^2}{2mL_x^2}}, \quad \mathcal{Z}_y = \sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2 n_y^2}{2mL_y^2}}, \quad \mathcal{Z}_z = \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{\hbar^2 \pi^2 n_z^2}{2mL_z^2}}, \quad (8.58)$$

a

$$\mathcal{Z}_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m_j=-j}^{+j} e^{-\beta \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2A}} \quad (8.59)$$

Partičné sumy  $\mathcal{Z}_x$ ,  $\mathcal{Z}_y$  a  $\mathcal{Z}_z$  už boli vypočítané v šiestej kapitole, kde sme našli, že

$$\mathcal{Z}_x = \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2 \pi \beta}} L_x, \quad \mathcal{Z}_y = \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2 \pi \beta}} L_y, \quad \mathcal{Z}_z = \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2 \pi \beta}} L_z. \quad (8.60)$$

Partičnú sumu (8.59) môžeme hneď upraviť na tvar

$$\mathcal{Z}_{rot} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2A}}, \quad (8.61)$$

pretože energia  $\hbar^2 j(j+1)/2A$  nezávisí od  $m_j$  v dôsledku čoho sa suma  $\sum_{m_j=-j}^{+j}$  redukuje na faktor  $2j+1$ .

Sumu (8.61) najprv vypočítame v limite

$$\beta^{-1} \gg \hbar^2/2A \equiv k_B T_{rot}, \quad (8.62)$$

kde vzťahom  $k_B T_{rot} \equiv \hbar^2/2A$  definujeme charakteristickú teplotu  $T_{rot}$ . V tejto limite

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{rot} &= \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2A}} \simeq \int_0^{\infty} dj (2j+1) e^{-\beta \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2A}} \\ &= \int_0^{\infty} dx e^{-\beta \frac{\hbar^2}{2A} x} = 2A/\hbar^2 \beta, \end{aligned} \quad (8.63)$$

kde sme prešli k integrovaniu cez spojité premennú  $j$  a použili substitúciu  $j(j+1) = x$ . Prechod k spojitým premennej  $j$  je dobrým priblížením, ak  $\beta\hbar^2 j(j+1)/2A \ll 1$ , pretože vtedy sa funkcia  $e^{-\beta\frac{\hbar^2 j(j+1)}{2A}}$  pre dve susedné hodnoty  $j$  líši len zanedbateľne a dá sa považovať za spojité. Samozrejme, nerovnosť  $\beta\hbar^2 j(j+1)/2A \ll 1$  nebude splnená pre veľmi veľké hodnoty  $j$ . Integrovaním až do  $j = \infty$  sa však veľa nepokazí, pretože funkcia  $e^{-\beta\frac{\hbar^2 j(j+1)}{2A}}$  sa pre veľké  $j$  rýchlo blíži k nule.

Dosadíme do (8.55) výsledok (8.63) spolu so vzťahmi (8.60). Po jednoduchých výpočtoch nám vyjde pre strednú energiu klasický výsledok

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln(\mathcal{Z}_x \mathcal{Z}_y \mathcal{Z}_z) - \frac{\partial}{\partial\beta} \ln \mathcal{Z}_{rot} = \frac{3}{2}k_B T + k_B T = \frac{5}{2}k_B T, \quad (8.64)$$

pretože  $-\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \mathcal{Z}_{rot}$  dáva pre  $\mathcal{Z}_{rot} = A/\hbar^2\beta$  príspevok  $k_B T$ , zhodný s ekvipartičným zákonom.

Suma (8.61) sa dá vypočítať aj v opačnej limite

$$\beta^{-1} \ll k_B T_{rot}. \quad (8.65)$$

Vtedy stačí vziať len prvé dva členy sumy a ostatné členy zanedbať. Dostaneme

$$\mathcal{Z} \simeq 1 + 3e^{-\beta\hbar^2/A^2} = 1 + 3e^{-T_{rot}/T}. \quad (8.66)$$

Keď tento výsledok dosadíme do (8.55) spolu so vzťahmi (8.60), vyjde nám stredná energia

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln(\mathcal{Z}_x \mathcal{Z}_y \mathcal{Z}_z) - \frac{\partial}{\partial\beta} \ln \mathcal{Z}_{rot} = \frac{3}{2}k_B T + \frac{\hbar^2}{A} \frac{1}{3e^{-T_{rot}/T}}, \quad (8.67)$$

kde druhý člen na pravej strane je príspevok od rotačného pohybu. Tento príspevok je zanedbateľný pre  $T \ll T_{rot} \equiv \hbar^2/A^2 k_B$  a začína byť významný práve pre  $T \simeq T_{rot}$ .

Pre merné teplo plynu dostaneme zo vzťahu  $c_V = N_a d\bar{\varepsilon}/dT$  vyjadrenia

$$c_V = \frac{5}{2}N_a k_B \text{ pre } T \gg T_{rot} \quad (8.68)$$

a

$$c_V = \frac{3}{2}N_a k_B + N_a \frac{3(T_{rot}/T^2)}{(3e^{T_{rot}/T} + 1)^2} e^{T_{rot}/T} \text{ pre } T \ll T_{rot}. \quad (8.69)$$

Druhý člen na pravej strane (8.69) je však pre  $T \ll T_{rot}$  zanedbateľne malý v porovnaní s teplotne nezávislým členom  $3N_a k_B/2$ , takže pre  $T \ll T_{rot}$  máme  $c_V = \frac{3}{2}N_a k_B$ , čo je v zhode s experimentom Jednoducho, keď je typická tepelná energia menšia ako kvantum rotačnej energie  $\hbar^2/A^2$ , rotačný pohyb molekúl zanikne.

Vráťme sa ešte k mernému teplu kryštalickej pevnej látky. V predchádzajúcom odseku sme každý atóm pevnej látky považovali za klasický harmonický oscilátor, kmitajúci okolo rovnovážnej polohy v kryštalickej mriežke. Teraz budeme každý atóm považovať za kvantový harmonický oscilátor. Energia kvantového harmonického oscilátora s tromi stupňami voľnosti je

$$\varepsilon = \hbar\omega \left( n_x + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega \left( n_y + \frac{1}{2} \right) + \hbar\omega \left( n_z + \frac{1}{2} \right) \quad (8.70)$$

kde  $n_{x,y,z} = 0, 1, 2, \dots$ . Partičná suma takéhoto oscilátora je

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_x \mathcal{Z}_y \mathcal{Z}_z, \quad (8.71)$$

kde

$$\mathcal{Z}_x = \sum_{n_x=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n_x + 1/2)} \quad (8.72)$$

a podobne  $\mathcal{Z}_y$  a  $\mathcal{Z}_z$ . Upravíme  $\mathcal{Z}_x$  na tvar

$$\mathcal{Z}_x = e^{-\beta \frac{\hbar \omega}{2}} \sum_{n_x=0}^{\infty} \left( e^{-\beta \hbar \omega} \right)^{n_x} = e^{-\beta \frac{\hbar \omega}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad (8.73)$$

a rovnako aj  $\mathcal{Z}_y$  a  $\mathcal{Z}_z$ . Stredná energia oscilátora je

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z}_x - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z}_y - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z}_z = -3 \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z}_x \\ &= -3 \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( e^{-\beta \frac{\hbar \omega}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right) = 3 \hbar \omega \left( \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} + \frac{1}{2} \right), \end{aligned} \quad (8.74)$$

takže pre merné teplo kryštálu zloženého z  $N_a$  takýchto oscilátorov dostaneme výsledok

$$\begin{aligned} c_v &= N_a \frac{d\bar{\varepsilon}}{dT} = 3N_a \frac{d}{dT} \left\{ \hbar \omega \left( \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \right\} = \\ &= 3N_a k_B \frac{(\hbar \omega / k_B T)^2}{\left( e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}}. \end{aligned} \quad (8.75)$$

V limite  $k_B T \gg \hbar \omega$  môžeme urobiť rozvoj  $e^{\hbar \omega / k_B T} \simeq 1 + \hbar \omega / k_B T$  a vzt'ah (8.75) sa zjednoduší na

$$c_V \simeq 3 N_a k_B (1 + \hbar \omega / k_B T) \simeq 3 N_a k_B, \quad (8.76)$$

čo je Dulong-Petitov zákon, ktorý sme v predchádzajúcom odseku odvodili pre klasické oscilátory. V modeli kvantových oscilátorov teda Dulong-Petitov zákon platí v limite vysokých teplôt.

V opačnej limite  $k_B T \ll \hbar \omega$  je  $e^{\hbar \omega / k_B T} \gg 1$ . Vtedy zo (8.75) dostaneme výsledok

$$c_V \simeq 3 N_a k_B \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{\hbar \omega}{k_B T}}. \quad (8.77)$$

a odtiaľ

$$c_V \rightarrow 0 \text{ pre } T \rightarrow 0. \quad (8.78)$$

Posledný vzt'ah súhlasí s predpoveďou, ktorú sme v odseku 7.3 získali na základe obecných argumentov. Vzt'ah (8.75) aj s limitami (8.76) a (8.78) odvodil Einstein v roku 1907. Experiment potvrdzuje, že pri dostatočne vysokých teplotách sa podľa Dulong-Petitovho zákona chovajú všetky pevné látky (samozrejme s výnimkou tých ktoré sa pred dosiahnutím takých teplôt roztavia). Experiment tiež potvrdzuje, že  $c_V \rightarrow 0$  pre  $T \rightarrow 0$ . Samotný vzt'ah (8.77) však nie je úplne správny, lebo jeho odvodenie predpokladá, že kvantové oscilátory v kryštáli kmitajú nezávisle jeden na druhom, čo v skutočnosti nie je pravda. Teóriu v tomto ohľade vylepšil Debye, ale s tým sa tu zaoberať nebudeme.

## Kapitola 9

### Tepelný a difúzny kontakt medzi systémami

#### 9.1 Podmienky tepelnej a difúznej rovnováhy. Chemický potenciál.

Uvažujme systém 1 a systém 2. Systém 1 nech sa skladá z  $N_1$  častíc, ktoré sú uzavreté v objeme  $V_1$  a ich celková energia je  $E_1$ . Podobne, systém 2 nech sa skladá z  $N_2$  častíc, ktoré sú uzavreté v objeme  $V_2$  a ich celková energia je  $E_2$ . Predpokladáme, že objemy  $V_1$  aj  $V_2$  sú konštantné (jeden systém nemôže meniť svoj objem na úkor druhého systému). Predpokladáme tiež, že celkový systém 1 + 2 je izolovaný od okolia. Preto

$$E = E_1 + E_2 = \text{const} \quad (9.1)$$

a

$$N = N_1 + N_2 = \text{const} , \quad (9.2)$$

kde  $E$  a  $N$  je energia a počet častíc v systéme 1 + 2.

Nech medzi systémami 1 a 2 existuje výmena energie (tepelný kontakt) aj výmena častíc (difúzny kontakt). Vtedy môžeme počet dostupných stavov  $\Omega(E, N)$  celého systému 1 + 2 vyjadriť ako

$$\Omega(E, N) = \sum_{E_1} \sum_{N_1} \Omega_1(E_1, N_1) \Omega_2(E - E_1, N - N_1) , \quad (9.3)$$

kde  $\Omega_1(E_1, N_1)$  je počet dostupných stavov systému 1 pri energii  $E_1$  a počte častíc  $N_1$  a  $\Omega_2(E_2, N_2)$  je počet dostupných stavov systému 2 pri energii  $E_2 = E - E_1$  a počte častíc  $N_2 = N - N_1$ . V dôsledku výmeny energie a častíc sa vo vzťahu (9.3) sumuje cez všetky možné  $E_1 \leq E$  a  $N_1 \leq N$ .

Hľadáme, pre ktoré  $E_1$  a  $N_1$  má maximum súčin  $\Omega_1(E_1, N_1)\Omega_2(E - E_1, N - N_1)$ . Podmienkou extrémum je nulový diferenciál,  $d(\Omega_1\Omega_2) = 0$ . Odtiaľ dostaneme rovnicu

$$\left(\frac{\partial\Omega_1}{\partial E_1}\right)_{N_1} \Omega_2 dE_1 + \left(\frac{\partial\Omega_1}{\partial N_1}\right)_{E_1} \Omega_2 dN_1 + \Omega_1 \left(\frac{\partial\Omega_2}{\partial E_2}\right)_{N_2} dE_2 + \Omega_1 \left(\frac{\partial\Omega_2}{\partial N_2}\right)_{E_2} dN_2 = 0 , \quad (9.4)$$

kde

$$dE_1 = -dE_2 , \quad dN_1 = -dN_2 . \quad (9.5)$$

Rovnice (9.5) vyplývajú z rovníc  $d(E_1 + E_2) = 0$  a  $d(N_1 + N_2) = 0$ , ktoré dostávame diferencovaním (9.1) a (9.2). Dosadením (9.5) do (9.4) dostaneme rovnicu

$$\left[ \left( \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \right)_{N_1} \Omega_2 - \Omega_1 \left( \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right)_{N_2} \right] dE_1 + \left[ \left( \frac{\partial \Omega_1}{\partial N_1} \right)_{E_1} \Omega_2 - \Omega_1 \left( \frac{\partial \Omega_2}{\partial N_2} \right)_{E_2} \right] dN_1 = 0. \quad (9.6)$$

Keď ju vydelíme súčinom  $\Omega_1 \Omega_2$ , dostaneme

$$\left[ \frac{1}{\Omega_1} \left( \frac{\partial \Omega_1}{\partial E_1} \right)_{N_1} - \frac{1}{\Omega_2} \left( \frac{\partial \Omega_2}{\partial E_2} \right)_{N_2} \right] dE_1 + \left[ \frac{1}{\Omega_1} \left( \frac{\partial \Omega_1}{\partial N_1} \right)_{E_1} - \frac{1}{\Omega_2} \left( \frac{\partial \Omega_2}{\partial N_2} \right)_{E_2} \right] dN_1 = 0,$$

čo sa dá prepísať ako

$$\left[ \left( \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} \right)_{N_1} - \left( \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2} \right)_{N_2} \right] dE_1 + \left[ \left( \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial N_1} \right)_{E_1} - \left( \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N_2} \right)_{E_2} \right] dN_1 = 0. \quad (9.7)$$

Pretože hodnoty  $dE_1$  a  $dN_1$  sa môžu meniť vzájomne nezávisle, rovnica (9.7) platí len ak sú súčasne rovné nule obidva výrazy v hranatých zátvorkách.

Odtiaľ dostávame

$$\left( \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial E_1} \right)_{N_1} = \left( \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E_2} \right)_{N_2}, \quad (9.8)$$

$$\left( \frac{\partial \ln \Omega_1}{\partial N_1} \right)_{E_1} = \left( \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N_2} \right)_{E_2}. \quad (9.9)$$

resp.

$$\left( \frac{\partial S_1(E_1, N_1)}{\partial E_1} \right)_{N_1} = \left( \frac{\partial S_2(E_2, N_2)}{\partial E_2} \right)_{N_2}, \quad (9.10)$$

$$\left( \frac{\partial S_1(E_1, N_1)}{\partial N_1} \right)_{E_1} = \left( \frac{\partial S_2(E_2, N_2)}{\partial N_2} \right)_{E_2}, \quad (9.11)$$

kde  $S_1(E_1, N_1) = k_B \ln \Omega_1(E_1, N_1)$  a  $S_2(E_2, N_2) = k_B \ln \Omega_2(E_2, N_2)$  sú entropie systémov 1 a 2. Rovnice (9.8) a (9.9) určujú energiu  $\tilde{E}_1$  a počet častíc  $\tilde{N}_1$ , pri ktorých nadobúda maximum súčin  $\Omega_1(E_1, N_1)\Omega_2(E - E_1, N - N_1)$ . V kapitole 5 sme ukázali, že fluktuácie hodnoty  $E_1$  okolo  $\tilde{E}_1$  sú extrémne malé. Podobným spôsobom by sa dalo dokázať, že sú extrémne malé aj fluktuácie  $N_1$  okolo  $\tilde{N}_1$ . To znamená, že keď je  $E_1 = \tilde{E}_1$  a  $N_1 = \tilde{N}_1$ , systémy 1 a 2 sú v tepelnej a difúznej rovnováhe, nevymieňajú si teplo ani častice s výnimkou extrémne malých fluktuácií. Rovnice (9.10) a (9.11) sú teda podmienky tepelnej a difúznej rovnováhy.

V kapitole 5 sme definovali absolútnu teplotu  $T$  vzťahom

$$\frac{1}{T} \equiv \left( \frac{\partial S(E, N)}{\partial E} \right)_N, \quad (9.12)$$

ktorý umožňuje zapísať podmienku tepelnej rovnováhy (9.10) v tvare

$$T_1 = T_2. \quad (9.13)$$



Teraz ešte zadefinujeme chemický potenciál  $\mu$  vzť ahom

$$-\frac{\mu}{T} \equiv \left( \frac{\partial S(E, N)}{\partial N} \right)_E . \quad (9.14)$$

Pomocou (9.14) môžeme podmienku difúznej rovnováhy (9.11) zapísať v tvare

$$\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2} , \quad (9.15)$$

resp. v tvare

$$\mu_1 = \mu_2 , \quad (9.16)$$

ak vezmeme do úvahy aj tepelnú rovnováhu [rovnica (9.13)]. Systémy 1 a 2 sú teda v difúznej a tepelnej rovnováhe vtedy, keď majú rovnaké chemické potenciály a rovnaké absolútne teploty.

Ukážeme, že vďaka definícii (9.14) tečú častice zo systému s väčším chemickým potenciálom do systému s menším chemickým potenciálom. Predpokladajme  $\mu_1 > \mu_2$  a  $T_1 = T_2 = T$ . Keďže  $\mu_1 \neq \mu_2$ , medzi systémami 1 a 2 prebieha difúzia častíc. Keďže systémy nie sú v rovnováhe, zovšeobecnená entropia  $S = S_1 + S_2$  musí narastať ( $dS > 0$ ). To znamená, že

$$\left( \frac{\partial S_1}{\partial N_1} \right)_{E_1} dN_1 + \left( \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right)_{E_2} dN_2 > 0 \quad (9.17)$$

resp.

$$-\frac{\mu_1}{T_1} dN_1 - \frac{\mu_2}{T_2} dN_2 > 0 . \quad (9.18)$$

Pretože  $dN_1 = -dN_2$  a  $T_1 = T_2 = T$ , dostaneme

$$-\frac{1}{T} (\mu_1 - \mu_2) dN_1 > 0 . \quad (9.19)$$

Absolútna teplota fyzikálnych systémov je (s výnimkou prípadu nepohyblivých spinov) vždy kladná. Pre  $T > 0$  a  $\mu_1 > \mu_2$  z rovnice (9.19) vyplýva  $dN_1 < 0$ , čiže častice tečú z 1 do 2. Vďaka definícii (9.14) má teda chemický potenciál podobnú vlastnosť ako absolútna teplota (v kapitole 5 sme ukázali, že teplo tečie z 1 do 2, ak  $T_1 > T_2$ ).

## 9.2 Veľké kánonické (Gibbsovo) rozdelenie.

Znovu budeme analyzovať tepelný a difúzny kontakt medzi systémami 1 a 2, tentoraz za predpokladu, že systém 1 má oveľa menej častíc ako systém 2. Systém 2 sa vtedy nazýva rezervoár a v súvislosti s týmto pojmom by si mal čitateľ zopakovať odsek 6.1.

Tepelný kontakt s rezervoárom sme už analyzovali v odseku 6.1. Teraz analýzu rozšírime aj na difúzny kontakt.

Podľa predchádzajúceho odseku systémy 1 a 2 tvoria spolu izolovaný systém s konštantnou hodnotou energie  $E = E_1 + E_2$  a konštantným počtom častíc  $N = N_1 + N_2$ . Pýtame sa, aká je pravdepodobnosť nájsť systém 1 v určitom kvantovom stave  $r$  s energiou  $E_1 = E_r(N_1)$  a počtom častíc  $N_1$ .

Postupujeme podobne ako v odseku 6.1. Keď má systém 1 určitý počet častíc  $N_1$  a nachádza sa v jednom konkrétnom stave  $r$ , počet stavov celého systému 1 + 2 je jednoducho  $1 \times \Omega_2(E_2, N_2)$ , kde  $\Omega_2(E_2, N_2)$  je počet stavov systému 2 pri energii  $E_2 = E - E_r(N_1)$

a počte častíc  $N_2 = N - N_1$ . Základný štatistický postulát hovorí, že izolovaný systém 1 + 2 sa môže v každom zo svojich dostupných kvantových stavov nachádzať s rovnakou pravdepodobnosťou. Preto pravdepodobnosť  $\mathcal{P}(N_1, r)$  nájsť systém 1 v stave  $r$  s počtom častíc  $N_1$  je jednoducho úmerná počtu tých stavov systému 1 + 2, v ktorých sa systém 1 nachádza práve v stave  $r$  s počtom častíc  $N_1$ . Takže

$$\mathcal{P}(N_1, r) \propto \Omega_2(E - E_r(N_1), N - N_1) \quad \text{resp.} \quad \mathcal{P}(N_1, r) = c \Omega_2(E - E_r(N_1), N - N_1), \quad (9.20)$$

kde  $c$  je konštanta úmernosti. Obidve strany vzt'ahu (9.20) zlogaritmuje. Dostaneme

$$\ln \mathcal{P}(N_1, r) = \ln c + \ln \Omega_2(E - E_r(N_1), N - N_1). \quad (9.21)$$

Systém 2 je rezervoár, čo znamená, že  $E_r(N_1) \ll E$  a  $N_1 \ll N$ . Preto môžeme na pravej strane rovnice urobiť Taylorov rozvoj. Dostaneme

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{P}(N_1, r) &= \ln c + \ln \Omega_2(E, N) \\ &+ \left[ \frac{\partial \ln \Omega_2(E, N)}{\partial E} \right]_N \cdot [-E_r(N_1)] + \left[ \frac{\partial \ln \Omega_2(E, N)}{\partial N} \right]_E \cdot [-N_1], \end{aligned} \quad (9.22)$$

kde sme zanedbali členy rozvoja úmerné  $E_r^2$  a  $N_1^2$  ako aj členy úmerné ešte vyšším mocninám  $E_r$  a  $N_1$ .

Členy  $\ln c$  a  $\ln \Omega_2(E, N)$  na pravej strane rovnice (9.22) sú konštanty nezávislé od  $E_r$  a  $N_1$ . Členy za nimi nasledujúce môžeme prepísať tak, že do nich dosadíme definície

$$\frac{1}{k_B T} \equiv \left( \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial E} \right)_N, \quad -\frac{\mu}{k_B T} \equiv \left( \frac{\partial \ln \Omega_2}{\partial N} \right)_E, \quad (9.23)$$

kde  $T$  a  $\mu$  sú absolútna teplota a chemický potenciál rezervoáru. Z rovnice (9.22) po malej úprave dostaneme výsledok

$$\mathcal{P}(N_1, r) \propto e^{\frac{N_1 \mu - E_r(N_1)}{k_B T}}, \quad (9.24)$$

známy ako veľké kánonické rozdelenie alebo Gibbsovo rozdelenie. Zopakujme, že  $\mathcal{P}(N_1, r)$  je pravdepodobnosť nájsť systém 1 v stave  $r$  s počtom častíc  $N_1$  v situácii, keď je tento systém v tepelnom a difúznom kontakte s rezervoárom, ktorého teplota je  $T$  a ktorého chemický potenciál je  $\mu$ .

Výsledok (9.24) zapíšeme v tvare

$$\mathcal{P}(N, r) = C e^{\frac{N \mu - E_r(N)}{k_B T}}, \quad (9.25)$$

kde  $C$  je koštanta úmernosti a index 1 pri  $N$  je kvôli jednoduchosti vynechaný ( $N$  stále označuje počet častíc systému, ktorý je v kontakte s rezervoárom). Musí platiť normovacia podmienka

$$1 = \sum_{N, r} \mathcal{P}(N, r), \quad (9.26)$$

kde suma ide cez všetky možné  $r$  a  $N$ . Z (9.26) a (9.25) dostaneme

$$C = \frac{1}{\sum_{N, r} e^{\frac{N \mu - E_r(N)}{k_B T}}} \equiv \frac{1}{\mathcal{Z}}, \quad (9.27)$$

kde

$$\mathcal{Z} = \sum_{N, r} e^{\frac{N \mu - E_r(N)}{k_B T}}, \quad (9.28)$$

sa nazýva veľká štatistická suma.

### 9.3 Kvantové ideálne plyny. Fermiho a Boseho štatistika.

V tomto odseku aplikujeme veľké kánonické rozdelenie na prípad ideálnych kvantových plynov. Ideálnosť je v tom, že interakciu medzi časticami môžeme zanedbať a stav jednej častice (energiu, vlnovú funkciu) môžeme určovať nezávisle od ostatných častíc ako stav jednej častice v krabici (odsek 4.3). Pod kvantovým plynom zase máme na mysli, že častice sú vzájomne nerozlíšiteľné. Preto nie je principiálne možné vyšetrovať štatistické vlastnosti jednej vybranej častice nezávisle od ostatných tak, ako sme to robili v odseku 6.3. V ďalšom odseku uvidíme, že analýza v odseku 6.3 je aproximácia vhodná pre riedky plyn.

V dôsledku nerozlíšiteľnosti častíc nemôžeme teda vyšetrovať štatistiku jednej vybranej častice. Nič nám však nebráni zamerať sa na jeden jednočasticový kvantový stav a uvažovať ho ako podsystem v difúznom kontakte so zvyškom uvažovaného veľkého systému. Vysvetlíme tento zámer podrobnejšie.

Jednočasticový stav častice v krabici je úplne charakterizovaný zadaním kvantových čísiel  $\{n_x, n_y, n_z\}$ . V prípade, že ide o časticu s nenulovým spinom  $\vec{s}$ , je potrebné tiež zadať hodnotu priemetu spinu častice vzhľadom na vybranú os, napríklad uviesť, aká je zložka  $s_z$ . Jednočasticový stav  $r$  je teda úplne zadaný štvoricou kvantových čísiel  $\{n_x, n_y, n_z, s_z\}$  a stav  $N$  častíc je úplne zadaný uvedením  $N$  štvoríc

$$\{n_{x1}, n_{y1}, n_{z1}, s_{z1}; n_{x2}, n_{y2}, n_{z2}, s_{z2}; \dots n_{xN}, n_{yN}, n_{zN}, s_{zN}\}.$$

Tu máme v úmysle zadať stav  $N$  častíc iným spôsobom, konkrétne tak, že povieme, aký počet častíc  $n$  sa nachádza v každom z možných stavov  $\{n_x, n_y, n_z, s_z\}$ . Číslo  $n$  sa nazýva obsadzovacie číslo jednočasticového stavu  $\{n_x, n_y, n_z, s_z\}$  a stav  $N$  častíc je zadaný vymenovaním hodnôt obsadzovacích čísiel  $n$  pre všetky jednočasticové stavy  $\{n_x, n_y, n_z, s_z\}$ .

Teraz sa môžeme na jeden vybraný jednočasticový stav  $\{n_x, n_y, n_z, s_z\}$  celého systému pozeráť ako na podsystem, v ktorom sa nachádza  $n$  častíc a ktorého energia je  $n\varepsilon$ , kde  $\varepsilon = \varepsilon(n_x, n_y, n_z, s_z)$  je energia jednej častice. Napríklad, ak sa jedná o časticu v krabici s nulovým magnetickým poľom, tak

$$\varepsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (9.29)$$

Náš podsystem je však v difúznom kontakte so zvyškom celého systému, pretože jednotlivé častice môžu prechádzať z jedného jednočasticového stavu do iného v dôsledku slabej medzičasticovej interakcie (pozri diskusiu v odseku 4.4). Obsadzovacie číslo  $n$  nášho podsystemu sa teda s časom náhodne mení. Úlohou štatistickej fyziky je určiť strednú hodnotu  $\bar{n}$  tohoto obsadzovacieho čísla. Na vyriešenie tejto úlohy môžeme použiť veľké kánonické rozdelenie, ktoré môžeme aplikovať na náš vybraný podsystem, pričom zvyšok systému bude fungovať ako rezervoár s teplotou  $T$  a chemickým potenciálom  $\mu$ .

Kánonické rozdelenie (9.25), zapísané pre náš podsystem, bude

$$\mathcal{P}(n, r) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \cdot e^{\frac{n\mu - n\varepsilon}{k_B T}}, \quad (9.30)$$

kde  $E_r(n) = n\varepsilon$  je energia  $n$  častíc nachádzajúcich sa v stave  $r \equiv \{n_x, n_y, n_z, s_z\}$ ,  $\varepsilon$  je energia jednej častice v stave  $\{n_x, n_y, n_z, s_z\}$  a

$$\mathcal{Z} = \sum_n e^{\frac{n\mu - n\varepsilon}{k_B T}}, \quad (9.31)$$

je veľká štatistická suma. Sumovanie v (9.31) prebieha cez všetky dovolené hodnoty obsadzovacieho čísla  $n$ . Poznamenajme, že v (9.31) sa na rozdiel od (9.28) už nesumuje cez  $r$ , pretože v (9.31) uvažujeme jedno fixné  $r \equiv \{n_x, n_y, n_z, s_z\}$ . Konečne, stredná hodnota  $\bar{n}$  je daná vzťahom

$$\bar{n} = \sum_n n \mathcal{P}(n, r) = \frac{\sum_n n e^{\frac{n\mu - n\varepsilon}{k_B T}}}{\sum_n e^{\frac{n\mu - n\varepsilon}{k_B T}}}. \quad (9.32)$$

Ideme teraz pravú stranu tohoto vzťahu vypočítat'.

Najprv sa venujeme prípadu tzv. fermiónov, častíc s poločíselným spinom. Napríklad, elektrón má dve možné hodnoty spinu ( $s_z = \pm \hbar/2$ ) a typickým prípadom plynu fermiónov je plyn vodivostných elektrónov v kovoch a v polovodičoch resp. polovodičov súčiastkach. Existuje fundamentálny prírodný zákon - Pauliho vylučovací princíp, podľa ktorého sa v jednočasticovom stave  $\{n_x, n_y, n_z, s_z\}$  môže nachádzať najviac jeden fermión. Inými slovami, v prípade fermiónov môže obsadzovacie číslo  $n$  stavu  $\{n_x, n_y, n_z, s_z\}$  nadobúdať hodnoty  $n = 0$  a  $n = 1$ .

Vtedy zo vzťahu (9.32) dostaneme

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=0}^1 n e^{\frac{n\mu - n\varepsilon}{k_B T}}}{\sum_{n=0}^1 e^{\frac{n\mu - n\varepsilon}{k_B T}}} = \frac{0 \cdot e^{\frac{0\mu - 0\varepsilon}{k_B T}} + 1 \cdot e^{\frac{1\mu - 1\varepsilon}{k_B T}}}{e^{\frac{0\mu - 0\varepsilon}{k_B T}} + e^{\frac{1\mu - 1\varepsilon}{k_B T}}}, \quad (9.33)$$

odkiaľ

$$\bar{n} = \frac{e^{\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}}}{1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}}} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1}. \quad (9.34)$$

Vzťah (9.34) sa nazýva Fermiho-Diracove rozdelenie. Fermiho-Diracove rozdelenie určuje strednú hodnotu obsadzovacieho čísla fermiónov v jednočasticovom stave  $\{n_x, n_y, n_z, s_z\}$  s energiou  $\varepsilon = \varepsilon(n_x, n_y, n_z, s_z)$ .

Teraz sa venujeme prípadu tzv. bozónov, častíc s celočíselným spinom. Napríklad, bozónom je atóm  ${}^4\text{He}$  a plyn atómov  ${}^4\text{He}$  je plyn bozónov. Bozóny sa vyznačujú tým, že nepodliehajú Pauliho princípu. Inými slovami, v prípade bozónov môže obsadzovacie číslo  $n$  stavu  $\{n_x, n_y, n_z, s_z\}$  nadobúdať hodnoty  $n = 0, 1, 2, \dots$ . V tomto prípade sa vzťah (9.32) konkretizuje na tvar

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{\frac{n\mu - n\varepsilon}{k_B T}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{\frac{n\mu - n\varepsilon}{k_B T}}}, \quad (9.35)$$

ktorého pravá strana sa znovu dá ľahko vypočítat'. Najprv,

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{\frac{n\mu - n\varepsilon}{k_B T}} = \sum_{n=0}^{\infty} \left( e^{\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}} \right)^n = \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}}},$$

kde sme vysumovali geometrický rad za predpokladu  $e^{\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}} < 1$ . Ďalej,

$$\sum_{n=0}^{\infty} n e^{\frac{n\mu - n\varepsilon}{k_B T}} = \sum_{n=0}^{\infty} n q^n = q \frac{d}{dq} \sum_{n=0}^{\infty} q^n = \frac{q}{(1 - q)^2}, \quad (9.36)$$

kde  $q = e^{\frac{\mu-\varepsilon}{k_B T}}$ . Zo vzťahu (9.35) tak dostaneme

$$\bar{n} = \frac{e^{\frac{\mu-\varepsilon}{k_B T}}}{1 - e^{\frac{\mu-\varepsilon}{k_B T}}} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} - 1}. \quad (9.37)$$

Vzťah (9.37) sa nazýva Boseho-Einsteinove rozdelenie. Všimnime si, že toto rozdelenie sa od Fermiho-Diracovho rozdelenia (9.34) líši znamienkom mínus v menovateli.

Keď sčítame stredné hodnoty  $\bar{n}$  všetkých možných stavov  $\{n_x, n_y, n_z, s_z\}$ , výsledok musí byť celkový počet častíc  $N$ . Preto môžeme napísať vzťah

$$N = \sum_{\forall n_x, n_y, n_z, s_z} \bar{n}(\varepsilon), \quad (9.38)$$

kde

$$\varepsilon = \varepsilon(n_x, n_y, n_z, s_z) \quad (9.39)$$

a

$$\bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} \pm 1} \quad (9.40)$$

je Fermiho-Diracove resp. Boseho-Einsteinove rozdelenie. V praxi veľmi často poznáme  $N$  a nepoznáme chemický potenciál  $\mu$ . Vzťah (9.38) spolu so vzťahmi (9.39) a (9.40) nám umožňuje vypočítať  $\mu$  ako funkciu  $N$  a  $T$ .

Vo vzťahu (9.38) sumujeme cez všetky možné hodnoty kvantových čísiel  $\{n_x, n_y, n_z, s_z\}$ . Toto sumovanie môžeme nahradiť sumovaním cez všetky možné energie  $\varepsilon$  nasledovne:

$$N = \sum_{\forall \varepsilon} \Omega(\varepsilon) \bar{n}(\varepsilon), \quad (9.41)$$

kde  $\Omega(\varepsilon)$  je degenerácia hladiny  $\varepsilon$ , t.j. počet jednočasticových stavov, ktorých energia je práve  $\varepsilon$ .

Vzťah (9.41) sa dá upraviť, ak využijeme poznatky z odseku 4.6. Tam sme odvodili vzťah

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{\pi}{6} \left( \frac{L}{\pi \hbar} \right)^3 (2m\varepsilon)^{3/2}, \quad (9.42)$$

kde  $\Phi(\varepsilon)$  je počet jednočasticových stavov s energiami  $\leq \varepsilon$ . Tiež sme vyjadrili počet jednočasticových stavov s energiami v intervale  $(\varepsilon, \varepsilon + \delta\varepsilon)$  ako

$$\Omega(\varepsilon) = \Phi'(\varepsilon) \delta\varepsilon = \frac{L^3}{4\pi^2 \hbar^2} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \delta\varepsilon, \quad (9.43)$$

kde  $\Phi'(\varepsilon) \equiv d\Phi/d\varepsilon$ . Vo vzťahu (9.41) môžeme nahradiť spektrum exaktných jednočasticových hladín  $\varepsilon(n_x, n_y, n_z, s_z)$  spektrom jednočasticových hladín  $\varepsilon$  vzdialených o ekvidistantnú hodnotu  $\delta\varepsilon$  a degeneráciu  $\Omega(\varepsilon)$  môžeme vyjadriť pomocou (9.43). Dostaneme

$$N = \sum_{\forall \varepsilon} g_s \Phi'(\varepsilon) \delta\varepsilon \bar{n}(\varepsilon). \quad (9.44)$$

Poznamenajme, že v (9.44) vystupuje symbol  $g_s$ , ktorý sa v (9.43) nevyskytol. Symbol  $g_s$  je tzv. spinová degenerácia t.j. počet spinových stavov častice. Vzťah (9.43) sme pôvodne odvodili pre častice bez spinu (resp. pre častice s nulovým spinom), kedy je  $g_s = 1$ . Pre

častice s nenulovým spinom je  $g_s$  odlišné od jednotky. Napríklad spin veľkosti  $(1/2)\hbar$  má dve možné orientácie, teda  $g_s = 2$ .

Teraz vo vzťahu (9.44) prejdeme od sumy k integrálu zámenou  $\sum \delta\varepsilon \rightarrow \int d\varepsilon$ . Dosadíme ešte do (9.44) vzťah (9.40) a máme výsledok

$$N = g_s \int_0^\infty d\varepsilon \Phi'(\varepsilon) \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} \pm 1}. \quad (9.45)$$

resp.

$$N = g_s \frac{L^3}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{1/2} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} \pm 1}. \quad (9.46)$$

Integrál vo vzťahu (9.46) sa nedá integrovať analyticky, takže presný tvar funkcie  $\mu = \mu(N, T)$  sa dá z (9.46) získať len numericky. Analytický výraz pre  $\mu$  je možné získať v určitých priblíženiach, ktoré o chvíľu spomenieme.

## 9.4 Kvantový ideálny plyn v klasickej limite. Boltzmannove rozdelenie.

Klasickou limitou nazývame prípad, keď je stredná obsadenosť všetkých jednočasticových hladín oveľa menšia ako jedna, teda keď

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} \pm 1} \ll 1. \quad (9.47)$$

Nerovnosť (9.47) platí, ak

$$e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} \gg 1. \quad (9.48)$$

Vtedy môžeme jednotku v menovateli vzťahu (9.47) zanedbať a dostaneme, že

$$\bar{n} = e^{\frac{\mu-\varepsilon}{k_B T}}. \quad (9.49)$$

tak pre fermióny ako aj pre bozóny. Vzťah (9.49) sa nazýva Boltzmannove rozdelenie. Skúsme vypočítať pre Boltzmannove rozdelenie chemický potenciál  $\mu$ .

Vzťah (9.46) sa pre Boltzmannove rozdelenie zjednoduší na tvar

$$N = g_s \frac{L^3}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{1/2} e^{\frac{\mu-\varepsilon}{k_B T}}. \quad (9.50)$$

Urobíme úpravu

$$\begin{aligned} N &= g_s \frac{L^3}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} e^{\frac{\mu}{k_B T}} \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon^{1/2} e^{\frac{-\varepsilon}{k_B T}} \\ &= g_s \frac{L^3}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} e^{\frac{\mu}{k_B T}} 2(k_B T)^{3/2} \int_0^\infty dx x^2 e^{-x^2}, \end{aligned} \quad (9.51)$$

pri ktorej sme použili substitúciu  $\varepsilon/k_B T = x^2$ . Integrál  $\int_0^\infty dx x^2 e^{-x^2}$  je integrál Laplaceovho typu a jeho hodnota je  $\sqrt{\pi}/4$ .

Po malej úprave môžeme (9.51) zapísať ako

$$N = \frac{V}{V_Q} e^{\frac{\mu}{k_B T}} \quad (9.52)$$

kde  $V = L^3$  je objem krabice a

$$V_Q = g_s^{-1} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} \quad (9.53)$$

je tzv. kvantový objem. Z (9.52) dostaneme pre chemický potenciál výsledok

$$\mu = k_B T \ln \left( N \frac{V_Q}{V} \right). \quad (9.54)$$

Zdôraznime, že tento výsledok platí pre fermióny aj pre bozóny v klasickej limite (9.48). Vzťah (9.48) musí byť splnený pre všetky energie  $\varepsilon$  včítane  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Odtiaľ vyplýva, že (9.54) platí len ak  $e^{\mu/k_B T} \ll 1$ , resp. ak

$$N \frac{V_Q}{V} \ll 1. \quad (9.55)$$

Všimnime si, že aj keď uvažujeme klasicкую limitu, v ktorej (9.54) platí pre fermióny aj bozóny, výsledok (9.54) stále ešte obsahuje faktor spinovej degenerácie  $g_s$ . Preto pre dva plyny, ktorých častice majú rôzny spin, dostaneme iné  $\mu$  aj v klasickej limite (napr. plyny  ${}^3\text{He}$  a  ${}^4\text{He}$ ).

Konečne, odporúčame čitateľovi, aby si overil, že objem  $V_Q$  je rádovo rovný hodnote  $\lambda_B^3$ , kde  $\lambda_B = 2\pi\hbar/\sqrt{3mk_B T}$  je deBroglieho vlnová dĺžka častice s energiou  $\varepsilon = \frac{3}{2}k_B T$ . To je dôvod, prečo sa  $V_Q$  nazýva kvantový objem. Podľa podmienky (9.55) sa klasicкая limita dosiahne, ak  $NV_Q \ll V$ , čo znamená, že plyn musí byť veľmi riedky.

## 9.5 Barometrická formula, chemické reakcie, ionizácia plazmy

Uvedieme niekoľko príkladov difúzneho kontaktu medzi systémami, v ktorých hrá úlohu Boltzmannove rozdelenie.

Uvažujme dve nádoby, jednu vo výške  $z_1$  nad zemským povrchom a druhú vo výške  $z_2 > z_1$ . Objemy nádob sú  $V_1$  a  $V_2$ . Každá z nádob obsahuje ideálny klasickey plyn rovnakých molekúl s hmotnosťou  $m$ . Počet molekúl v nádobe 1 je  $N_1$ , počet molekúl v nádobe 2 je  $N_2$ . Rozmery nádob sú zanedbateľné v porovnaní s výškovým rozdielom  $z_2 - z_1$ . Vtedy má molekula v nádobe 1 energiu  $\varepsilon + U_1$ , kde  $\varepsilon$  je kinetická energia molekuly a  $U_1 = mgz_1$  je potenciálna energia molekuly v gravitačnom poli zeme. Podobne, molekula v nádobe 2 má energiu  $\varepsilon + U_2$ , kde  $U_2 = mgz_2$ .

Pre molekuly v nádobe 1 môžeme Boltzmannove rozdelenie napísať v tvare

$$n_1(\varepsilon) = e^{\frac{\mu_1 - (\varepsilon + U_1)}{k_B T}} = e^{\frac{(\mu_1 - U_1) - \varepsilon}{k_B T}}, \quad (9.56)$$

pre molekuly v nádobe 2 máme Boltzmannove rozdelenie

$$n_2(\varepsilon) = e^{\frac{\mu_2 - (\varepsilon + U_2)}{k_B T}} = e^{\frac{(\mu_2 - U_2) - \varepsilon}{k_B T}}. \quad (9.57)$$

Chemické potenciály  $\mu_1$  a  $\mu_2$  je možné získať tým istým postupom ako v predchádzajúcom odseku. Výsledky sú

$$\mu_1 = k_B T \ln \left( \frac{N_1}{V_1} V_{Q_1} \right) + U_1 \quad (9.58)$$

a

$$\mu_2 = k_B T \ln \left( \frac{N_2}{V_2} V_{Q_2} \right) + U_2 . \quad (9.59)$$

Predpokladajme teraz, že obidve nádoby si vzájomne môžu vymieňať častice (napr. nech sú spojené dutou rúrkou). Podmienkou difúznej rovnováhy medzi nádobami je rovnica

$$\mu_1 = \mu_2 . \quad (9.60)$$

Dosadením za  $\mu_1$  a  $\mu_2$  dostaneme známu barometrickú formulu

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{\frac{-mg(z_2-z_1)}{k_B T}} , \quad (9.61)$$

ktorá dáva do vzťahu koncentráciu častíc  $n_2 = N_2/V_2$  vo výške  $z_2$  s koncentráciou častíc  $n_1 = N_1/V_1$  vo výške  $z_1$ . Formula sa dá zapísať aj ako

$$\frac{p_2}{p_1} = e^{\frac{-mg(z_2-z_1)}{k_B T}} , \quad (9.62)$$

kde  $p = nk_B T$  je tlak plynu. Barometrická formula vysvetľuje, prečo s narastajúcou výškou klesá obsah kyslíka v porovnaní s obsahom dusíka, dá sa využiť pri meraní výškových rozdielov, použil ju Perrin pri určovaní Boltzmannovej konštanty  $k_B$ , atď.

Teraz sa budeme venovať chemickým reakciám. Uvažujme nádobu, v ktorej sú zmiešané ideálne plyny vodíka a chlóru. Zlučovanie vodíka a chlóru na chlorovodík prebieha podľa rovnice



Pýtame sa, aké budú výsledné koncentrácie molekúl  $H_2$ ,  $Cl_2$  a  $HCl$  v zmesi vodíka a chlóru v termodynamicknej rovnováhe pri teplote  $T$ .

Keď reakcia (9.63) prebieha zľava doprava, uvoľňuje sa väzobná energia. Označíme symbolom  $U$  uvoľnenú energiu pripadajúcu na jednu vzniknutú molekulu  $HCl$ . Na energiu  $U$  môžeme nazerať tak, akoby sa molekuly  $HCl$  v porovnaní s molekulami  $H_2$  a  $Cl_2$  nachádzali vo vonkajšom potenciálovom poli s energiou  $-U$ , v analógii s predchádzajúcim príkladom molekúl v gravitačnom poli. Pre chemické potenciály všetkých troch zložiek zmesi môžeme hneď napísať vzťahy

$$\mu_{HCl} = k_B T \ln \left( \frac{N_{HCl}}{V} \cdot V_{Q,HCl} \right) - U , \quad (9.64)$$

$$\mu_{H_2} = k_B T \ln \left( \frac{N_{H_2}}{V} \cdot V_{Q,H_2} \right) , \quad (9.65)$$

$$\mu_{Cl_2} = k_B T \ln \left( \frac{N_{Cl_2}}{V} \cdot V_{Q,Cl_2} \right) , \quad (9.66)$$

kde  $N_{HCl}$ ,  $N_{H_2}$  a  $N_{Cl_2}$  sú počty jednotlivých molekúl v nádobe s objemom  $V$ .



Zapíšme zovšeobecnenú entropiu  $S$  zmesi ako súčet entropií všetkých troch zložiek:

$$S = S_{HCl}(N_{HCl}) + S_{H_2}(N_{H_2}) + S_{Cl_2}(N_{Cl_2}) . \quad (9.67)$$

V termodynamicknej rovnováhe musí mať  $S$  maximum, t.j.  $dS = 0$ . Odtiaľ máme rovnicu

$$\frac{dS_{HCl}(N_{HCl})}{dN_{HCl}} dN_{HCl} + \frac{dS_{H_2}(N_{H_2})}{dN_{H_2}} dN_{H_2} + \frac{dS_{Cl_2}(N_{Cl_2})}{dN_{Cl_2}} dN_{Cl_2} = 0 , \quad (9.68)$$

kde deriváciu podľa počtu častíc robíme pri fixovanej energii daného systému (pozri odsek 9.1). Do rovnice (9.68) dosadíme

$$-\frac{\mu_{HCl}}{T_{HCl}} \equiv \left( \frac{dS_{HCl}}{dN_{HCl}} \right) , \quad -\frac{\mu_{H_2}}{T_{H_2}} \equiv \left( \frac{dS_{H_2}}{dN_{H_2}} \right) , \quad -\frac{\mu_{Cl_2}}{T_{Cl_2}} \equiv \left( \frac{dS_{Cl_2}}{dN_{Cl_2}} \right) . \quad (9.69)$$

Keďže v termodynamicknej rovnováhe sú teploty všetkých troch zložiek rovnaké, dostaneme rovnicu

$$\mu_{HCl} dN_{HCl} + \mu_{H_2} dN_{H_2} + \mu_{Cl_2} dN_{Cl_2} = 0 , \quad (9.70)$$

Keď sa (v dôsledku chemickej reakcie)  $N_{H_2}$  a  $N_{Cl_2}$  menia rovnako, pre ich zmeny musí platiť, že

$$dN_{H_2} = dN_{Cl_2} \equiv dN . \quad (9.71)$$

Musí tiež platiť, že celkový počet molekúl zostáva nezmenený, t.j.

$$N_{H_2} + N_{Cl_2} + N_{HCl} = \text{const.} . \quad (9.72)$$

Diferencovaním poslednej rovnice dostaneme

$$dN_{H_2} + dN_{Cl_2} + dN_{HCl} = 0 , \quad (9.73)$$

takže

$$dN_{HCl} = -2dN . \quad (9.74)$$

Dosadíme (9.71) a (9.74) do (9.70) a dostaneme, že

$$\mu_{H_2} + \mu_{Cl_2} - 2\mu_{HCl} = 0 . \quad (9.75)$$

Z poslednej rovnice po dosadení vzťahov (9.64), (9.65) a (9.66) dostávame výsledok

$$\frac{N_{H_2} N_{Cl_2}}{N_{HCl}^2} = e^{-\frac{2U}{k_B T}} \frac{V_{Q,HCl}^2}{V_{Q,H_2} \cdot V_{Q,Cl_2}} . \quad (9.76)$$

Pravá strana rovnice závisí len od teploty, preto pri zadanej teplote musí byť ľavá strana v rovnovážnom stave konštanta nezávisle od toho, aké boli hodnoty  $N_{H_2}$  a  $N_{Cl_2}$  na počiatku (pred dosiahnutím rovnováhy). Napríklad zvýšenie počtu molekúl vodíka v počiatkovej zmesi bude mať za následok pokles počtu nezreagovaných molekúl chlóru v rovnovážnom stave.

Pozrime sa na problém vzniku plazmy. Uvažujme ideálny plyn zložený z  $N$  atómov, uzavretý v nádobe s objemom  $V$ . Pri zrážke dvoch atómov môže dôjsť k ionizácii atómu vyrazením elektrónu z elektrónového obalu. Vznikne tak voľný elektrón a voľný ión. Minimálna energia potrebná na vyrazenie elektrónu z atómu sa nazýva ionizačná energia. Označíme ju  $U$ . V dôsledku ionizácie bude postupne narastať počet voľných elektrónov  $N_e$

a počet iónov  $N_i$ , klesať bude pravdaže počet neutrálnych atómov  $N_a$ . Pri zrážkach elektrónov s iónmi však bude dochádzať aj k spätnej rekombinácii na neutrálne atómy, takže sa nakoniec ustanoví rovnovážny stav, v ktorom sa stredné hodnoty  $N_e$ ,  $N_i$  a  $N_a$  už nemenia. Naším cieľom je vypočítať rovnovážne hodnoty  $N_e$ ,  $N_i$  a  $N_a$  ako funkcie teploty  $T$  a ionizačnej energie  $U$ .

Výpočet je veľmi podobný predchádzajúcej analýze chemickej reakcie. Máme dočinenia s tromi systémami v difúznom kontakte, s plynom elektrónov, plynom iónov a plynom neutrálnych atómov. Podobne ako pri chemických reakciách, budeme na energiu  $U$  nazerať tak, akoby sa neutrálne atómy nachádzali v potenciálovom poli  $-U$ . Chemické potenciály neutrálnych atómov, iónov a elektrónov môžeme teda vyjadriť analogicky vzťahom (9.64), (9.65) a (9.66). Dostávame

$$\mu_a = k_B T \ln \left( \frac{N_a}{V} V_{Q,a} \right) - U, \quad (9.77)$$

$$\mu_e = k_B T \ln \left( \frac{N_e}{V} V_{Q,e} \right), \quad (9.78)$$

$$\mu_i = k_B T \ln \left( \frac{N_i}{V} V_{Q,i} \right), \quad (9.79)$$

kde už predpokladáme, že všetky tri systémy majú rovnakú absolútnu teplotu  $T$ , k čomu v rovnováhe nevyhnutne dôjde.

Ďalej, v presnej analógii s postupom pri chemických reakciách by sme z požiadavky maxima celkovej entropie  $S_e + S_i + S_a$  dostali rovnicu

$$\frac{dS_a(N_a)}{dN_a} dN_a + \frac{dS_e(N_e)}{dN_e} dN_e + \frac{dS_i(N_i)}{dN_i} dN_i = 0, \quad (9.80)$$

a odtiaľ rovnicu

$$\mu_a dN_a + \mu_e dN_e + \mu_i dN_i = 0. \quad (9.81)$$

Je zrejmé, že platia vzťahy

$$N_e = N_i, \quad N_i + N_a = \text{const.} \quad (9.82)$$

Ich diferencovaním dostaneme, že

$$dN_e = dN_i \equiv dN = -dN_a. \quad (9.83)$$

Odtiaľ a z rovnice (9.81) máme

$$-\mu_a + \mu_e + \mu_i = 0. \quad (9.84)$$

Po dosadení vzťahov (9.77) - (9.79) z poslednej rovnice vyjde vzťah

$$\frac{N_e N_i}{N_a} = \frac{V}{V_{Q,e}} \frac{V_{Q,a}}{V_{Q,i}} e^{-\frac{U}{k_B T}}. \quad (9.85)$$

Ak sme na začiatku dali do nádoby  $N$  neutrálnych atómov, zo vzťahu (9.85) môžeme ľahko vypočítať, aký počet atómov ( $N_i$ ) bude po ustanovení rovnováhy ionizovaný a aký počet zostane neutrálny. Stačí len do (9.85) dosadiť rovnice

$$N_e = N_i, \quad N_a = N - N_i \quad (9.86)$$

a vyriešiť rovnicu (9.85) pre neznámu  $N_i$ . Čitateľ si ľahko nájde presné riešenie sám.

Všimnime si jednu zaujímavosť. Vo vzťahu (9.85) vystupuje na pravej strane objem nádoby  $V$ . To ale znamená, že pri fixovaných hodnotách  $T$  a  $U$  môžeme zväčšovaním objemu  $V$  zväčšovať počet iónov a elektrónov, až kým v limite  $V \rightarrow \infty$  všetky neutrálne atómy nie sú ionizované. Čitateľ by si mohol rozmyslieť, prečo to tak je (najprv si treba uvedomiť, že vo väčšom objeme elektrón ťažšie stretne ión a teda ťažšie rekombinuje).

V praxi je veľmi užitočné nasledovné približné riešenie. S ohľadom na zanedbateľne malý rozdiel medzi hmotnosťami iónu a neutrálneho atómu môžeme v (9.85) položiť

$$V_{Q,i} \simeq V_{Q,a}. \quad (9.87)$$

Dostaneme

$$\frac{N_e N_i}{N_a} = \frac{V}{V_{Q,e}} e^{-\frac{U}{k_B T}} \quad \text{resp.} \quad \frac{N_i}{N_a} = \sqrt{\frac{V}{V_{Q,e}} \frac{1}{N_a}} e^{-\frac{U}{2k_B T}}, \quad (9.88)$$

keďže  $N_e = N_i$ . Formuly (9.88) sú stále veľmi presné. Teraz budeme predpokladať, že  $k_B T \ll U$ . Vtedy musí byť  $N_i \ll N$ , takže v (9.88) môžeme položiť

$$N_a \simeq N. \quad (9.89)$$

Dostaneme výsledok

$$\frac{N_i}{N} = \sqrt{\frac{V}{V_{Q,e}} \frac{1}{N}} e^{-\frac{U}{2k_B T}}, \quad (9.90)$$

známy ako Sahova formula. Na jej dobrú platnosť stačí, aby  $U$  bolo len niekoľko krát väčšie ako  $k_B T$ . Keďže typické hodnoty  $U$  sú niekoľko elektrónvoltov, (9.90) platí aj pri teplotách niekoľko tisíc kelvinov.

## 9.6 Štatistika vodivostných elektrónov v kove. Fermiho energia degenerovaného plynu.

Uvažujme najjednoduchší prípad alkalického kovu ako je napr. sodík. Atóm sodíka má 11 elektrónov, ktoré sú rozmiestnené v atómových orbitáloch podľa schémy  $1s_2, 2s_2, 2p_6, 3s_1$ . Atóm sodíka má teda jeden valenčný elektrón. Keď sa z atómov vytvorí kryštál sodíka, valenčné elektróny prestanú byť viazané na jeden konkrétny atóm. Môžu sa pohybovať po kryštáli a vo veľmi dobrej aproximácii sa chovajú ako kvantový ideálny plyn častíc uzavretý v krabici. (Krabicom je teraz priestor kryštálu, stenami krabice sú povrchy kryštálu.) Aj chovanie valenčných elektrónov v iných kovoch je podobné s tým rozdielom, že na jeden atóm môže pripadať viac než jeden valenčný elektrón. Prejavom voľného pohybu valenčných elektrónov po celom kryštáli je ich schopnosť viesť elektrický prúd. Preto ich nazývame aj vodivostné elektróny.

Všimnime si, že Fermiho-Diracove rozdelenie

$$\bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1} \quad (9.91)$$

nadobúda hodnotu

$$\bar{n}(\varepsilon) \simeq 0, \quad (9.92)$$

ak hodnota  $\varepsilon$  prevyšuje hodnotu  $\mu$  čo len o niekoľko  $k_B T$ , resp. hodnotu

$$\bar{n}(\varepsilon) \simeq 1, \quad (9.93)$$

ak je hodnota  $\varepsilon$  len o niekoľko  $k_B T$  menšia ako  $\mu$ . V limite  $T \rightarrow 0$  teda platí, že Fermiho-Diracove rozdelenie (9.91) nadobúda hodnoty

$$\bar{n}(\varepsilon) = 1 \text{ pre } \varepsilon \leq \mu, \quad (9.94)$$

a

$$\bar{n}(\varepsilon) = 0 \text{ pre } \varepsilon > \mu, \quad (9.95)$$

kde  $\mu \equiv \mu(T = 0)$  je chemický potenciál ideálneho kvantového plynu elektrónov pri nulovej teplote. Zo vzťahov (9.94) a (9.95) vidno, že energia  $\varepsilon = \mu(T = 0)$  je najvyššia energetická hladina, ktorá je ešte pri nulovej teplote obsadená elektrónmi. Táto energia sa nazýva Fermiho energia a zvykne sa označovať symbolom  $\varepsilon_F$ . Očividne platí, že

$$N = g_s \Phi(\varepsilon_F), \quad (9.96)$$

kde  $\Phi(\varepsilon_F)$  je počet kvantových stavov s energiami  $\leq \varepsilon_F$ . Dosadíme za  $\Phi(\varepsilon)$  vzťah (9.42) a položíme  $g_s = 2$ . Otočením vzťahu (9.96) dostaneme

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{3/2} \quad (9.97)$$

Kvôli kvantitatívnej predstave dosadíme do (9.97) koncentráciu elektrónov  $N/V \sim 1.34 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  typickú pre alkalické kovy a hmotnosť elektrónu  $m \sim 9 \times 10^{-31} \text{ kg}$ . Dostaneme  $\varepsilon_F \sim 2 \text{ eV}$  resp.  $T_F = \varepsilon_F/k_B \sim 24000 \text{ K}$ . Vzťahom

$$T_F = \frac{\varepsilon_F}{k_B} \quad (9.98)$$

je definovaná tzv. Fermiho teplota.

Vzťahy (9.94) a (9.95) sú presným vyjadrením pre Fermiho-Diracove rozdelenie v limite  $T \rightarrow 0$ . Dostatočne dobre však platia aj pre nenulové teploty, ak  $T \ll T_F$ . V praxi sa bežne stretávame s teplotami  $T \lesssim 300 \text{ K}$ . Pre kovy je teda zvyčajne  $T \ll T_F$ . To znamená, že v kovoch je možné namiesto presného Fermiho-Diracovho rozdelenia (9.91) v dobrom priblížení používať vzťahy (9.94) - (9.95) a vzťah  $\mu \simeq \mu(T = 0) = \varepsilon_F$ . Ideálny kvantový plyn fermiónov v limite  $T \rightarrow 0$  sa nazýva degenerovaný Fermiho plyn.

## 9.7 Merné teplo elektrónov v kove.

Pri analýze merných tepiel sme sa dozvedeli, že pre merné teplo  $c_V$  tuhej látky platí Dulong-Petitov zákon

$$c_V = 3R, \quad (9.99)$$

kde  $R = N_a k_B$  je plynová konštanta. Tiež sme sa dozvedeli, že merné teplo ideálneho klasického plynu jednoatómových molekúl je

$$c_V = \frac{3}{2}R. \quad (9.100)$$

Atómy v kryštáli kovu vykonávajú tepelný kmitavý pohyb okolo svojich rovnovážnych polôh a ich merné teplo je dané vzťahom (9.99). Keď sa zistilo, že valenčné elektróny nie sú v kove viazané na atómy, ale sa pohybujú v objeme kovu ako ideálny plyn, prirodzene sa čakalo, že pre merné teplo tohoto ideálneho plynu bude takisto platiť vzťah (9.100). Experiment mal teda potvrdiť, že celkové merné teplo kovu je  $c_V = 3R + 3R/2$ , v skutočnosti sa však pozorovalo

$$c_V = 3R + c_V^{el}, \quad (9.101)$$

kde

$$c_V^{el} \simeq \frac{1}{2}\pi^2 N_a k_B \frac{T}{T_F} = \frac{3}{2}R \left( \frac{\pi^3}{3} \frac{T}{T_F} \right) \quad (9.102)$$

je práve príspevok od plynu valenčných elektrónov. Pretože v kove je  $T \ll T_F$ , vidno, že  $c_V^{el} \ll 3R/2$  a navyše, na rozdiel od  $c_V = 3R/2$  je  $c_V^{el}$  funkciou teploty.

Výsledok (9.102) sa dá teoreticky vysvetliť pomocou Fermiho-Diracovej distribúcie. Vysvetlenie, pochádzajúce od Fermiho, teraz uvedieme. Merné teplo  $c_V^{el}$  je definované vzťahom

$$c_V^{el} = \frac{dE}{dT}, \quad (9.103)$$

kde

$$E = 2 \int_0^\infty d\varepsilon \Phi'(\varepsilon) \varepsilon \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} + 1} \quad (9.104)$$

je celková energia všetkých  $N$  valenčných elektrónov kovu. Dosadením (9.104) do (9.103) dostaneme

$$c_V^{el} = 2 \int_0^\infty d\varepsilon \Phi'(\varepsilon) \varepsilon \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} + 1} \right) - \varepsilon_F \frac{dN}{dT} \quad (9.105)$$

kde sme na pravej strane umelo pridali člen  $-\varepsilon_F dN/dT$ . Tento člen je rovný nule (pretože  $N$  nezávisí od teploty), ale pomôže nám pri ďalších výpočtoch. Dosadíme do (9.105) vzťah

$$N = 2 \int_0^\infty d\varepsilon \Phi'(\varepsilon) \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}} + 1} \quad (9.106)$$

a položíme  $\mu \approx \varepsilon_F$ . Dostaneme

$$c_V^{el} \simeq k_B T \int_0^\infty d\varepsilon \Phi'(\varepsilon) \left[ \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T} \right] \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\varepsilon_F}{k_B T}} + 1} \right). \quad (9.107)$$

Výraz

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\varepsilon_F}{k_B T}} + 1} \right) = \frac{e^{\frac{\varepsilon-\varepsilon_F}{k_B T}}}{\left[ e^{\frac{\varepsilon-\varepsilon_F}{k_B T}} + 1 \right]^2} \cdot \frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T^2} \quad (9.108)$$

je veľmi rýchle sa meniaci funkcia energie  $\varepsilon$  v intervale  $\varepsilon \in (\varepsilon_F - k_B T, \varepsilon_F + k_B T)$ . Mimo tento interval je táto funkcia rovná nule pre všetky  $\varepsilon$ . Pretože v kovoch je  $T \ll \varepsilon_F/k_B$ , interval  $\varepsilon \in (\varepsilon_F - k_B T, \varepsilon_F + k_B T)$  predstavuje veľmi úzke okolie Fermiho energie. Z týchto dôvodov môžeme vo vzťahu (9.107) pomaly sa meniacu funkciu energie  $\Phi'(\varepsilon)$  nahradit' konštantou  $\Phi'(\varepsilon_F)$ . Dostaneme

$$c_V^{el} \simeq k_B^2 T \Phi'(\varepsilon_F) \int_{-\frac{\varepsilon_F}{k_B T}}^\infty dx x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \simeq k_B^2 T \Phi'(\varepsilon_F) \int_{-\infty}^\infty dx x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2}, \quad (9.109)$$

kde sme použili substitúciu  $x = (\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T$  a dolnú hranicu integrálu sme aproximovali mínus nekonečnom, pretože  $e^x$  je pre veľké záporné  $x$  rovné nule. Integrál na pravej strane je už len číslo rádovo rovné jednotke (jeho presná hodnota je  $\pi^2/3$ ). Dosadíme za  $\Phi'(\varepsilon)$  zo vzťahu (9.43) a po malej úprave pridáme k výsledku (9.102).

## 9.8 Pauliho paramagnetizmus vodivostných elektrónov v kove.

Elektrón má spin  $(1/2)\hbar$  a s ním spojený magnetický moment veľkosti  $\mu_0$ , ktorý môže mať len dve možné orientácie vzhľadom na vonkajšie magnetické pole  $\vec{B} = (0, 0, B)$ . V odseku 6.2 sme sa naučili, že pre magnetickú susceptibilitu  $\chi$  systému  $N$  spinov platí Curieho zákon

$$\chi = \frac{N\mu_0^2}{k_B T}. \quad (9.110)$$

Z odseku 7.3 zase vieme, že valenčné elektróny v kove sa chovajú ako ideálny plyn častíc, tzv. vodivostných elektrónov. Plyn vodivostných elektrónov v kove je teda ideálny plyn pohybujúcich sa elementárnych magnetov. Keď na takýto plyn aplikujeme vonkajšie magnetické pole, mal by vykazovať paramagnetizmus. Keby každý elektrónový spin reagoval na vonkajšie magnetické pole samostatne (bez vplyvu ostatných elektrónov plynu), jeho stredný magnetický moment  $\bar{\mu}$  by sme mohli vypočítať tým istým spôsobom ako v odseku 6.2. V takom prípade by pre magnetickú susceptibilitu  $\chi^{el}$  vodivostných elektrónov v kove platil vzťah (9.110). Experiment však ukazuje, že

$$\chi^{el} \simeq \frac{N\mu_0^2}{k_B T} \left( \frac{T}{T_F} \right). \quad (9.111)$$

Vidno, že  $\chi^{el}$  nezávisí od teploty a je  $\frac{T}{T_F}$  násobne menšie v porovnaní s Curieho susceptibilitou (9.110). Z toho vyplýva, že elektróny v kove zrejme nereagujú na magnetické pole nezávisle jeden od druhého.

W. Pauli ukázal, že na vysvetlenie experimentálneho výsledku (9.111) stačí uvážiť, že elektróny sú podriadené Pauliho vylučovaciemu princípu. Inými slovami, elektróny v kove sa stále chovajú ako ideálny plyn neinteragujúcich častíc v tom zmysle, že medzi nimi nepôsobia žiadne sily elektrostatickej alebo magnetickej povahy. Vedia však o sebe cez Pauliho princíp, ktorý zakazuje, aby v jednom stave  $\{n_x, n_y, n_z, s_z\}$  bol viac ako jeden elektrón. Pauliho úvahy teraz uvedieme.

Uvažujme vzorku kovu, v ktorej je  $N$  vodivostných elektrónov. Označíme symbolom  $N^+$  stredný počet elektrónov orientovaných paralelne s  $\vec{B}$  a symbolom  $N^-$  stredný počet elektrónov orientovaných antiparalelne s  $\vec{B}$ . Platí, že

$$N = N^+ + N^-. \quad (9.112)$$

Stredná magnetizácia  $M$  plynu  $N$  elektrónov je potom daná vzťahom

$$M = \mu_0(N^+ - N^-) \quad (9.113)$$

a my potrebujeme vypočítať  $N^+$  a  $N^-$ . Potenciálna energia elektrónového magnetického momentu je  $U^+ = -\mu_0 B$  v prípade paralelnej orientácie a  $U^- = \mu_0 B$  v prípade antiparalelnej orientácie. Pre celkovú energiu elektrónu v stave  $\{n_x, n_y, n_z, s_z\}$  platí vzťah

$$\varepsilon^\pm = \varepsilon + U^\pm, \quad (9.114)$$

kde  $\varepsilon$  je kinetická energia elektrónu. Tu budeme predpokladať, že kinetická energia elektrónu  $\varepsilon$  je daná vzťahom (9.29). Ten platí presne pre časticu v krabici s nulovým magnetickým poľom, čo znamená, že vplyv poľa  $\vec{B}$  na kinetickú energiu  $\varepsilon$  zanedbávame.

Pauliho princíp znamená v prípade vodivostných elektrónov, že pre ne platí Fermiho-Diracove rozdelenie

$$n(\varepsilon^\pm) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon^\pm - \mu}{k_B T}} + 1}. \quad (9.115)$$

Keď použijeme normalizačnú podmienku (9.45) pre  $N^+$  a  $N^-$ , dostaneme

$$N^+ = \int_0^\infty d\varepsilon \Phi'(\varepsilon) \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu_0 B - \mu}{k_B T}} + 1} \quad (9.116)$$

a

$$N^- = \int_0^\infty d\varepsilon \Phi'(\varepsilon) \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon + \mu_0 B - \mu}{k_B T}} + 1}. \quad (9.117)$$

Predchádzajúce vzťahy by sme mali dosadiť do rovnice (9.112) a z nej by sme mali vyrátať  $\mu(T)$ . Vystačíme však s priblížením  $\mu(T) \simeq \mu(0) \equiv \varepsilon_F$ . Dostaneme

$$N^+ - N^- = \int_0^\infty d\varepsilon \Phi'(\varepsilon) \left( \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu_0 B - \varepsilon_F}{k_B T}} + 1} - \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon + \mu_0 B - \varepsilon_F}{k_B T}} + 1} \right). \quad (9.118)$$

Obidva členy v zátvorke môžeme pre malé  $\mu_0 B$  rozvinúť do Taylorovho rozvoja. V limite slabého magnetického poľa dostaneme

$$N^+ - N^- \simeq -2\mu_0 B \int_0^\infty d\varepsilon \Phi'(\varepsilon) \frac{d}{d\varepsilon} \left( \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}} + 1} \right). \quad (9.119)$$

Spomenieme si, že v limite  $T \ll T_F$  v dobrom priblížení platí, že

$$\begin{aligned} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}} + 1} &\simeq 1 \text{ pre } \varepsilon \leq \varepsilon_F, \\ \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}} + 1} &\simeq 0 \text{ pre } \varepsilon > \varepsilon_F. \end{aligned} \quad (9.120)$$

Z toho je zrejmé, že derivácia

$$\frac{d}{d\varepsilon} \left( \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}} + 1} \right) \quad (9.121)$$

je nulová všade s výnimkou veľmi úzkeho okolia Fermiho energie  $\varepsilon_F$ . Preto môžeme v integráli (9.119) nahradiť funkciu  $\Phi'(\varepsilon)$  konštantou  $\Phi'(\varepsilon_F)$  a integrál ľahko zintegrovat'. Dostaneme

$$N^+ - N^- = 2\mu_0 B \Phi'(\varepsilon_F) \quad (9.122)$$

a konečne

$$M = \mu_0 B (N^+ - N^-) \simeq \chi^{el} B, \quad (9.123)$$

kde

$$\chi^{el} = 2\mu_0^2 \Phi'(\varepsilon_F). \quad (9.124)$$

Vyjadříme  $\Phi'(\varepsilon_F)$  zo vzťahov (9.43), (9.97) a (9.98) a prichádzame k výsledku

$$\chi^{el} = \frac{3\mu_0 N}{2\varepsilon_F} = \frac{3}{2} \left( \frac{N\mu_0^2}{k_B T} \right) \left( \frac{T}{T_F} \right) \simeq \left( \frac{N\mu_0^2}{k_B T} \right) \left( \frac{T}{T_F} \right), \quad (9.125)$$

ktorý je veľmi blízky experimentálne zistenému výsledku (9.111). Rozdiel je len v prefaktore, ktorý nám vyšiel  $3/2$  a ktorý súvisí najmä s tým, že sme zanedbali vplyv magnetického poľa na kinetickú energiu  $\varepsilon$ .

Vráťme sa na záver ešte raz ku vzťahu (9.119) a namiesto (9.120) dosadíme do (9.119) klasickú Boltzmannovu limitu

$$\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon' - \mu}{k_B T}} + 1} \simeq \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon' - \mu}{k_B T}}} = e^{\frac{\mu - \varepsilon'}{k_B T}}. \quad (9.126)$$

Po jednoduchých výpočtoch, ktoré prenechávame čitateľovi ako cvičenie, dostaneme

$$N^+ - N^- = \frac{N\mu_0}{k_B T} B \quad (9.127)$$

a nakoniec

$$\chi^{el} \equiv \frac{M}{B} = \frac{\mu_0^2 N}{k_B T}, \quad (9.128)$$

čo je Curieho zákon (9.110). Vidíme teda, že faktor  $T/T_F$  vo výsledku (9.125) je dôsledkom toho, že elektróny v kove sú degenerovaný Fermiho plyn.



# Kapitola 10

## Elementárny úvod do elektrickej vodivosti pevných látok

### 10.1 Častica v periodickej krabici.

Skôr ako pristúpime k vysvetľovaniu elektrických vlastností pevných látok, potrebujeme si vyjasniť, ako nesie elektrický prúd jeden elektrón. V predchádzajúcej kapitole sme už vyšetřovali niektoré vlastnosti plynu valenčných elektrónov v kove. Na tieto elektróny sme sa pozerali ako na voľné častice v krabici, ktorej steny tvoria povrchy kryštálu. Aby elektrón niesol elektrický prúd, musí sa pohybovať nenulovou rýchlosťou. Vypočítajme strednú kvantovomechanickú rýchlosť pre elektrón v krabici.

Z kvantovej mechaniky vieme, že stredná hodnota  $\bar{o}$  ľubovoľného kvantovomechanického operátora  $\hat{o}$  je daná vzťahom

$$\bar{o} = \int d\vec{r} \Psi^*(\vec{r}) \hat{o} \Psi(\vec{r}), \quad (10.1)$$

kde  $\Psi(\vec{r})$  je vlnová funkcia častice,  $\vec{r}$  je poloha častice a integruje sa cez oblasť, v ktorej sa častica môže nachádzať. Hybnosť častice má v kvantovej mechanike priradený operátor hybnosti  $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ . Operátor rýchlosti je preto  $\hat{v} = \hat{p}/m = -\frac{i\hbar}{m}\nabla$ . Vypočítajme strednú hodnotu zložky

$$\hat{v}_x = -\frac{i\hbar}{m} \frac{d}{dx}. \quad (10.2)$$

Podľa odseku 4.3 je vlnová funkcia častice v trojrozmernej krabici daná vzťahom

$$\Psi(\vec{r}) = A \sin K_x x \sin K_y y \sin K_z z, \quad (10.3)$$

kde

$$K_x = \frac{\pi}{L_x} n_x, \quad K_y = \frac{\pi}{L_y} n_y, \quad K_z = \frac{\pi}{L_z} n_z, \quad (10.4)$$

a

$$n_x = 1, 2, \dots, \quad n_y = 1, 2, \dots, \quad n_z = 1, 2, \dots. \quad (10.5)$$

Máme teda

$$-\frac{i\hbar}{m} \frac{d}{dx} \Psi(\vec{r}) = -\frac{i\hbar K_x}{m} A \cos K_x x \sin K_y y \sin K_z z. \quad (10.6)$$

Keď dosadíme (10.3) a (10.6) do (10.1), dostaneme vzťah

$$\bar{v}_x = -\frac{i\hbar K_x}{m} A^2 \int_0^{L_x} dx \sin K_x x \cos K_x x \int_0^{L_y} dy \sin^2 K_y y \int_0^{L_z} dz \sin^2 K_z z. \quad (10.7)$$

Integrály na pravej strane sa dajú ľahko integrovať. S ohľadom na vzťahy (10.4) a (10.5) dostaneme, že prvý z integrálov je rovný nule, takže

$$\bar{v}_x = 0. \quad (10.8)$$

Ten istý výsledok by sme dostali aj pre  $\bar{v}_y$  a  $\bar{v}_z$ . Častica v krabici má teda nulovú strednú rýchlosť. Toto nie je prekvapujúce, nakoľko častica uväznená v krabici sa môže (klasicky) pohybovať len tam a späť. Takáto krabica je však nepoužiteľná pri vyšetrovaní vodivosti.

Elektrický prúd môže niesť len častica, ktorá sa pohybuje. Je samozrejmé, že pri meraní vodivosti napr. kovovej vzorky nie je pohyb elektrónov vo vzorke obmedzený stenami vzorky, pretože vzorka je súčasťou meracieho obvodu. Nato, aby sme sa pri teoretických uvažaniach zbavili povrchov vzorky, nemusíme našťastie uvažovať merací obvod. Stačí nám definovať tzv. periodickú krabicu.

Predstavíme si, že daný povrch krabice je "pripojený" na povrch na opačnej strane krabice. Elektrón, ktorý prichádza k danému povrchu, sa vtedy neodráža naspäť, ale opúšťa vzorku cez povrch a súčasne do nej vstupuje znova cez povrch na opačnej strane krabice. Keby bola vzorka jednorozmerná, znamenalo by to nahradiť úsečku dĺžky  $L_x$  kružnicou, ktorej obvod je  $L_x$ . Táto jednorozmerná konštrukcia očividne nemá trojrozmerný analóg v prípade reálnej vzorky tvaru kvádra, pretože nie je možné spojiť jeho dve proti sebe stojace steny súčasne pre všetky tri páry proti sebe stojacich stien.

Napriek tomu sa matematické zobecnenie dá urobiť jednoducho. V prípade jednorozmernej vzorky zatočenej do kružnice s obvodom  $L_x$  vlnová funkcia  $\Psi(x)$  častice musí spĺňať periodickú hraničnú podmienku  $\Psi(x) = \Psi(x + L_x)$ , pretože pri zmene polohy z  $x$  na  $x + L_x$  sa častica na kružnici dostane späť do tej istej polohy. Zobecnením tejto hraničnej podmienky na trojrozmernú vzorku sú periodické hraničné podmienky

$$\begin{aligned} \Psi(x + L_x, y, z) &= \Psi(x, y, z), \\ \Psi(x, y + L_y, z) &= \Psi(x, y, z), \\ \Psi(x, y, z + L_z) &= \Psi(x, y, z), \end{aligned} \quad (10.9)$$

známe tiež ako Born-von Karmanove hraničné podmienky.

Riešime teda Schrödingerovu rovnicu pre voľnú časticu.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) \Psi(\vec{r}) = \varepsilon \Psi(\vec{r}), \quad (10.10)$$

ktorej riešenie spĺňa hraničnú podmienku (10.9). Dá sa overiť dosadením do (10.10), že rovnici (10.10) vyhovuje deBroglieho vlna

$$\Psi(\vec{r}) = A e^{i\vec{k}\vec{r}} = A e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z} \quad (10.11)$$

s energiou

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (10.12)$$

kde  $k$  je veľkosť vektora  $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ . Pretože podľa kvantovej mechaniky  $|\Psi(\vec{r})|^2 d\vec{r}$  je pravdepodobnosť nájsť časticu v bode  $\vec{r}$  z intervalu  $(\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r})$ , vlnová funkcia  $\Psi(\vec{r})$  musí spĺňať normovaciu podmienku

$$1 = \int d\vec{r} |\Psi(\vec{r})|^2, \quad (10.13)$$

kde sa integruje cez objem kvádra  $L_x \times L_y \times L_z$ . Keď dosadíme (10.11) do (10.13), dostaneme, že  $A = 1/\sqrt{L_x L_y L_z} = 1/\sqrt{V}$ , kde  $V = L_x L_y L_z$  je objem našej periodickej krabice. Takže

$$\Psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L_x L_y L_z}} e^{i\vec{k}\vec{r}}. \quad (10.14)$$

Význam vektora  $\vec{k}$  vidno, keď si všimneme, že vlnová funkcia  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \propto e^{i\vec{k}\vec{r}}$  je vlastná hodnota operátora hybnosti  $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ , kde  $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{d}{dx}$ , etc. Naozaj, funkcia

$$-i\hbar\nabla e^{i\vec{k}\vec{r}} = \hbar\vec{k}e^{i\vec{k}\vec{r}}. \quad (10.15)$$

Vlastná hodnota hybnosti častice v stave  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  je teda

$$\vec{p} = \hbar\vec{k} \quad (10.16)$$

a vlastná hodnota rýchlosti,  $\vec{v} = \vec{p}/m$ , takejto častice je

$$\vec{v} = \frac{\hbar\vec{k}}{m}. \quad (10.17)$$

Častica má teda nenulovú rýchlosť a preto môže niesť prúd. S ohľadom na (10.16) a (10.17) môžeme energiu (10.12) písať aj v tvare

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2}mv^2. \quad (10.18)$$

Vektor  $\vec{k}$  môžeme interpretovať ako vlnový vektor. Funkcia  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  je konštanta v každej rovine, kolmej na  $\vec{k}$ , pretože takéto roviny sú definované rovnicou  $\vec{k} \cdot \vec{r} = \text{const.}$  Zároveň je ale funkcia  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$  periodická pozdĺž čiar rovnobežných s vektorom  $\vec{k}$ , pričom periódou je (deBroglieho) vlnová dĺžka

$$\lambda = \frac{2\pi}{k}. \quad (10.19)$$

Teraz použijeme hraničné podmienky (10.9). Dosadíme do nich riešenie  $\Psi(\vec{r}) \propto e^{i\vec{k}\vec{r}}$  a dostaneme rovnice

$$e^{ik_x L_x} = 1, \quad e^{ik_y L_y} = 1, \quad e^{ik_z L_z} = 1. \quad (10.20)$$

Tieto rovnice sú splnené pre

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x}n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L_y}n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L_z}n_z, \quad (10.21)$$

kde

$$n_x = 0, \pm 1, \pm 2 \dots, \quad n_y = 0, \pm 1, \pm 2 \dots, \quad n_z = 0, \pm 1, \pm 2 \dots. \quad (10.22)$$

Všimnite si, ako sa vzt'ahy (10.21) a (10.22) líšia od vzt'ahov (10.4) a (10.5), platných pre obyčajnú krabicu.

Zbavili sme sa úspešne odrazov od stien krabice, vďaka čomu častici prislúcha nenulová rýchlosť. V ďalšom ešte budeme potrebovať poznať odpoveď na nasledujúcu otázku.

Zvoľme v kartézskej sústave osí  $k_x, k_y, k_z$  určitý objem veľkosti  $\Delta$  a pýtajme sa, koľko dovolených hodnôt  $\vec{k}$  sa nachádza v tomto objeme. Dovoľené hodnoty  $\vec{k}$  sú dané rovnicami (10.21) a (10.22). Z nich vidno, že dve susedné hodnoty  $k_x$  sa líšia o hodnotu  $2\pi/L_x$  a podobne, dve susedné  $k_y$  sa líšia o hodnotu  $2\pi/L_y$  a dve susedné  $k_z$  sa líšia o  $2\pi/L_z$ . Na jedno dovolené  $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$  teda pripadá v  $\vec{k}$ -priestore objem

$$\left(\frac{2\pi}{L_x}\right) \left(\frac{2\pi}{L_y}\right) \left(\frac{2\pi}{L_z}\right), \quad (10.23)$$

takže hustota dovolených hodnôt  $\vec{k}$  (alebo hustota stavov) v  $\vec{k}$  priestore je

$$\frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L_x}\right) \left(\frac{2\pi}{L_y}\right) \left(\frac{2\pi}{L_z}\right)} = \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3}. \quad (10.24)$$

Počet dovolených stavov  $\vec{k}$  v objeme  $\Delta$  dostaneme vynásobením hustoty stavov (10.24) objemom  $\Delta$ :

$$\text{počet stavov } \vec{k} \text{ v objeme } \Delta = \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3} \Delta. \quad (10.25)$$

V prípade častíc s nenulovým spinom je potrebné pravú stranu (10.25) ešte násobiť faktorom spinovej degenerácie  $g_s$ .

Na záver ešte vypočítajme veličinu  $\Phi(\varepsilon)$ , teda počet stavov s energiou  $\leq \varepsilon$ . Výpočet urobíme pre periodickú krabicu s hranami  $L_x = L_y = L_z = L$ . Myšlienka odvodenia je taká istá ako v prípade obyčajnej krabice v odseku 4.6, takže ju tu neopakujeme. Z rovníc (10.12), (10.21) a (10.22) máme vzťah

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^2 (2m\varepsilon) \equiv R^2, \quad (10.26)$$

kde  $R$  je polomer gule v priestore kartézskych osí  $n_x, n_y$  a  $n_z$ . Kvantové čísla  $\{n_x, n_y, n_z\}$  stavov s energiou  $\leq \varepsilon$  musia spĺňať nerovnosť

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \leq R^2, \quad (10.27)$$

t.j. v kartézskej sústave  $n_x, n_y, n_z$  tieto hodnoty ležia v objeme gule  $\frac{4}{3}\pi R^3$ . Jedna trojica  $\{n_x, n_y, n_z\}$  zaberá objem  $1 \times 1 \times 1$ , takže

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{1 \times 1 \times 1} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 (2m\varepsilon)^{3/2} = \frac{\pi}{6} \left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^3 (2m\varepsilon)^{3/2}. \quad (10.28)$$

Výsledok (10.28) je zhodný s výsledkom (4.37) vypočítaným pre obyčajnú krabicu. V nasledujúcich odsekoch tejto kapitoly však budeme nevyhnutne potrebovať najmä vzťahy (10.17) a (10.25), platné len pre periodickú krabicu.

## 10.2 Základy elektrickej vodivosti kryštalických látok.

V tomto odseku veľmi zjednodušene uvedieme niektoré poznatky z pevných látok. Zameriame sa na kryštalické pevné látky, v ktorých sú atómy umiestnené v uzloch periodickej

mriežky. Pokúsime sa jednoducho vysvetliť, prečo sa niektoré kryštalické látky chovajú ako kovy a iné ako izolanty resp. polovodiče.

Vezmime najjednoduchší kov, lítium. Atóm lítia,  ${}^3\text{Li}$ , má tri elektróny s elektrónovou štruktúrou  $1s^2, 2s^1$ . Dva elektróny s opačne orientovanými spinmi sa teda nachádzajú na orbitáli  $1s$  a tretí elektrón sa nachádza na orbitáli  $2s$ , na ktorom ostáva jedno neobsadené miesto pre opačný spin. Elektrón na orbitáli  $1s$  má diskkrétne hodnotu energie, ktorú označíme  $\varepsilon_1$ . Energiu elektrónu na orbitáli  $2s$  označíme  $\varepsilon_2$ . Platí, že  $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ , diskkrétne hladiny  $\varepsilon_1$  a  $\varepsilon_2$  sú teda oddelené energetickou medzerou  $E_g = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ .

Uvažujme najprv dva atómy lítia. Ak sú od seba veľmi vzdialené, elektrónová štruktúra každého z nich ostane nezmenená, t.j. v každom z nich sú na hladine  $\varepsilon_1$  dva elektróny s opačnými spinmi a na hladine  $\varepsilon_2$  jeden elektrón s určitou orientáciou spinu. Začneme obidva atómy k sebe približovať. Keď sa atómy dostanú k sebe tak blízko, že vlnové funkcie ich elektrónov sa začnú trochu prekrývať, prejaví sa Pauliho vylučovací princíp. Ten zakazuje, aby sa dva elektróny nachádzali v tom istom kvantovom stave. Preto sa každá z hladín  $\varepsilon_1$  a  $\varepsilon_2$  rozštiepi na dve nové hladiny, ktoré majú veľmi blízke ale rozdielne hodnoty. Máme teda dvojicu veľmi blízkyh hladín, pochádzajúcu z  $\varepsilon_1$ , a dvojicu veľmi blízkyh hladín, pochádzajúcu z  $\varepsilon_2$ , pričom energetická medzera medzi týmito dvojicami je približne  $E_g \sim \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ . Navyše, každá z hladín je spoločná obidvom atómom, pretože vďaka prekryvu elektrónových obalov už daný elektrón nepatrí presne jednému atómu. Oba atómy majú tak spoločných šesť elektrónov. Na dvojici hladín, ktorá vznikla rozštiepením hladiny  $\varepsilon_1$ , sa nachádzajú štyri elektróny, vždy dva s opačným spinom na tej istej hladine. Na dvojici hladín, ktorá vznikla rozštiepením hladiny  $\varepsilon_2$ , sa nachádzajú zvyšné dva elektróny. Ak tieto dva elektróny majú rovnako orientované spiny, tak jeden obsadí nižšiu a druhý vyššiu z hladín. V základnom stave obidva elektróny obsadia nižšiu z hladín s opačne orientovanými spinmi a vyššia hladina zostane voľná.

Uvažujme teraz  $N$  atómov lítia, rozmiestnených v uzloch kryštalickej mriežky. Predpokladajme hypoteticky, že mriežková konštanta tohoto kryštálu je tak veľká, že medzi atómami neexistuje žiadna interakcia, a začneme ju postupne zmenšovať. Keď sa vlnové funkcie elektrónov susedných atómov začnú prekrývať, začne sa uplatňovať Pauliho princíp podobne ako v prípade dvoch atómov, avšak s jedným významným rozdielom. V tomto prípade sa diskkrétne hladiny  $\varepsilon_1$  a  $\varepsilon_2$  rozštiepia každá na  $N$  hladín. Z diskkrétnej hladiny  $\varepsilon_1$  tak vznikne kvázispojité energetické páso skladajúci sa z  $N$  veľmi blízkyh hladín. Podobne, rozštiepením hladiny  $\varepsilon_2$  vznikne ďalší energetický pás, ktorý sa takisto skladá z  $N$  hladín. Tieto dva pásy sú oddelené energetickou medzerou  $E_g$ , ktorá je menšia než pôvodný rozdiel  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ . Opísaná situácia je typická pre všetky kryštalické pevné látky. Hovoríme, že elektróny v kryštále majú pásove energetické spektrum, pretože pôvodne diskkrétne hladiny  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3 \dots$ , charakteristické pre individuálne atómy, sa v kryštáli štiepia na energetické pásy oddelené energetickými medzerami.

Energia elektrónu povedzme v  $\nu$ -tom energetickom páse je vyjadrená skalárnou funkciou  $\varepsilon_\nu(\vec{k})$  vlnového vektora  $\vec{k}$ . Intuitívne si môžeme predstaviť, že závislosť  $\varepsilon_\nu(\vec{k})$  by sa "vyvinula" zo závislosti  $\varepsilon(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$ , keby sme voľný elektrón vystavili pôsobeniu periodického potenciálu kryštálu, ktorý sa zapína postupne. Podobne, rýchlosť voľného elektrónu  $\vec{v}(\vec{k}) = \hbar\vec{k}/m$  by sa vtedy zmenila na rýchlosť elektrónu v páse  $\nu$ ,  $\vec{v}_\nu(\vec{k})$ . Pravdaže, funkcie  $\varepsilon_\nu(\vec{k})$  a  $\vec{v}_\nu(\vec{k})$  majú vo všeobecnosti zložitejší tvar ako funkcie  $\varepsilon(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$  a  $\vec{v}(\vec{k}) = \hbar\vec{k}/m$ . Dôležité je, že pre ľubovoľný kryštál zostanú platiť vlastnosti

$$\varepsilon_\nu(\vec{k}) = \varepsilon_\nu(-\vec{k}) \quad , \quad \vec{v}_\nu(\vec{k}) = -\vec{v}_\nu(-\vec{k}) \quad , \quad (10.29)$$

ktoré mali funkcie  $\varepsilon(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$  a  $\vec{v}(\vec{k}) = \hbar \vec{k} / m$ .

Teraz sa zameriame na výklad elektrickej vodivosti kryštálu. Stredná rýchlosť elektrónov v energetickom páse  $\nu$  je

$$\vec{v}_D = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, s_z} \vec{v}_\nu(\vec{k}, s_z), \quad (10.30)$$

kde  $N$  je počet elektrónov v páse  $\nu$  a sumuje sa cez všetkých  $N$  obsadených stavov. Presnejšie, stav elektrónu v páse  $\nu$  je určený hodnotou vlnového vektora  $\vec{k}$  a priemetu spinu  $s_z$ , takže suma v (10.30) zahŕňa  $N/2$  obsadených hodnôt  $\vec{k}$  a dve možné hodnoty  $s_z$  pre dané  $\vec{k}$ . V rovnovážnom stave sú stavy  $\vec{k}$  a  $-\vec{k}$  obsadzované rovnako. Vtedy zo vzťahu (10.30) dostaneme  $\vec{v}_D = 0$ , pretože  $\vec{v}_\nu(\vec{k}) = \vec{v}_\nu(-\vec{k})$ .

Vonkajšie elektrické pole, pokiaľ nie je výnimočne silné, nenaruší pásovú štruktúru kryštálu, takže závislosti  $\varepsilon_\nu(\vec{k})$  a  $\vec{v}_\nu(\vec{k})$  zostanú rovnaké ako bez poľa. Účinok poľa sa prejaví v tom, že sa vlnový vektor  $\vec{k}$  elektrónu mení s časom  $t$  podľa kváziklasickej pohybovej rovnice

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{E}. \quad (10.31)$$

Inými slovami, elektrón v páse  $\nu$  pod vplyvom elektrického poľa  $\vec{E}$  prechádza z jedného stavu  $\vec{k}$  do ďalších. Nato, aby tieto prechody mohli nastať, musí však mať elektrón v páse  $\nu$  k dispozícii neobsadené stavy. V úplne obsadenom páse sa rovnica (10.31) vôbec neuplatní a podľa (10.30) je automaticky  $\vec{v}_D = 0$ , pretože každý člen  $\vec{v}_\nu(\vec{k})$  je presne kompenzovaný členom  $\vec{v}_\nu(-\vec{k}) = -\vec{v}_\nu(\vec{k})$ .

Vráťme sa k príkladu lítia. V kryštáli lítia, skladajúcom sa z  $N$  atómov, potrebujeme umiestniť do pásového spektra  $3N$  elektrónov. V základnom stave sa najprv začne zaplňovať najnižší energetický pás, ktorý vznikol rozštiepením hladiny  $\varepsilon_1$ . Ten obsahuje  $N$  hladín a na každej je miesto pre dva elektróny s opačnými spinmi, spolu  $2N$  voľných miest. Tie úplne zaplní  $2N$  elektrónov. Zvyšných  $N$  elektrónov sa umiestni v páse, ktorý vznikol rozštiepením hladiny  $\varepsilon_2$ . V tomto páse je takisto  $N$  hladín a na každej z nich dve voľné miesta pre opačné spiny. Preto  $N$  elektrónov zaplní postupne  $N/2$  najnižšie ležiacich hladín tak, že na každej budú dva elektróny s opačnými spinmi.  $N/2$  vyššie položených hladín, každá s miestom pre dva elektróny, ostane nezaplnených. To je príčina elektrickej vodivosti kovov: Elektróny z obsadených hladín majú k dispozícii voľné vyššie položené hladiny a preto je možné ich urýchľovať elektrickým poľom.

Vyjadříme vodivosť kovu za predpokladu, že energiu valenčných elektrónov môžeme zapísať v tvare

$$\varepsilon_c(\vec{k}) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}. \quad (10.32)$$

Namiesto  $\varepsilon_\nu(\vec{k})$  sme použili symbol  $\varepsilon_c(\vec{k})$ , kde index  $\nu = c$  pochádza z anglického *conducting*, pretože valenčné elektróny v kove sú elektrónmi vodivostnými. Konštanta  $E_c$  označuje minimum energie vodivostného pásu  $\varepsilon_c(\vec{k})$  a  $m_e$  je tzv. efektívna hmotnosť elektrónu vo vodivostnom páse. Vzťah (10.32) je vyjadrením skutočnosti, že vodivostné elektróny v kovoch sa v dobrom priblížení chovajú ako voľné, pričom aj hodnota  $m_e$  je v kovoch blízka hmotnosti voľného elektrónu. Rýchlosť vodivostného elektrónu s vlnovým vektorom  $\vec{k}$  je

$$\vec{v}_c(\vec{k}) = \frac{\hbar \vec{k}}{m_e}, \quad (10.33)$$

analogicky ako pre voľný elektrón. Derivovaním rovnice (10.33) podľa času dostaneme

$$\frac{d\vec{v}_D}{dt} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, s_z} \frac{d}{dt} \vec{v}_\nu(\vec{k}, s_z) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, s_z} \nabla_{\vec{k}} \vec{v}_\nu(\vec{k}, s_z) \frac{d\vec{k}}{dt} \quad (10.34)$$

Keď do pravej strany rovnice (10.34) dosadíme namiesto  $\vec{v}_\nu(\vec{k})$  vzťah (10.33) a za  $\frac{d\vec{k}}{dt}$  dosadíme z rovnice (10.31), po malej úprave dostaneme Newtonovu rovnicu

$$m_e \frac{d\vec{v}_D}{dt} = -e\vec{E}. \quad (10.35)$$

Pod vplyvom elektrického poľa teda už stredná rýchlosť elektrónu v neúplne obsadenom páse  $\nu = c$  nebude nulová. Elektróny začnú byť urýchľované a začne tiecť prúd. V rovnici (10.35) nie sú však započítané zrážky elektrónov s poruchami kryštalickej mriežky, ktoré v reálnom kryštále vždy existujú. Vplyv týchto zrážok započítava pohybová rovnica

$$m_e \frac{d\vec{v}_D}{dt} = -e\vec{E} - \frac{m_e \vec{v}_D}{\tau_e}, \quad (10.36)$$

kde člen  $m_e \vec{v}_D / \tau_e$  (tzv. trecí člen) pochádza od zrážok a čas  $\tau_e$  sa nazýva relaxačný čas. Keď kovom preteká stacionárny prúd, znamená to, že  $d\vec{v}/dt = 0$ . Vtedy z (10.36) dostaneme, že

$$\vec{v}_D = \frac{-e\tau_e}{m_e} \vec{E}. \quad (10.37)$$

Stredná rýchlosť  $\vec{v}_D$  sa nazýva aj driftová rýchlosť. Konečne, pre hodnotu elektrického prúdu v kove dostaneme vzťah

$$\vec{j} = -en_e \vec{v}_D = \frac{e^2 \tau_e n_e}{m_e} \vec{E}, \quad (10.38)$$

kde  $n_e = N_e/V$  je koncentrácia vodivostných elektrónov ( $N_e$  tu označuje počet valenčných elektrónov kovu) a

$$\sigma_e = \frac{e^2 \tau_e n_e}{m_e} \quad (10.39)$$

je merná elektrická vodivosť kovu. V kovoch  $n_e$  nezávisí od teploty a hodnota  $\tau_e$  s rastúcou teplotou mierne klesá, takže merná vodivosť kovu, maximálna pri nulovej teplote, s rastúcou teplotou mierne klesá.

Ešte poznámka k fyzikálnemu významu trecieho člena v rovnici (10.36). Predstavme si, že pole  $\vec{E}$  bolo zapnuté tak dlho, že sa ustanovila stacionárna rýchlosť (10.37). Keď pole  $\vec{E}$  zrazu vypneme, riešením rovnice (10.36) pre  $\vec{E} = 0$  bude závislosť

$$\vec{v}_D(t) = \vec{v}_D(0) e^{-\frac{t}{\tau_e}}, \quad (10.40)$$

kde  $\vec{v}_D(0)$  je rýchlosť (10.37). Vidíme, že  $\vec{v}_D(t)$  s časom exponenciálne relaxuje k nule pričom rýchlosť tejto relaxácie určuje práve relaxačný čas  $\tau_e$ .

Uvažujme teraz materiál, ktorý pri nulovej teplote nemá v páse  $\varepsilon_c(\vec{k})$  žiaden elektrón a pás  $\varepsilon_v(\vec{k})$  ležiaci pod pásom  $\varepsilon_c(\vec{k})$  má úplne obsadený valenčnými elektrónmi. Ako sme už uviedli, elektróny v úplne obsadenom páse nemôže vonkajšie elektrické pole urýchliť. Takýto materiál je teda *izolant*. Pás  $\varepsilon_v(\vec{k})$  sa nazýva valenčný pás a úplne voľný pás  $\varepsilon_c(\vec{k})$

sa naďalej nazýva vodivostný pás. Pokiaľ je energetická medzera  $E_g$  medzi valenčným a vodivostným pásom veľmi široká, materiál zostane izolantom aj pri teplotách rôznych od nuly. Pokiaľ je ale energetická medzera  $E_g$  dostatočne úzka, elektróny budú s rastúcou teplotou tepelne excitované z valenčného do vodivostného pásu. Materiál, ktorý bol pri nulovej teplote izolant, sa takto stane vodivým a jeho vodivosť bude s rastúcou teplotou veľmi rýchlo narastať. Takéto materiály nazývame *polovodiče*.

Príkladom izolantu je diamant (známa forma uhlíka), ktorý má  $E_g \sim 5eV$ , k najznámejším polovodičom patria kremík ( $E_g \sim 1.1eV$ ), germánium ( $E_g \sim 0.7eV$ ) a *GaAs* ( $E_g \sim 1.5eV$ ). Aj v týchto materiáloch je princíp vytvárania energetického spektra ten istý ako v popísanom prípade kryštálu lítia, len samotný opis vzniku pásov by bol komplikovanejší. (Napríklad, okrem orbitálov typu  $s$  sú obsadzované aj  $p$ -orbitály.)

### 10.3 Štatistika elektrónov a dier v polovodičoch

Venujme sa elektrickej vodivosti polovodičov. Excitáciou elektrónu z valenčného pásu do vodivostného pásu vznikne elektrón vo vodivostnom pásu a prázdny stav vo valenčnom pásu. Na tento proces môžeme pozerat' ako na vznik diery vo valenčnom pásu a vznik elektrónu vo vodivostnom pásu. Uvažujme valenčný pás s jednou dierou v stave  $\vec{k}', s'_z$ . Takýto valenčný pás prispieva k hustote elektrického prúdu hodnotou

$$\vec{j} = \frac{-e}{V} \sum_{\substack{\vec{k} \neq \vec{k}' \\ s_z = s'_z}} \vec{v}_v(\vec{k}, s_z), \quad (10.41)$$

kde  $-e/V$  je hustota náboja elektrónu a sumuje sa cez všetky stavy  $\vec{k}, s_z$  valenčného pásu s výnimkou neobsadeného stavu  $\vec{k}', s'_z$ . Vzt'ah (10.41) prepíšeme na tvar

$$\vec{j} = \frac{-e}{V} \sum_{\vec{k}, s_z} \vec{v}_v(\vec{k}, s_z) - \left( \frac{-e}{V} \right) \vec{v}_v(\vec{k}', s'_z) = \frac{e}{V} \vec{v}_v(\vec{k}', s'_z). \quad (10.42)$$

Vidíme, že jedna diera vo valenčnom pásu nesie prúd ako častica s nábojom  $+e$ .

Pre energiu elektrónu vo vodivostnom pásu polovodiča platí to isté [vzt'ah (10.32)] ako pre kov, t.j.

$$\varepsilon_c(\vec{k}) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}. \quad (10.43)$$

Znovu,  $E_c$  je minimum energie vodivostného pásu a  $m_e$  je efektívna hmotnosť elektrónu. Energiu elektrónu vo valenčnom pásu,  $\varepsilon_v(\vec{k})$ , popíšeme vzt'ahom

$$\varepsilon_v(\vec{k}) = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h}, \quad (10.44)$$

kde  $E_v$  je maximum (vrchol) valenčného pásu a  $m_h$  je efektívna hmotnosť diery. Energetická medzera

$$E_g = E_c - E_v \quad (10.45)$$

sa nazýva aj zakázaný pás.

Vzt'ahy (10.43) a (10.44) sú aproximácie, ktoré stačia na popis typického správania polovodičov. Veľmi dobre platia v blízkosti minima vodivostného pásu a maxima valenčného



páso najmä v tzv. priamych polovodičoch (napr. GaAs), v ktorých funkcie  $\varepsilon_c(\vec{k})$  a  $\varepsilon_v(\vec{k})$  majú minimum resp. maximum pre to isté  $\vec{k}$ , teda pre  $\vec{k} = 0$ . Z faktu, že pre  $\vec{k} = 0$  má  $\varepsilon_c(\vec{k})$  minimum a  $\varepsilon_v(\vec{k})$  maximum, vyplýva, že konštanty  $m_e$  a  $m_h$  musia byť pozitívne. Typické experimentálne hodnoty sú  $m_e = 0.067m$  a  $m_h = 0.44m$  pre GaAs,  $m_e = 0.55m$  a  $m_h = 0.37m$  pre germánium a  $m_e = 1.1m$  a  $m_h = 0.56m$  pre kremík. Vidno, že na rozdiel od kovov sú v polovodičoch efektívne hmotnosti elektrónov značne odlišné od hmotnosti  $m$  voľného elektrónu. To isté platí o efektívnych hmotnostiach dier.

Ideme vypočítať (strednú hodnotu) koncentrácie elektrónov a dier v polovodiči v závislosti od teploty. Prepíšeme vzťah (9.38) pre elektróny vo vodivostnom páse polovodiča:

$$N_e = \sum_{\forall k_x, k_y, k_z, s_z} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_c(\vec{k}) - \mu}{k_B T}} + 1}, \quad (10.46)$$

kde  $N_e$  je počet elektrónov vo vodivostnom páse  $\varepsilon_c(\vec{k})$  a sumuje sa cez všetky stavy  $k_x, k_y, k_z, s_z$  vo vodivostnom páse. Počet dier vo valenčnom páse  $\varepsilon_v(\vec{k})$  vyjadríme vzťahom

$$N_h = \sum_{\forall k_x, k_y, k_z, s_z} \left[ 1 - \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_v(\vec{k}) - \mu}{k_B T}} + 1} \right], \quad (10.47)$$

kde výraz

$$1 - \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_v(\vec{k}) - \mu}{k_B T}} + 1} \quad (10.48)$$

je stredný počet prázdnych miest v stave  $\vec{k}, s_z$ . Sumy cez  $\vec{k}$  v (10.46) a (10.47) zameníme za integrály podľa vzťahu

$$\sum_{\forall k_x, k_y, k_z, s_z} \rightarrow 2 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{V}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z, \quad (10.49)$$

kde sme využili vzťah (10.25), v ktorom sme položili  $\Delta = dk_x dk_y dk_z$  a  $L_x L_y L_z = V$ . Po malej úprave vzťahov (10.46) a (10.47) dostaneme

$$n_e = \frac{N_e}{V} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_c(\vec{k}) - \mu}{k_B T}} + 1} \quad (10.50)$$

a

$$n_h = \frac{N_h}{V} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \frac{1}{e^{\frac{\mu - \varepsilon_v(\vec{k})}{k_B T}} + 1}, \quad (10.51)$$

kde  $n_e$  a  $n_h$  sú koncentrácie elektrónov a dier. Za predpokladu, že

$$e^{\frac{\varepsilon_c(\vec{k}) - \mu}{k_B T}} \gg 1, \quad e^{\frac{\mu - \varepsilon_v(\vec{k})}{k_B T}} \gg 1, \quad (10.52)$$

môžeme v (10.50) a (10.51) zanedbať jednotku v menovateli funkcie pod integrálom. Po úprave dostaneme

$$n_e = \frac{2}{(2\pi)^3} e^{\frac{\mu - E_c}{k_B T}} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} dk_z e^{-\frac{\hbar^2 k^2}{2m_e k_B T}} \quad (10.53)$$

a

$$n_h = \frac{2}{(2\pi)^3} e^{\frac{E_v - \mu}{k_B T}} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} dk_z e^{-\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h k_B T}}, \quad (10.54)$$

kde sme za  $\varepsilon_c(\vec{k})$  dosadili vzťah (10.43) a za  $\varepsilon_v(\vec{k})$  vzťah (10.44). Pretože  $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ , v (10.53) a (10.54) máme dočinenia s tromi Laplaceovými integrálmi typu

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk_x e^{-\frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_{e,h} k_B T}} = \sqrt{\frac{2\pi m_{e,h} k_B T}{\hbar^2}}. \quad (10.55)$$

Dostaneme výsledky

$$n_e = N_c e^{\frac{\mu - E_c}{k_B T}}, \quad (10.56)$$

$$n_h = N_v e^{\frac{E_v - \mu}{k_B T}}, \quad (10.57)$$

kde

$$N_c = 2 \left( \frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (10.58)$$

je tzv. efektívna hustota stavov na dne vodivostného pásu a

$$N_v = 2 \left( \frac{m_h k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (10.59)$$

je tzv. efektívna hustota stavov pri vrchole valenčného pásu. Výsledky (10.56) až (10.59) platia obecné pre ľubovoľný polovodič, t.j. pre čistý (tzv. intrinzický) polovodič ako aj pre polovodič s prímiesami. Obecné platí aj užitočný vzťah

$$n_e n_h = N_c N_v e^{-\frac{E_c - E_v}{k_B T}} = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{k_B T}}, \quad (10.60)$$

ktorý sme získali vynásobením rovnice (10.56) rovnicou (10.57). Vzhľadom na predpoklad (10.52) všetky tieto vzťahy platia, ak

$$\frac{n_e}{N_c} = e^{\frac{\mu - E_c}{k_B T}} \ll 1, \quad \frac{n_h}{N_v} = e^{\frac{E_v - \mu}{k_B T}} \ll 1. \quad (10.61)$$

O chvíľu odvodíme  $\mu$  pre intrinzický aj prímiesný polovodič, takže čitateľ môže splnenie nerovností (10.61) overiť späť dosadením za  $\mu$ .

V intrinzickom polovodiči musí platiť, že

$$n_e = n_h \equiv n_i, \quad (10.62)$$

kde  $n_i$  označuje koncentráciu elektrónov (dier) v intrinzických podmienkach. Odtiaľ a zo vzťahu (10.60) dostaneme

$$n_e n_h = n_i^2 = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{k_B T}}, \quad (10.63)$$

kde rovnica  $n_e n_h = n_i^2$  platí pre ľubovoľný (intrinzický aj prímiesný) polovodič a

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \cdot e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}. \quad (10.64)$$

Keď do rovnice (10.62) dosadíme vzt'ahy (10.56) a (10.57), dostaneme vzt'ah pre chemický potenciál v intrinzickom polovodiči,

$$\mu = \frac{E_c + E_v}{2} - \frac{3}{4}k_B T \ln \frac{m_e}{m_h} = E_v + \frac{E_g}{2} - \frac{3}{4}k_B T \ln \frac{m_e}{m_h}. \quad (10.65)$$

Všimnime si, že posledný člen na pravej strane (10.65) je zvyčajne zanedbateľný v porovnaní s  $E_g/2$ , pretože  $E_g \simeq 1\text{eV}$ ,  $k_B T \simeq 20\text{meV}$  a  $m_e \simeq m_h$ . To znamená, že

$$\mu \simeq E_v + \frac{E_g}{2}, \quad (10.66)$$

teda chemický potenciál intrinzického polovodiča leží takmer presne v strede zakázaného pásu.

Odhadnime  $n_i$  napr. pre kremík pri teplote  $T = 300\text{K}$ . Pre  $m_e = 1.1m$ ,  $m_h = 0.56m$  a  $E_g \simeq 1.1\text{eV}$  nám vzt'ah (10.64) dá hodnotu

$$n_i \approx 1.5 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}. \quad (10.67)$$

Odporúčame urobiť odhad aj pre germánium a GaAs s parametrami uvedenými v texte.

Teraz definujeme niekoľko označení. Chemický potenciál  $\mu$  v intrinzickom polovodiči označíme symbolom  $E_i$ , takže podľa (10.65)

$$E_i \equiv \mu = E_v + \frac{E_g}{2} - \frac{3}{4}k_B T \ln \frac{m_e}{m_h}. \quad (10.68)$$

Výsledok pre intrinzickú koncentráciu  $n_i$  môžeme zapísať aj v tvare

$$n_i = N_c \cdot e^{\frac{E_i - E_c}{k_B T}} = N_v \cdot e^{\frac{E_v - E_i}{k_B T}}.$$

Nakoniec prepíšeme (10.56) a (10.57) ako

$$n_e = N_c e^{\frac{\mu - E_c + E_i - E_i}{k_B T}} = n_i e^{\frac{\mu - E_i}{k_B T}}, \quad (10.69)$$

$$n_h = N_v e^{\frac{E_v - \mu + E_i - E_i}{k_B T}} = n_i e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}}. \quad (10.70)$$

Venujme sa polovodiču typu  $n$ , teda polovodiču s prímiesnymi atómami, ktoré sa chovajú ako donory. Donor je napríklad atóm fosforu v kryštalickej mriežke kremíka. Atóm fosforu má päť valenčných elektrónov, o jeden viac ako atóm kremíka. Keď sa zabuduje do prázdneho uzla kryštalickej mriežky kremíka, jeho piaty valenčný elektrón je z hľadiska kovalentnej väzby kremíkového kryštálu nadbytočný. Tomuto nadbytočnému elektrónu stačí dodať ionizačnú energiu  $U \simeq 10\text{meV}$ , aby sa začal voľne pohybovať po kryštáli, t.j. aby z viazaného stavu na atóme fosforu prešiel do vodivostného pásu  $\varepsilon_c(\vec{k})$  kryštálu.

Chceme určiť koncentrácie  $n_e$  a  $n_h$  elektrónov a dier a chemický potenciál  $\mu$  pre polovodič s koncentráciou donorov  $N_D$ . V takomto polovodiči musí platiť tzv. podmienka elektroneutralnosti

$$N_D^+ + n_h = n_e, \quad (10.71)$$

kde  $N_D^+$  je koncentrácia donorov, ktoré sú ionizované. Podmienka (10.71) hovorí, že počet elektrónov vo vodivostnom pásu musí byť presne rovný počtu chýbajúcich elektrónov vo valenčnom pásu plus počtu chýbajúcich elektrónov na donoroch.

Podmienka (10.71) umožňuje vypočítať chemický potenciál  $\mu$ . Nižšie ukážeme, že v mnohých prakticky dôležitých prípadoch sú v polovodiči typu  $n$  veľmi dobre splnené vzťahy

$$N_D^+ \simeq N_D \quad (10.72)$$

a

$$n_h \ll N_D. \quad (10.73)$$

Ak platí (10.72) a (10.73), podmienka (10.71) sa zjednoduší na

$$n_e \simeq N_D. \quad (10.74)$$

Keď dosadíme do (10.74) vzťah (10.69), dostaneme výsledok pre chemický potenciál polovodiča typu  $n$ ,

$$\mu = E_i + k_B T \ln \frac{N_D}{n_i} \simeq E_v + \frac{E_g}{2} + k_B T \ln \frac{N_D}{n_i}. \quad (10.75)$$

V praktických situáciách je v podstate vždy  $N_D \gg n_i$ , takže podľa (10.75) sa chemický potenciál vďaka donorom posúva od stredu zakázaného pásu smerom hore k vodivostnému pásu. Napr. v kremíku je  $E_g/2 \simeq 0.505 \text{ eV}$  a  $n_i(300\text{K}) \simeq 1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , takže pre  $N_D \simeq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  je  $k_B T \ln(N_D/n_i) \simeq 0.407 \text{ eV}$ , čo je porovnateľné s  $E_g/2$ .

Vráťme sa k aproximáciám (10.72) a (10.73). Aproximácia (10.72) platí, ak je ionizačná energia  $U$  donoru menšia ako tepelná energia  $k_B T$ , ktorá ionizáciu spôsobuje. Napríklad, pre fosfor v kryštáli kremíka je  $U \simeq 10 \text{ meV}$ , takže (10.72) v kremíku platí pre  $T \gtrsim 100\text{K}$ . Čo sa týka nerovnosti (10.73), tá platí vynikajúco. Podľa (10.63) platí obecný vzťah

$$n_e n_h = n_i^2. \quad (10.76)$$

Odtiaľ a z (10.74) je

$$n_h = \frac{n_i^2}{n_e} \simeq \frac{n_i^2}{N_D} \sim 10^3 \text{ cm}^{-3} \quad (10.77)$$

pre  $n_i \simeq 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  a  $N_D \simeq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Koncentrácia dier v polovodiči typu  $n$  je zvyčajne zanedbateľne malá.

Ešte k aproximácii (10.72). Keby sme ju nepoužili, museli by sme poznať vyjadrenie pre  $N_D^+$  ako funkciu parametrov  $N_D$ ,  $\mu$ ,  $T$  a  $U$ . Odvodenie výrazu  $N_D^+ = f(N_D, \mu, T, U)$  je jednoduchá úloha štatistickej fyziky, ale tu sa jej už venovať nebudeme. Výraz sa totiž pre  $k_B T \lesssim U$  zjednoduší na (10.72), takže by len potvrdil vyššie uvedené závery.

V polovodiči typu  $p$  sú prímiesami akceptory. Akceptor je prímiesný atóm schopný zachytiť valenčný elektrón a tak vytvoriť dieru vo valenčnom pásu  $\varepsilon_v(\vec{k})$ . Pri výpočte chemického potenciálu by sa vtedy štartovalo z rovnice

$$n_h = n_e + N_A^-, \quad (10.78)$$

kde  $N_A^-$  je koncentrácia ionizovaných (záporne nabitých) akceptorov. Analogickým postupom ako pre polovodič typu  $n$  by sme dostali

$$\mu = E_i - k_B T \ln \frac{N_A}{n_i} \simeq E_v + \frac{E_g}{2} - k_B T \ln \frac{N_A}{n_i}. \quad (10.79)$$

Chemický potenciál polovodiča typu  $p$  je teda posunutý od stredy zakázaného pásu smerom dolu k valenčnému pásu. Pre  $N_A \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  by sme opäť dostali posun  $k_B T \ln(N_A/n_i) \approx 0.407 \text{ eV}$ .

V literatúre o polovodičoch sa obvykle namiesto termínu chemický potenciál používa termín Fermiho energia a namiesto symbolu  $\mu$  sa používa symbol  $\varepsilon_F$ . Táto terminológia nie je správna pretože Fermiho energia (najvyššia obsadená energetická hladina v degenerovanom plyne fermiónov) a chemický potenciál sú vo všeobecnosti dve rôzne veci. Treba si teda byť vedomý toho, že ak sa hovorí o Fermiho energii v polovodiči, má sa väčšinou na mysli chemický potenciál.

Na záver vyjadríme elektrickú vodivosť polovodiča. Príspevok od elektrónov sa odvodzuje takisto ako vzťahy (10.38) a (10.39) pre elektróny v kove. Príspevok od dier netreba odvodzovať osobitne. Je zrejmé, že v elektrickom poli driftujú opačným smerom ako elektróny. Keďže ale nesú kladný náboj, elektrický prúd nesú tým istým smerom ako elektróny. Mernú elektrickú vodivosť polovodiča teda môžeme rovno zapísať ako súčet elektrónových a dierových vodivostí,

$$\sigma = \frac{e^2 \tau_e n_e}{m_e} + \frac{e^2 \tau_h n_h}{m_h}, \quad (10.80)$$

kde relaxačný čas  $\tau_h$  je vo všeobecnosti odlišný od  $\tau_e$ . Pre intrinzičný polovodič dostaneme

$$\sigma = e^2 \left( \frac{\tau_e}{m_e} + \frac{\tau_h}{m_h} \right) \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}}, \quad (10.81)$$

teda exponenciálne rýchly rast s rastúcou teplotou a  $\sigma = 0$  pre  $T \rightarrow 0$ . Pre prímesový polovodič napr. typu  $n$  máme pre dostatočne vysoké teploty  $n_e \simeq N_d \gg n_h$  a vtedy platí

$$\sigma \simeq e^2 \frac{\tau_e N_D}{m_e}. \quad (10.82)$$

V režime  $n_e = N_D$  vodivosť s rastúcou teplotou mierne klesá, pretože klesá  $\tau_e$ . Pri nízkych teplotách, ktoré sme neuvažovali, by sa elektróny zachytili späť na donory a opäť by bolo  $\sigma = 0$  pre  $T \rightarrow 0$ .

## 10.4 Termoelektrónová emisia z kovu do vákuu

Uvažujme dve kovové elektródy umiestnené vo vákuu. Keď na elektródy priložíme elektrické napätie, na prvý pohľad medzi nimi nemôže tiecť žiaden elektrický prúd, pretože vákuum je dokonalý izolant. Experiment však ukazuje, že medzi elektródami tečie prúd, ktorý závisí od teploty ako

$$I \propto e^{-\frac{\Phi}{k_B T}}, \quad (10.83)$$

kde  $\Phi$  je konštanta s rozmerom energie. Táto konštanta je pre rôzne kovy rôzna, jej veľkosť je niekoľko elektrónvoltov.

Kvalitatívne vysvetlenie experimentu je nasledovné. Vodivostné elektróny sa pohybujú ako voľné častice po celej vzorke kovu. Keď elektrón príde k povrchu kovu, opustiť kov cez povrch mu bránia elektrostatické sily. Elektrón mimo vzorky je totiž priťahovaný naspäť do vzorky nekompensovaným kladným nábojom iónu, ktorý za sebou zanechal. V modeli častice v krabici túto priťahujúcu silu reprezentuje nekonečne vysoká potenciálová bariéra, takže elektrón za žiadnych okolností z krabice neunikne. V reálnom kove je však

situácia trochu iná. Vodivostný elektrón v kove má konštantnú potenciálnu energiu  $E_c$ , kde  $E_c$  je dno vodivostného pásu. Vo vákuu má voľný elektrón takisto konštantnú potenciálnu energiu, tá je však od  $E_c$  väčšia o konečnú hodnotu  $\chi$ . Veličina  $\chi$  je teda výška potenciálovej bariéry na povrchu kovu, ktorú elektrón musí prekonať, aby mohol opustiť kov. Uvažujme polpriestor  $x < 0$  vyplnený kovom a polpriestor  $x > 0$  vyplnený vákuom, kde  $x$  je súradnicová os kolmá na povrch kovu. Elektrón, ktorý má v kove v smere osi  $x$  rýchlosť

$$v_x = \hbar k_x / m > 0, \quad (10.84)$$

sa blíži k povrchu. Je zrejme, že pokiaľ jeho kinetická energia spĺňa nerovnosť

$$\frac{1}{2} m v_x^2 > \chi \quad \text{resp.} \quad \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} > \chi, \quad (10.85)$$

tak bariéru  $\chi$  prekoná a môže kov cez povrch opustiť. Keď sa elektrón ocitne v evakovanom priestore medzi elektródami, vonkajšie elektrické pole (vhodnej polarita) ho strhne k druhej elektróde a cez vákuum tečie prúd. Počet elektrónov v kove, ktoré majú kinetickú energiu dostatočnú na prekonanie bariéry  $\chi$ , musí s teplotou rásť. Preto prúd s teplotou rastie. Teraz tento tzv. termoemisný prúd vypočítame.

Uvažujme v kove dostatočne blízko k povrchu oblasť tvaru kvádra s hranami  $L_x$ ,  $L_y$  a  $L_z$  a v tejto oblasti elektróny, ktoré spĺňajú Born-vonKarmanove hraničné podmienky. Hustota elektrického prúdu, ktorú nesie v smere osi  $x$  jeden elektrón v stave  $(k_x, k_y, k_z, s_z)$ , je zrejme

$$\frac{-e}{L_x L_y L_z} \frac{\hbar k_x}{m}, \quad (10.86)$$

kde  $-e/L_x L_y L_z$  je hustota elektrického náboja elektrónu. V termodynamicknej rovnováhe je stredný počet elektrónov v stave  $(k_x, k_y, k_z, s_z)$  daný Fermiho-Diracovým rozdelením (9.34). Vzt'ah

$$j = \sum_{\substack{\forall k_x > k_{x_{min}} \\ \forall k_y, k_z, s_z}} \frac{-e}{L_x L_y L_z} \frac{\hbar k_x}{m} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon(\vec{k}) - \mu}{k_B T}} + 1}, \quad (10.87)$$

kde

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m} \quad (10.88)$$

a

$$k_{x_{min}} \equiv \frac{\sqrt{2m\chi}}{\hbar}, \quad (10.89)$$

vyjadruje hustotu elektrického prúdu, ktorú nesú všetky obsadené stavy  $(k_x, k_y, k_z, s_z)$  spĺňajúce nerovnosti (10.84) a (10.85). Z (10.85) vidno, že  $\hbar k_{x_{min}}/m$  je minimálna rýchlosť, ktorú elektrón (ak dorazí k povrchu) potrebuje na prekonanie povrchovej bariéry  $\chi$ .

Vzt'ah (10.87) je teda prúd tých elektrónov, ktoré smerujú k povrchu kovu a majú energiu postačujúcu na prekonanie povrchovej bariéry. Predpokladáme, že uvažovaná oblasť  $L_x L_y L_z$  je k povrchu kovu tak blízko, že všetky elektróny v sume (10.87) stihnú dôjsť k povrchu skôr, ako by utrpeli zrážku s poruchami kryštalickej mriežky. Preto celý prúd (10.87) opustí kov a pokračuje cez vákuum k druhej elektróde. To ale znamená, že v stavoch  $k_x < -k_{x_{min}}$  sa nemôžu nachádzať žiadne elektróny, pretože elektróny s  $k_x > k_{x_{min}}$  neboli povrchom odrazené naspäť. Preto v (10.87) sumujeme len cez všetky  $k_x > k_{x_{min}}$ .

Zameníme v (10.87) sumu za integrál [podobne ako vo vzťahu (10.46)]. Dostaneme

$$j = 2 \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi)^3} \int_{k_{x_{min}}}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \frac{-e}{L_x L_y L_z} \frac{\hbar k_x}{m} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon(\vec{k})-\mu}{k_B T}} + 1} \quad (10.90)$$

$$\simeq \frac{-e\hbar}{4\pi^3 m} \int_{k_{x_{min}}}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} dk_z k_x \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon(\vec{k})-E_F}{k_B T}} + 1}$$

kde sme urobili priblíženie pre degenerovaný plyn,  $\mu \simeq \mu(T=0) = E_F$ . Rozdiel energií  $\chi - E_F$  nadobúda v kovoch hodnoty

$$\chi - E_F \sim 2 - 4 eV. \quad (10.91)$$

Keďže vo vzťahu (10.90) vystupujú len elektróny s energiami

$$\varepsilon(\vec{k}) > \chi,$$

vzhľadom na (10.91) platí, že  $\varepsilon(\vec{k}) - E_F \gtrsim 2 - 4eV$ . Odtiaľ vidno, že

$$\varepsilon(\vec{k}) - E_F \gg k_B T \text{ resp. } e^{\frac{\varepsilon(\vec{k})-E_F}{k_B T}} \gg 1, \quad (10.92)$$

čo platí pre teploty  $T \lesssim 3000K$ . Vo vzťahu (10.90) môžeme teda urobiť aproximáciu

$$\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon(\vec{k})-E_F}{k_B T}} + 1} \simeq \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon(\vec{k})-E_F}{k_B T}}} = e^{\frac{E_F - \varepsilon(\vec{k})}{k_B T}}. \quad (10.93)$$

Dostaneme

$$j \simeq \frac{-e\hbar}{4\pi^3 m} \int_{k_{x_{min}}}^{\infty} dk_x k_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} dk_z e^{\frac{E_F - \varepsilon(\vec{k})}{k_B T}}$$

$$= \frac{-e\hbar}{4\pi^3 m} e^{\frac{E_F}{k_B T}} \int_{k_{x_{min}}}^{\infty} dk_x k_x e^{-\frac{\hbar^2 k_x^2}{2mk_B T}} \int_{-\infty}^{\infty} dk_y e^{-\frac{\hbar^2 k_y^2}{2mk_B T}} \int_{-\infty}^{\infty} dk_z e^{-\frac{\hbar^2 k_z^2}{2mk_B T}}. \quad (10.94)$$

Zdôrazníme, že aproximácia (10.93) neznamená, že elektrón v kove sa neriadí Fermiho-Diracovým rozdelením. Aproximácia (10.93) platí len pre malú časť elektrónov s výnimočne vysokými energiami.

Prvý z integrálov na pravej strane (10.94) je

$$\int_{k_{x_{min}}}^{\infty} dk_x k_x e^{-\frac{\hbar^2 k_x^2}{2mk_B T}} = \frac{mk_B T}{\hbar^2} \int_{\chi/k_B T}^{\infty} dx e^{-x} = \frac{mk_B T}{\hbar^2} e^{-\chi/k_B T}, \quad (10.95)$$

kde sme za  $k_{x_{min}}$  dosadili (10.89). Druhý a tretí integrál sú Laplaceove integrály, každý má hodnotu  $(2\pi mk_B T)^{1/2}/\hbar$ . Konečný výsledok pre termoemisný prúd má tvar

$$j = -\frac{em}{2\pi^2 \hbar^3} (k_B T)^2 e^{-\frac{\chi - E_F}{k_B T}} = -A T^2 e^{-\frac{\Phi}{k_B T}} \quad (10.96)$$

kde

$$\Phi = \chi - E_F \quad (10.97)$$

je tzv. výstupná práca (energia potrebná na to, aby elektrón z Fermiho hladiny v kove mohol prejsť do vákuu), a

$$A = \frac{em}{2\pi^2\hbar^3}k_B^2 = 1.2 \times 10^6 \text{ amp} \cdot \text{m}^{-2} \text{K}^{-2} \quad (10.98)$$

je Richardsonova konštanta. Vzťah (10.96) je Richardsonova-Dushmanova formula.

Vzťah (10.96) sme pre jednoduchosť odvádzali za predpokladu, že energia elektrónu v kove má tvar  $\varepsilon(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$ , teda tvar zhodný s energiou voľného elektrónu vo vákuu. To isté odvodenie sa dá spraviť aj pre obecný disperzný zákon  $\varepsilon(\vec{k})$ . Výsledok výjde rovnaký, len argumentácia je zdĺhavejšia. Richardsonova konštanta  $A$  obsahuje len fundamentálne konštanty a jediný materiálový parameter vo vzťahu (10.96) je výstupná práca  $\Phi$ . Zo vzťahu (10.96) vyplýva, že keď meriame  $\ln(j/T^2)$  ako funkciu  $1/k_B T$ , výsledná závislosť je priamka so smernicou  $-\Phi$ . Týmto spôsobom môžeme určiť  $\Phi$  experimentálne pre každý materiál.

Richardson a Dushman pri odvodzovaní svojej formuly ešte nepoznali Fermiho-Diracove rozdelenie a v (10.96) rovno použili Boltzmannove rozdelenie. Keď že ich formulu potvrdzoval experiment, považovalo sa to za dôkaz, že elektróny v kove sa riadia Boltzmannovým rozdelením. Tento omyl bol dosť dlho prekážkou na ceste za výsledkom, že elektróny v kove sú v skutočnosti fermióny.