

Kapitola 6

Grandkanonický soubor

6.1 Rozdělovací funkce grandkanonického rozdělení

6.1.1 Opakování z termodynamiky – otevřené systémy

Grandkanonický soubor popisuje systém, který si může se svým okolím vyměňovat nejenom energii, ale také částice. V termodynamice takové systémy nazýváme otevřené. Pojďme připomenout několik pojmů, které budeme v následujícím textu potřebovat.

Pro vnitřní energii systému dle spojených termodynamických zákonů platí

$$dU = A da + T dS + \mu_m dn = A da + T dS + \mu d\bar{N}, \quad (6.1)$$

kde $\delta W = A da$ je diferenciál práce¹, $\delta Q = T dS$ je diferenciál tepla a μ je tzv. **chemický potenciál**. Z diferenciálu $\mu d\bar{N}$ vidíme, že chemický potenciál má rozměr energie. Jedná se tedy o energii, o kterou se změní (klesne nebo vzroste) vnitřní energie, pokud systém přijme jednu částici.

Takto jsme chemický potenciál μ zavedli matematicky. Pokud bychom chtěli jeho význam přiblížit spíše „intuitivně“, pak o něm můžeme hovořit jako o energii dané jen tím, že částice v systému existuje. V termodynamice častěji používáme diferenciál $\mu_m dn$, kde μ_m je chemický potenciál vztahovaný na jeden mol částic. Abychom byli přesní, tak N pro nás bude v následujícím textu představovat okamžitý počet částic (počet částic v daném mikrostavu), proto v uvedeném diferenciálu je správně uvedena střední hodnota počtu

¹V mechanických systémech, které budeme uvažovat dále, platí $\delta W = A da = -p dV$.

částic $\bar{N}$, tj. makroskopická, a nikoli mikroskopická veličina. Počet částic N fluktuuje kolem střední hodnoty $\bar{N}$.

V předchozí kapitole, kde jsme se zabývali kanonickým rozdělením, hrála významnou roli tzv. (Helmholtzova) **volná energie** F , která je s vnitřní energií U propojena vztahem

$$F = U - TS,$$

což vede k diferenciálu

$$dF = dU - d(TS) = A da - S dT + \mu d\bar{N}. \quad (6.2)$$

(Helmholtzova) volná energie je považována za tu část vnitřní energie systému, kterou lze v uzavřeném systému izotermicky přeměnit na práci, a člen TS vyjadřuje část vnitřní energie $U = F + TS$, která je při dané teplotě v systému „vázána“. ²

Při přechodu od vnitřní energie U k volné energii F můžeme také postupovat tak, že člen $T dS$ upravíme následujícím způsobem (někdy se to nazývá „zúplnění“)

$$T dS = T dS + S dT - S dT = d(TS) - S dT.$$

Podobným způsobem můžeme ve vnitřní energii „zúplnit“ i člen $\mu d\bar{N}$ a tak přejít³ ke tzv. **grandkanonickému potenciálu** Ω , jehož definice je

$$\Omega = F - \mu\bar{N} = U - TS - \mu\bar{N} \quad (6.3)$$

a diferenciál se rovná

$$d\Omega = A da - S dT - \bar{N} d\mu. \quad (6.4)$$

Na první pohled je zřejmé, že se jedná o stavovou veličinu s rozměrem energie. Pokud zafixujeme extenzivní parametr a v diferenciálu práce⁴, nedochází ke konání práce, systém přejde do rovnováhy, v níž se nemění teplota T ani chemický potenciál μ . To znamená, že v rovnováze je $d\Omega = 0$, tj. Ω má v tomto stavu extrém, konkrétně minimum.

Poznamenejme ještě, že přechod k rovnováze je obecně nevratný proces, a proto bychom měli ve všech diferenciálech místo rovnosti psát neostrou nerovnost, protože vycházejí z druhého termodynamického zákona. Pokud ale systém dosáhl rovnováhy, můžeme uvažovat

²Připomeňme, že v uzavřeném systému je $d\bar{N} = 0$ a při izotermickém ději $dT = 0$. Takže při izotermickém ději v uzavřeném systému platí $dF = A da = dW$.

³Grandkanonický potenciál jsme dostali z volné energie zúplněním členu s počtem částic. Takto lze odvodit další tři termodynamické potenciály, když toto zúplnění provedeme ve vnitřní energii, entalpii či Gibbsově energii. My je ale dále nevyužijeme, proto zde nebudeme příslušné termodynamické vztahy ani připomínat.

⁴V systémech s mechanickou prací (např. plynech) je $a = V$, jedná se tedy o omezení na izochorické děje $dV = 0$.

daný diferenciál jen pro infinitezimální vratné procesy, pro které platí rovnost tak, jak je zde uvedeno.

Pokud se systém skládá z více druhů částic, pak ve vztazích 6.1 a 6.2 musíme započítat všechny druhy částic, tj. poslední člen bude mít tvar $\sum_k \mu_k d\bar{N}_k$ a index k označuje postupně různé typy částic v systému. A zúplnění provedeme pro všechny typy částic, takže diferenciál grandkanonického potenciálu 6.4 bude mít tvar

$$d\Omega = A da - SdT - \sum_k \bar{N}_k d\mu_k.$$

Úkol 6.1 Pomocí vztahu 6.3 detailně odvoďte vztah 6.4 a ten potom použijte k odvození vztahu

$$U = \Omega + TS + \mu\bar{N} = \Omega - T \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{a,\mu} - \mu \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{a,T}.$$

6.1.2 Odvození grandkanonické rozdělovací funkce

Odvození grandkanonické rozdělovací funkce $\rho(E, N)$ je velmi podobné odvození kanonické rozdělovací funkce $\rho(E)$ (viz kapitola 4), proto ho zde uděláme stručněji. Uvažujme opět systém a jeho okolí, ale tentokrát připustíme, že si systém může s okolím vyměňovat nejenom energii, ale i částice. Necht energie systému je E_1 a okolí E_2 , počet částic systému označíme N_1 a okolí N_2 . Stále platí, že interakční energii mezi oběma systémy můžeme zanedbat (vzhledem k velikostem energií obou systémů). Rozdělovací funkce bude v tomto případě funkcí nejenom energie, ale i počtu částic, tj. $\rho = \rho(E, N)$. Pokud můžeme zanedbat interakční energii mezi systémem a okolím, musí díky „pravidlu o součinu pravděpodobností“ platit

$$\rho(E_1 + E_2, N_1 + N_2) d\Phi = \rho(E_1, N_1) d\Phi_1 \rho(E_2, N_2) d\Phi_2.$$

Na pravé straně je součin pravděpodobností, že se systém nachází v nějakém konkrétním mikrostavu charakterizovaném hodnotami E_1 a N_1 a mikrostav okolí je charakterizován hodnotami E_2 a N_2 . Na levé straně je pravděpodobnost, že se systém a okolí jako celek budou nacházet v mikrostavu, který je daný stejnými dílčími mikrostavy systému a okolí a je charakterizován energií $E = E_1 + E_2$ a počtem částic $N = N_1 + N_2$. Pro elementy fázového objemu i zde platí $d\Phi = d\Phi_1 d\Phi_2$. Po úpravě dostaneme

$$\rho(E_1 + E_2, N_1 + N_2) = \rho(E_1, N_1) \rho(E_2, N_2).$$

Rovnici zlogaritmujeme

$$\ln \rho(E_1 + E_2, N_1 + N_2) = \ln \rho(E_1, N_1) + \ln \rho(E_2, N_2)$$

a vidíme, že složená funkce $\ln \rho(E, N)$ musí být lineární v první i druhé proměnné, tj. že musí platit:

$$\ln \rho(E, N) \sim -BE + CN \quad \Rightarrow \quad \rho(E, N) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp(-BE + CN), \quad (6.5)$$

kde B a C jsou konstanty a konstanta $1/\mathcal{Z}$ hraje roli normovací konstanty.

Pokud zafixujeme počet částic N , lze výraz $\exp(CN)$ zahrnout do normovací konstanty. Celá grandkanonická rozdělovací funkce musí v tomto případě přejít v kanonickou rozdělovací funkci. Konstanta B tedy musí být stejná jako konstanta β

$$B = \beta = \frac{1}{k_B T},$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta a T termodynamická teplota, při které nastala uvažovaná rovnováha.

Konstanta C u počtu částic musí nějak souviset s „energií, kterou do systému přinese částice jen svoji přítomností v systému“ (kinetická energie, potenciální energie částic ve vnějším poli i potenciální energie jejich vzájemné interakce se započítávají do energie E). V termodynamice tuto energii nazýváme chemický potenciál μ . Energie daná existencí částic v systému je stejně jako celková energie systému E dělena faktorem $k_B T$, abychom dostali bezrozměrný exponent. Pro konstantu C tedy dostáváme

$$C = \frac{\mu}{k_B T}.$$

Samozřejmě pokud bychom se nespokojili s tímto spíše uhodnutým tvarem konstanty C , lze ji přesně napočítat podobně jako jsme hledali konstantu β pro kanonické rozdělení, nebo porovnáním vyjádření diferenciálu vnitřní energie v termodynamice a statistické fyzice, jak je uvedeno na straně 140.

Normovací konstanta $\mathcal{Z}$ se i zde nazývá statistický integrál či suma.⁵ Při výpočtu $\mathcal{Z}$ v kanonickém souboru jsme integrovali (nebo sčítali) přes všechny možné mikrostavy. I při výpočtu velkého statistického integrálu $\mathcal{Z}$ musíme projít všechny možnosti, tj. musíme uvažovat všechny možné počty částic a pro každý možný počet částic všechny mikrostavy. Vzorec pro výpočet statistického integrálu tedy bude

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{N_{max}} \int_{f.p.} \exp\left(\frac{1}{k_B T}(-E + \mu N)\right) d\Phi^{(N)}, \quad (6.6)$$

⁵Někdy se přidává i přívlastek „velký“ nebo předpona „grand“, aby došlo k odlišení od kanonického rozdělení. V tomto textu je odlišujeme použitím kaligrafického fontu pro písmeno $\mathcal{Z}$.

kde $d\Phi^{(N)}$ je element fázového prostoru N částic a maximální počet částic N_{max} může v principu být roven i nekonečnu. V případě systémů s diskretními hodnotami energií počítáme statistickou sumu $\mathcal{Z}$ jako

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{N_{max}} \sum_{i_N} \exp \left(\frac{1}{k_B T} (-E_{i_N} + \mu N) \right), \quad (6.7)$$

kde index i_N čísluje mikrostavy v případě, že systém obsahuje právě N částic, a E_{i_N} je energie konkrétního mikrostavu systému s N částicemi.

V předchozím odstavci jsme velký statistický integrál $\mathcal{Z}$ „zavedli“ analogicky – z toho, že bude mít podobný tvar jako pro kanonický soubor. Mohli bychom ho ale i poctivě odvodit z normovací podmínky. Ta říká, že když vezmu v úvahu všechny možné mikrostavy systému, musí být pravděpodobnost nalezení systému v některém z nich rovna jedné. Možné mikrostavy musím uvažovat jak vzhledem k možnému počtu částic, tak i energii systému pro daný počet částic. Normovací podmínka má tedy tvar

$$\begin{aligned} 1 &= \sum_N \int_{f.p.} \rho(E, N) d\Phi^{(N)} = \sum_N \int_{f.p.} \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left(\frac{1}{k_B T} (-E + \mu N) \right) d\Phi^{(N)} = \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_N \int_{f.p.} \exp \left(\frac{1}{k_B T} (-E + \mu N) \right) d\Phi^{(N)}. \end{aligned}$$

Odtud je již výše uvedený vztah 6.6 pro $\mathcal{Z}$ patrný.

Úkol 6.2 V kvantovém systému se částice může nacházet ve třech různých jednočásticových stavech se stejnou energií (je zde povolena jediná, třikrát degenerovaná energie). Dále uvažujte také nenulový chemický potenciál. Určete grandkanonickou statistickou sumu $\mathcal{Z}$ v případě, že systém obsahuje:

- a) právě čtyři rozlišitelné částice,
- b) maximálně dva identické bosony,
- c) libovolný počet identických fermionů.

Napište výsledek i pro případ, že energetická škála byla zvolena tak, že hladiny mají nulovou energii, a také pro nulový chemický potenciál.

Grandkanonickou rozdělovací funkci tedy můžeme psát ve tvaru

$$\rho(E, N) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \exp \left(\frac{-E + \mu N}{k_B T} \right). \quad (6.8)$$

Pro kanonický soubor jsme statistický integrál ještě přepsali pomocí volné energie F . Toto provedeme i zde. Jak již bylo jednou uvedeno, pokud zafixujeme počet částic N , přejde

grandkanonická rozdělovací funkce na kanonickou rozdělovací funkci (viz 4.40)

$$\rho(E) = \exp\left(\frac{F - E}{k_B T}\right).$$

Dosadíme-li za volnou energii F její vyjádření pomocí grandkanonického potenciálu Ω , tj. $F = \Omega + N\mu$, dostaneme

$$\rho(E, N) = \exp\left(\frac{\Omega + N\mu - E}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\Omega}{k_B T} + \frac{-E + N\mu}{k_B T}\right).$$

Porovnáním s 6.8 vidíme, že pro grandkanonický potenciál Ω platí

$$\frac{1}{\mathcal{Z}} = \exp\left(\frac{\Omega}{k_B T}\right) \quad \Rightarrow \quad \Omega = -k_B T \ln \mathcal{Z}, \quad (6.9)$$

což je vztah analogický vztahu 4.38.

Úkol 6.3 Využijte výsledků úkolů 6.1, ve kterém jsme ze vztahu 6.4 odvodili vzorec pro výpočet středního počtu částic systému $\bar{N}$

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

Dosadte do něj vztah 6.9 a upravte. Podobným způsobem nalezněte i vztah pro entropii S a tlak p .

Pro ty z vás, které dohledávání koeficientů v grandkanonické rozdělovací funkci opřené o analogii s kanonickou rozdělovací funkcí neuspokojilo, naznačme, jak to udělat poctivěji. Vyjádřeme si rozdělovací funkci jako

$$\rho(E, N) = \exp(A - BE + CN). \quad (6.10)$$

K určení tří konstant A , B a C máme tři rovnice – jednak normovací podmínku,

$$1 = \sum_N \int_{f.p.} \rho(E, N) d\Phi^{(N)}, \quad (6.11)$$

dále vztah pro střední hodnotu energie $\bar{E}$, tj. pro vnitřní energii U

$$U = \bar{E} = \sum_N \int_{f.p.} E \rho(E, N) d\Phi^{(N)} \quad (6.12)$$

a vztah pro střední počet částic

$$\bar{N} = \sum_N \int_{f.p.} N \rho(E, N) d\Phi^{(N)}. \quad (6.13)$$

Obdobné vztahy můžeme zapsat i pro diskretní případ, integrál přes fázový prostor je v nich nahrazen sčítáním přes mikrostavy.

Vezměme vztah pro vnitřní energii 6.12 a diferencujme ho⁶

$$\delta U = \sum_N \int_{f.p.} \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} \delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V,T} \delta N \right] \rho d\Phi^{(N)} + \sum_N \int_{f.p.} E \delta \rho d\Phi^{(N)}.$$

V prvním členu je v hranaté závorce rozepsán diferenciál δE . Závorku roznásobíme. V druhém členu vyjádříme E z rozdělovací funkce 6.10 jako $E = \frac{A}{B} + \frac{CN}{B} - \frac{1}{B} \ln \rho$. Dostáváme

$$\begin{aligned} \delta U &= \left[\sum_N \int_{f.p.} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} \rho d\Phi^{(N)} \right] \delta V + \\ &+ \left[\sum_N \int_{f.p.} \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V,T} \delta N \rho d\Phi^{(N)} \right] + \\ &+ \sum_N \int_{f.p.} \left(\frac{A}{B} + \frac{CN}{B} - \frac{1}{B} \ln \rho \right) \delta \rho d\Phi^{(N)}. \end{aligned}$$

V prvním členu jsme vytkli diferenciál mimo integrál a v hranaté závorce je střední hodnota derivace energie dle objemu, tj. makroskopicky $\overline{\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)}_{T,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,N}$, což při porovnání s prvním termodynamickým zákonem můžeme interpretovat až na znaménko jako tlak a celý tento člen jako diferenciál mechanické práce. Podobně v druhé hranaté závorce je derivace rovna chemickému potenciálu μ . Poslední člen roznásobíme. Dostáváme

$$\begin{aligned} \delta U &= -p\delta V + \\ &+ \sum_N \int_{f.p.} \mu \delta N \rho d\Phi^{(N)} + \\ &+ \frac{A}{B} \sum_N \int_{f.p.} \delta \rho d\Phi^{(N)} + \\ &+ \frac{C}{B} \sum_N \int_{f.p.} N \delta \rho d\Phi^{(N)} - \\ &- \frac{1}{B} \sum_N \int_{f.p.} \ln \rho \delta \rho d\Phi^{(N)}. \end{aligned}$$

⁶Pro odlišení diferenciálu budeme v následujících vztazích označovat diferenciál v integraci i nadále jako $d\Phi^{(N)}$. Pro diferenciály, které budou souviset s diferenciací rovnice, použijeme označení δU se stejným významem jako dU .

V členu na třetím řádku prohodíme derivaci a integrál a potom použijeme normovací podmínku 6.11

$$\frac{A}{B} \sum_N \int_{f.p.} \delta \rho d\Phi^{(N)} = \frac{A}{B} \delta \left(\sum_N \int_{f.p.} \rho d\Phi^{(N)} \right) = \frac{A}{B} \delta(1) = 0.$$

Máme tedy diferencovat jedničku (tj. konstantu), což znamená, že tento člen je nulový.

V posledních dvou členech výrazu δU použijeme vztah pro derivaci součinu

$$\delta(N\rho) = (\delta N)\rho + N(\delta\rho) \quad \Rightarrow \quad N(\delta\rho) = \delta(N\rho) - \rho\delta N,$$

$$\delta(\rho \ln \rho) = (\delta\rho) \ln \rho + \rho \delta(\ln \rho) \quad \Rightarrow \quad \ln \rho \delta\rho = \delta(\rho \ln \rho) - \rho \delta(\ln \rho) = \delta(\rho \ln \rho) - \rho \frac{1}{\rho} \delta\rho.$$

Po dosazení dostáváme

$$\begin{aligned} \delta U &= -p\delta V + \\ &+ \sum_N \int_{f.p.} \mu \delta N \rho d\Phi^{(N)} + \\ &+ \frac{C}{B} \sum_N \int_{f.p.} \delta(N\rho) d\Phi^{(N)} - \frac{C}{B} \sum_N \int_{f.p.} \rho \delta N d\Phi^{(N)} - \\ &- \frac{1}{B} \sum_N \int_{f.p.} \delta(\rho \ln \rho) d\Phi^{(N)} + \frac{1}{B} \sum_N \int_{f.p.} \delta\rho d\Phi^{(N)}. \end{aligned}$$

Poslední člen je díky normovací podmínce nulový. Druhý a čtvrtý člen (označeny modře) spojíme dohromady. Ve třetím a pátém členu prohodíme derivaci a integrál. Dostaneme

$$\begin{aligned} \delta U &= -p\delta V + \\ &+ \sum_N \int_{f.p.} \left(\mu - \frac{C}{B} \right) \rho \delta N d\Phi^{(N)} + \\ &+ \frac{C}{B} \delta \left(\sum_N \int_{f.p.} N \rho d\Phi^{(N)} \right) - \\ &- \frac{1}{B} \delta \left(\sum_N \int_{f.p.} \rho (\ln \rho) d\Phi^{(N)} \right). \end{aligned}$$

Na třetím řádku je v kulaté závorce střední hodnota počtu částic $\bar{N}$ (viz 6.13) a na čtvrtém (posledním) řádku je v kulaté závorce až na konstantu entropie S

$$\delta U = -p\delta V + \sum_N \int_{f.p.} \left(\mu - \frac{C}{B} \right) \rho \delta N d\Phi^{(N)} + \frac{C}{B} \delta \bar{N} - \frac{1}{B} \left(-\frac{1}{k_B} \right) \delta S. \quad (6.14)$$

Porovnáním s diferenciálem vnitřní energie 6.1 dostaneme na základě posledních dvou členů rovnosti

$$\frac{C}{B} = \mu, \quad \frac{1}{B} \frac{1}{k_B} = T \quad \Rightarrow \quad B = \frac{1}{k_B T}, \quad C = \frac{\mu}{k_B T}.$$

Tyto rovnosti zajistí také, že druhý člen v 6.14 je nulový, a tím dostaneme úplnou shodu s diferenciálem vnitřní energie dU (viz 6.1).

Zbývá určit konstantu A . Použili bychom normovací podmínku, jak bylo uvedeno dříve (viz odvození vztahu 6.6, resp. 6.7). Ukažme ale ještě pro úplnost, že vyjádření A je i ve shodě se vztahem pro entropii

$$\begin{aligned} S &= -k_B \overline{\ln \rho} = -k_B \sum_N \int_{f.p.} \ln \rho \, \rho \, d\Phi^{(N)} = \\ &= -k_B \sum_N \int_{f.p.} (A - BE + CN) \rho \, d\Phi^{(N)} \\ &= -k_B A \cdot 1 + k_B B \bar{E} - k_B C \bar{N}, \end{aligned}$$

kde jsme v prvním členu použili normovací podmínku a v dalších dvou vztah pro střední hodnotu energie $\bar{E} = U$ a počtu částic $\bar{N}$. Dosadíme za B a C a vyjádříme A

$$S = -k_B A + \frac{U}{T} - \frac{\mu}{T} \bar{N} \quad \Rightarrow \quad A = \frac{U - TS - \mu \bar{N}}{k_B T} = \frac{\Omega}{k_B T}.$$

V poslední rovnosti jsme využili definici grandkanonického potenciálu 6.3 a vidíme, že vztah souhlasí s 6.9.

6.2 Kvantová rozdělení

V této části se budeme zabývat systémem, který se bude skládat z mnoha nerozlišitelných částic, tj. fermionů nebo bosonů. Naše výsledky budou aplikovatelné např. na volně pohyblivé valenční elektrony v krystalech nebo fotony tvořící záření černého tělesa. Než se do toho pustíme, zkusme se zamyslet nad tím, jak asi budou tyto částice obsazovat povolené energetické hladiny.

Úkol 6.4 Představte si, že máte kvantový systém, ve kterém je velmi mnoho povolených energetických hladin s velmi malými vzdálenostmi od sebe. Pro jednoduchost uvažujme, že hladiny nejsou degenerované. Příkladem takového systému může být např. jednodimenzionální lineární harmonický oscilátor, pokud bychom uvažovali opravdu velmi mnoho jeho hladin. V našem systému se nachází mnoho nerozlišitelných a navzájem neinteragujících částic – fermionů, nebo bosonů. I když je počet částic velký,

přesto je významně menší než počet povolených energií (ten bývá často nekonečný).

Pokuste se odhadnout, s jakou pravděpodobností při měření energie vybrané částice naměříme jednotlivé povolené energie. Jinými slovy odhadněte, jak budou „obsazené částicemi“ jednotlivé energetické hladiny

- a) při teplotě opravdu velmi velmi blízké 0 K (můžete udělat přímo limitu, jak by to bylo při 0 K, i když se této teploty nedá dosáhnout),
- b) při teplotě mírně vyšší než 0 K,
- c) při vyšší teplotě – pokojové teplotě, nebo teplotě pro nás již vysoké.

Jak bylo řečeno, v této kapitole se budeme zabývat systémem nerozlišitelných fermionů a bosonů. Naším úkolem bude najít vztah pro střední počet částic ve stavu s danou energií, tj. popsat, jak se tyto částice rozdělí mezi jednotlivé přípustné stavy.

Systémem, který budeme nadále zkoumat a popisovat, budou **částice, které se nacházejí v i -tém povoleném stavu**. Energií tohoto stavu⁸ označíme ϵ a počet částic na ní N . Pro zjednodušení zápisu nebudeme u energie ani počtu částic používat index i , i když se jedná o veličiny vztahující se k částicím v i -tém stavu. Je zřejmé, že počet částic v daném stavu se může měnit (částice mohou mezi stavy přecházet), a proto budeme nahlížet na systém jako na otevřený, tj. v řeči statistické fyziky půjde o grandkanonický soubor.

Z předchozích výpočtů víme, že nejprve musíme spočítat velkou kanonickou statistickou sumu $\mathcal{Z}$. Definiční vztah 6.7 pro $\mathcal{Z}$ říká, že je třeba posčítat pro všechny možné počty částic jednotlivé statistické sumy, které odpovídají situaci, že systém obsahuje právě daný počet částic

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{N_{max}} \sum_{i_N} \exp \left(\frac{1}{k_B T} (-E_{i_N} + \mu N) \right),$$

kde index N probíhá všechny možné hodnoty počtu částic našeho systému a indexy i_N číslovají jednotlivé mikrostavy, ve kterých je v systému právě N částic, a E_{i_N} je energie daného mikrostavu. Také předpokládáme, že chemický potenciál μ se nemění s počtem částic ve vybraném stavu.

V našem systému existuje pro každý povolený počet částic N jediný mikrostav (všechny částice jsou ve vybraném i -tém stavu). To znamená, že druhá suma má jen jediný člen.

⁸Vzhledem k tomu, že nevylučujeme degeneraci energie, tak se nemusí jednat o jediný stav, jehož energie je rovna ϵ .

Pokud je v systému N částic, tak jeho energie je rovna $N\epsilon$. Pro $\mathcal{Z}$ dostáváme vztah

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{N_{max}} \exp\left(\frac{-N\epsilon + N\mu}{k_B T}\right).$$

Pokud budeme uvažovat systém bosonů, potom jich může být libovolný počet, tj. budeme uvažovat $N = 0, 1, 2, \dots \infty$. Je jasné, že „nekonečný počet“ bosonů neodpovídá realitě. Ale vzhledem k tomu, že uvažujeme velký počet částic, tj. řada bude mít velmi mnoho členů (musíme započítat i možnost, že všechny částice budou v i -tém stavu) a s počtem částic v daném stavu rychle klesá hodnota členu, který přičítáme, nebude se součet konečné a nekonečné řady příliš lišit. Uvažování nekonečné řady nám ale výrazně ulehčí výpočty.

Pokud se bude jednat o fermiony, máme jen dvě možnosti, buď v systému není žádná částice, nebo je tam právě jeden fermion, tj. $N = 0$ nebo 1 .

Provedme nejprve výpočet $\mathcal{Z}$ (indexem F označíme výrazy pro fermiony, indexem B pro bosony)

$$\mathcal{Z}_F = \sum_{N=0}^1 \exp\left(-N \frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) = 1 + \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}\right), \quad (6.15)$$

$$\mathcal{Z}_B = \sum_{N=0}^{\infty} \exp\left(-N \frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) = \sum_{N=0}^{\infty} \left[\exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}\right)\right]^N = \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}\right)}. \quad (6.16)$$

V poslední úpravě jsme využili vzorec pro součet geometrické řady⁹, proto pro bosony je náš výpočet v pořádku, pouze pokud $\epsilon > \mu$.

Teď napíšeme grandkanonické potenciály Ω_F a Ω_B (viz 6.9)

$$\Omega_F = -k_B T \ln\left(1 + \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}\right)\right),$$

$$\Omega_B = k_B T \ln\left(1 - \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}\right)\right).$$

A nakonec využijeme vztah mezi středním počtem částic $\bar{N}$ a grandkanonickým potenciálem Ω , který jsme odvodili v úkolu 6.3, tj. spočítáme příslušnou derivaci. Pro fermiony

$$\bar{N}_F = - \left(\frac{\partial \Omega_F}{\partial \mu} \right)_{V,T} = +k_B T \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}\right)} \left[\exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}\right) \right] \frac{1}{k_B T} = \frac{\exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}\right)},$$

⁹Pro $|q| < 1$, platí $\sum_{n=0}^{\infty} q^n = \frac{1}{1-q}$. V našem případě je $q = \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}\right)$.

$$\bar{N}_F = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}. \quad (6.17)$$

Pro bosony

$$\begin{aligned} \bar{N}_B &= - \left(\frac{\partial \Omega_B}{\partial \mu} \right)_{V,T} = -k_B T \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}\right)} \left(-\exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}\right) \right) \frac{1}{k_B T} = \frac{\exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}\right)}{1 - \exp\left(\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}\right)}, \\ \bar{N}_B &= \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1}. \end{aligned} \quad (6.18)$$

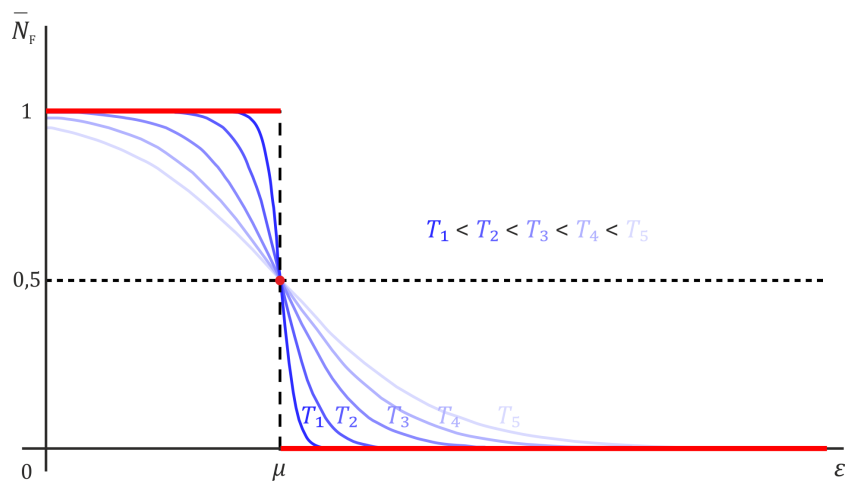
Závislosti středního počtu částic $\bar{N}_F$, resp. $\bar{N}_B$ v daném stavu na jeho energii a teplotě říkáme v případě fermionů **Fermiho–Diracovo rozdělení** a v případě bosonů **Boseho–Einsteinovo rozdělení** dle fyziků, kteří je odvodili.

Pojďme teď diskutovat průběh těchto funkcí a najít hodnoty chemického potenciálu μ .

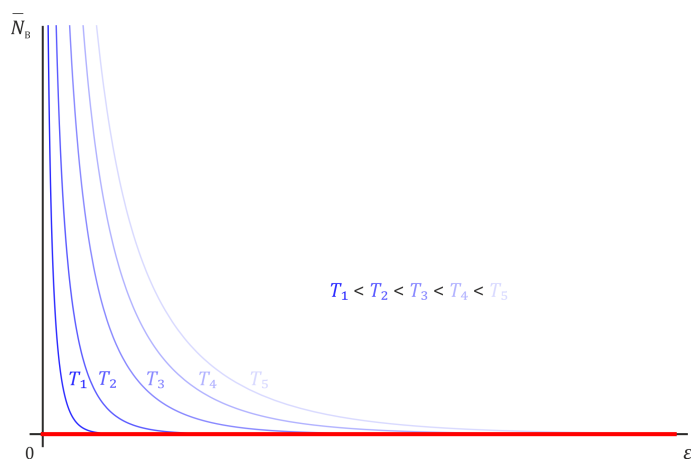
Nejprve se budeme zabývat **fermiony**. Pokud budeme snižovat teplotu T , tak hodnota výrazu $\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}$ roste k nekonečnu, pokud je $\epsilon > \mu$, a klesá k $-\infty$ pro $\epsilon < \mu$. V limitním případě $\epsilon = \mu$ platí $\frac{\epsilon - \mu}{k_B T} = 0$ pro všechny kladné hodnoty teploty T . Z toho plyne pro střední počet částic v limitě $T \rightarrow 0_+$

$$\begin{aligned} \epsilon < \mu &\Rightarrow \frac{\epsilon - \mu}{k_B T} \rightarrow -\infty &\Rightarrow \bar{N}_F \rightarrow \frac{1}{0 + 1} = 1, \\ \epsilon = \mu &\Rightarrow \frac{\epsilon - \mu}{k_B T} = 0 &\Rightarrow \bar{N}_F \rightarrow \frac{1}{1 + 1} = \frac{1}{2}, \\ \epsilon > \mu &\Rightarrow \frac{\epsilon - \mu}{k_B T} \rightarrow \infty &\Rightarrow \bar{N}_F \rightarrow \frac{1}{\infty + 1} = 0. \end{aligned}$$

Závislost $\bar{N}_F$ na energii zvoleného stavu pro různé teploty i limitu pro teplotu jdoucí k nule zobrazuje graf na obrázku 6.1. Vidíme, že chování je přesně takové, jaké jsme odhadli v úkolu 6.4. Také vidíme, že v případě fermionů můžeme střední počet částic $\bar{N}_F$ interpretovat jako pravděpodobnost, že bude daný stav fermionem obsazen. V limitě nulové teploty jsou fermiony na nejnižších hladinách a vyšší hladiny zůstávají neobsazené; energie nejvyšší obsazené hladiny je rovna chemickému potenciálu μ a nazývá se Fermiho energie $E_F = \mu$. Se zvyšující se teplotou se zvyšuje pravděpodobnost, že fermiony nalezneme i na vyšších energetických hladinách. Zároveň s tím musí klesat pravděpodobnost, že budou obsazeny stavy s energií menší než je Fermiho energie. Pověsimně si, že pravděpodobnost obsazení stavu s Fermiho energií $\epsilon = E_F = \mu$ je ale stále $\bar{N}(\epsilon) = \frac{1}{2}$. Tato skutečnost se někdy používá jako alternativní definice Fermiho energie E_F .



Obrázek 6.1: Fermiho–Diracovo rozdělení pro fermiony pro různé teploty T , červeně je vyznačena limita pro $T \rightarrow 0$



Obrázek 6.2: Boseho–Einsteinovo rozdělení pro bosony pro různé teploty T , červeně je vyznačena limita pro $T \rightarrow 0$ při $\mu = 0$.

Pokud uděláme stejné úvahy pro **bosony**, dostaneme pro limitu $T \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \epsilon < \mu &\Rightarrow \frac{\epsilon - \mu}{k_B T} \rightarrow -\infty \Rightarrow \bar{N}_B \rightarrow \frac{1}{0 - 1} = -1, \\ \epsilon = \mu &\Rightarrow \frac{\epsilon - \mu}{k_B T} = 0 \Rightarrow \bar{N}_B \rightarrow \frac{1}{1 - 1} = \pm\infty, \\ \epsilon > \mu &\Rightarrow \frac{\epsilon - \mu}{k_B T} \rightarrow \infty \Rightarrow \bar{N}_B \rightarrow \frac{1}{\infty - 1} = 0. \end{aligned}$$

Je vidět, že pokud bychom měli stavy s energií ϵ menší než je chemický potenciál μ (viz první řádek), pak nám opravdu vycházejí nesmyslné záporné hodnoty středního počtu částic, což odpovídá tomu, že jsme mimo platnost našeho výpočtu (viz vztah 6.16). Pokud zvolíme nejnížší povolenou energii rovnu nule, tj. $\epsilon_{min} = 0$, jak je časté, potom μ nemůže mít kladnou hodnotu.

Obvykle klademe $\mu = 0$ a nekonečná hodnota¹⁰ $\bar{N}_B$ pro stav s nejnížší energií $\epsilon = 0$ je důsledkem toho, že jsme místo konečné geometrické posloupnosti s mnoha členy uvažovali řadu nekonečnou. Tuto hodnotu můžeme interpretovat tak, že v tomto stavu jsou všechny částice, které nejsou v žádném stavu s kladnou energií. Hodnota tedy odpovídá našemu předpokladu, že částic může být v principu v daném stavu nekonečně mnoho (neuvažujeme omezení na počet částic). Pro makroskopický systém jsme se tím jistě nedopustili zásadní chyby. Navíc si ještě uvědomme, že v naší volbě mají částice na této hladině nulovou energii, takže ani z tohoto hlediska jejich nekonečný počet nepředstavuje problémy ve výpočtech.

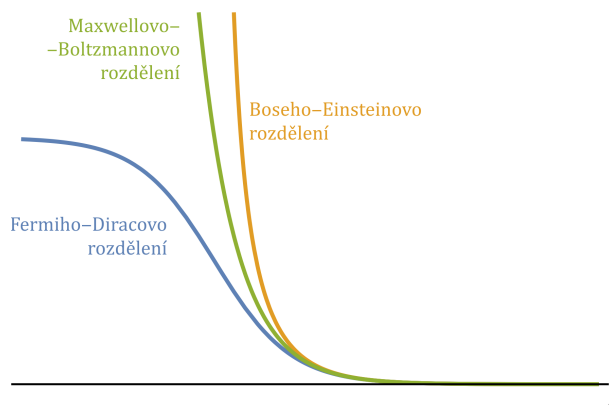
Pro **vysoké energie**¹¹ bude hodnota exponenciály ve jmenovateli obou výrazů 6.17 i 6.18 velká, takže můžeme zanedbat jedničku (ať už se přičítá, nebo odčítá). A dostaneme

$$\bar{N} = \bar{N}_B \doteq \bar{N}_F \doteq e^{-\frac{\epsilon - \mu}{k_B T}} = e^{\frac{\mu}{k_B T}} e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}},$$

což je klasické Maxwellovo–Boltzmannovo rozdělení (obr. 6.3).

¹⁰Uvažujeme pouze pravostranou limitu, protože energie i teploty jsou kladné, tj. jde o limitu $\epsilon \rightarrow 0_+$. V takovém případě $\bar{N}_B \rightarrow \infty$.

¹¹Hodnoty energie porovnáváme s hodnotu výrazu $k_B T$, který má pro pokojovou teplotu cca 300 K hodnotu $k_B T = 8,6 \cdot 10^{-5} \cdot 300 \text{ eV} = 0,25 \text{ eV}$, při pokojové teplotě by se tedy jednalo o stavy s energií výrazně nad 0,25 eV.



Obrázek 6.3: Porovnání asymptotického chování všech tří rozdělení (jednotlivá rozdělení jsou ve vodorovném směru posunuta tak, aby bylo snadné porovnat jejich průběh pro velké energie ϵ , nemají tedy společný počátek, navíc již víme, že stav s nulovou energií si můžeme zvolit libovolně, není pro toto porovnání podstatný, a proto na vodorovné ose není uvedena žádná škála)

6.3 Záření absolutně černého tělesa

Naším úkolem v této části bude odvodit **Planckův vyzařovací zákon**, tj. zákon popisující *záření absolutně černého tělesa*. Připomeňme, že za takové záření můžeme s dobrou přesností považovat záření vycházející z dutiny, Slunce, žárovky,... tj. takového tělesa, u kterého můžeme zanedbat odražené záření v porovnání se zářením, které těleso samo vyzařuje. Planckův zákon udává tzv. spektrální hustotu záření, tj. zjednodušeně řečeno, kolik energie „nese“ záření dané frekvence). Nejprve tento zákon odvodíme pro záření, které je při dané teplotě v tepelné rovnováze s okolím (třeba v nějaké dutině uvnitř tělesa udržovaného na konstantní teplotě). Potom vyjádříme jeho tvar pro záření, které vyzařuje těleso o dané teplotě do svého okolí. V roce 1900, kdy Max Planck tento zákon publikoval, byla spektrální hustota záření známá z experimentu se značnou přesností a také bylo známo, že závisí pouze na teplotě černého tělesa, nikoli na jeho dalších vlastnostech.

Pojďme si nejprve rozmyslet princip odvození tohoto zákona velmi jednoduše (viz schéma na obr. 6.4): Chci najít vztah, který mi bude říkat, kolik energie nese záření dané frekvence. Na tento problém se mohu dívat i kvantově, pak je mým úkolem najít celkovou energii všech fotonů s danou frekvencí. To jistě mohu spočítat jako součin energie jednoho fotonu $\hbar\omega$ a jejich počtu. Počet fotonů určím pomocí statistického přístupu – nejprve zjistím, kolik je vlastně možných stavů, kdy má foton danou frekvenci, a tento počet vynásobím středním (průměrným) počtem fotonů v daném stavu.

Fotony jsou bosony s nulovou klidovou hmotností, proto energii jednoho fotonu ϵ můžeme vyjádřit jako $\epsilon = \hbar\omega = pc$, kde ω je úhlová frekvence fotonu a p velikost jeho hybnosti.

Řídí se Bose-Einsteinovým rozdělením (viz 6.18). Pro střední počet fotonů $\bar{N}$ v jednom konkrétním stavu s energií $\epsilon = \hbar\omega$ platí

$$\bar{N}(\omega) = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1}.$$

Poslední věc, kterou potřebujeme vyjádřit je „počet stavů“ pro danou energii, resp. frekvenci. Fotony mezi sebou neinteragují, takže podobně jako v předchozích případech budeme nejprve uvažovat systém s jediným fotonem. Uvažujme fázový prostor takového systému. Makroskopické rozměry nás opravňují k tomu, že z hlediska fotonu můžeme s dostatečnou přesností brát prostor jako neomezený. V takovém případě se jedná o volný foton, jehož energie není nijak kvantována (stejný systém je diskutován i v úloze 5.2) a fázový prostor lze uvažovat stejně jako v klasických případech, tj. jako šestidimenzionální prostor, kde 3 jeho dimenze odpovídají poloze fotonu a 3 dimenze souvisí s jeho hybností. Objem $\Phi(\epsilon)$ fázového prostoru systému jednoho fotonu, který odpovídá energiím v rozmezí $(0, \epsilon)$ je tedy

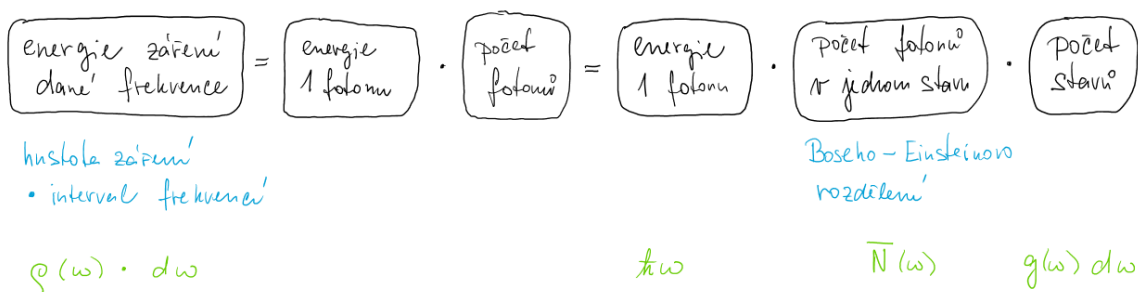
$$\Phi(\epsilon) = V\Phi_p(\epsilon) = V\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\epsilon}{c}\right)^3,$$

kde V je objem (našeho běžného) prostoru, kde se foton může pohybovat, $\Phi_p(\epsilon)$ je objem hybnostní části fázového prostoru, což je koule o poloměru $p = \epsilon/c$.

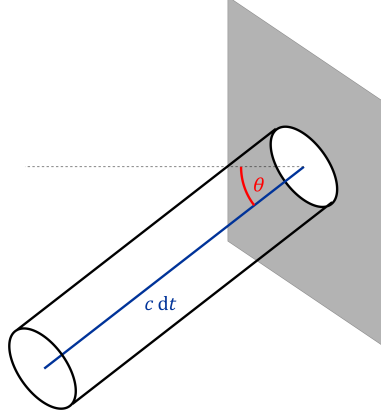
Protože se ale jedná o kvantový systém, potřebujeme od fázového objemu přejít k počtu stavů. S dobrou přesností můžeme v tomto případě uvažovat, že na jeden stav připadá fázový objem (daný relacemi neurčitosti, viz diskuze v podkapitole 5.4) o velikosti $(2\pi\hbar)^3$. Počet stavů $\Gamma(\epsilon)$ s energiemi mezi $(0, \epsilon)$ je potom tedy

$$\Gamma(\epsilon) = 2\frac{\Phi(\epsilon)}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V\epsilon^3}{3\pi^2 c^3 \hbar^3},$$

kde navíc násobíme dvojkou, protože fotony mají 2 různé polarizace, tj. každý stav odlišený „umístěním ve fázovém prostoru“ je ještě dvakrát degenerovaný.



Obrázek 6.4: Schématické naznačení postupu odvození Planckova vyzařovacího zákona



Obrázek 6.5: Náčrtek k odvození záření vycházejícího z malého otvoru v dutině

Nás ale zajímá počet stavů $g(\epsilon)$ s „danou“ energií¹² ϵ . Pro velikost intervalu energií $d\epsilon$ můžeme psát

$$d\Gamma = \frac{d\Gamma}{d\epsilon} d\epsilon = g(\epsilon) d\epsilon = \frac{V \epsilon^2}{\pi^2 c^3 \hbar^3} d\epsilon.$$

Dosadíme $\epsilon = \hbar\omega$, $d\epsilon = \hbar d\omega$ a dostaneme

$$d\Gamma = \frac{V \omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega = g(\omega) d\omega.$$

A odtud dostáváme počet fotonů, které mají frekvenci v intervalu $(\omega, \omega + d\omega)$

$$\bar{N}(\omega) g(\omega) d\omega = \frac{V \omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1} d\omega. \quad (6.19)$$

Pokud chceme energii, nikoli počet fotonů, musíme počet fotonů vynásobit energií jednoho fotonu $\hbar\omega$ (viz schéma na obr. 6.4). Navíc budeme uvažovat hustotu energie $\rho(\omega)$, tj. energii v jednotkovém objemu. Po dosazení dostaneme

$$\rho(\omega) d\omega = \hbar\omega \frac{\bar{N}(\omega) g(\omega)}{V} d\omega = \hbar\omega \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1} d\omega$$

a odtud dostáváme spektrální hustotu rovnovážného tepelného záření – Planckův zákon

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1}. \quad (6.20)$$

¹²Jedná se vlastně o počet stavů ve vrstvičce na povrchu oblasti fázového prostoru o objemu $\Phi(\epsilon)$, jestliže šířka vrstvičky odpovídá $d\epsilon$.

Často se používá **Planckův vyzařovací zákon**, který popisuje záření, jež vydává jednotkový povrch tělesa za jednotku času. Uvažujme teď dutinu s malým otvorem o ploše S a vyjádřeme množství záření, které díky otvoru z dutiny unikne. Za čas dt se otvorem dostane ven záření, které se šíří správným směrem a jehož vzdálenost od otvoru není větší než $c dt$, kde c je rychlost světla (viz obrázek 6.5). Záření se k otvoru šíří z různých směrů. Pokud si kolmici k ploše otvoru zvolíme jako osu z , pak směr šíření můžeme popsat dvojicí úhlů θ a ϕ , kterou známe ze sférických souřadnic (vzhledem k tomu, že záření má jít jen zevnitř dutiny, budeme uvažovat hodnoty úhlu θ jen od 0 do $\pi/2$). Pokud budeme uvažovat konkrétní směr, pak za čas dt se k otvoru může dostat záření z objemu $Sc dt \cos \theta$ (jedná se o „šikmý váleček“, viz obrázek 6.5). Musí se ale šířit správným směrem. Protože je záření v dutině rozloženo izotropně, tak k otvoru míří část záření úměrná elementárnímu prostorovému úhlu tj. $\sin \theta d\theta d\phi$. Pokud vše sestavíme dohromady a použijeme hustotu záření $\rho(\omega)$ (viz vztah 6.20), která určuje množství záření dané frekvence v jednotkovém objemu, dostáváme, že pro hustotu záření, které vychází otvorem o ploše S za čas dt , můžeme psát

$$\begin{aligned} \rho_{otvor}(\omega) d\omega &= \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \rho(\omega) d\omega (Sc dt \cos \theta) \frac{\sin \theta d\theta d\phi}{4\pi} = \\ &= \frac{Sc dt}{4\pi} \rho(\omega) d\omega \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi = \frac{Sc dt}{4\pi} \rho(\omega) d\omega \pi. \end{aligned}$$

Pokud nás zajímá záření, které vyjde otvorem o jednotkovém obsahu za jednotkový čas, tj. $\rho_{zarení} = \rho_{otvor}/(S dt)$, dostáváme¹³ pro spektrální hustotu záření

$$\rho_{zarení}(\omega) = \rho(\omega) \frac{c}{4} = \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \frac{\omega^3}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1}. \quad (6.21)$$

Poznámka: Vidíme, že obě vyjádření Planckova zákona – pro záření v objemu dutiny i pro záření, které vyzařuje jednotková plocha povrchu tělesa – se liší jen konstantou.

Odvození tohoto vztahu Maxem Planckem v roce 1900 je někdy považováno za počátek kvantové fyziky. Nutno ale poznamenat, že Planck ho odvodil naprosto odlišnými úvahami a „kvantování“, které v nich bylo obsaženo, považoval jen za jakousi spíše matematickou pomůcku, kterou využil, než za správné fyzikální zdůvodnění.

¹³Při porovnávání konstanty v následujícím vztahu v různých textech je třeba si dávat pozor nejenom na to, vůči jaké proměnné je spektrální hustota vyjádřena (toto bude diskutováno zejména v úkolu 6.5), ale také zda je vztaženo jen na jednotkový povrch tělesa (jako zde), nebo jde také o záření jen do jednotkového prostorového úhlu.

Úkol 6.5 Nalezněte spektrální hustotu záření jako funkci vlnové délky λ . Jinými slovy přepište Planckův vyzařovací zákon pro vlnovou délku λ .

Pozor, nestačí dosadit, že $\omega = 2\pi c/\lambda$, ale je třeba zahrnout i přechod od $d\omega$ k $d\lambda$.

Výsledkem předchozího úkolu je, že Planckův zákon přepsaný pro vlnovou délku, tj. spektrální hustota záření jako funkce vlnové délky λ má tvar

$$\rho(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k_B T \lambda}\right) - 1}.$$

Pro úplnost dodejme i tvar Planckova zákona pro frekvenci f

$$\omega = 2\pi f \quad \Rightarrow \quad d\omega = 2\pi df$$

a díky tomu

$$\begin{aligned} \rho(\omega) d\omega &= \rho(2\pi f) 2\pi df = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{(2\pi f)^3}{\exp\left(\frac{\hbar 2\pi f}{k_B T}\right) - 1} 2\pi df = \\ &= \frac{8\pi h}{c^3} \frac{f^3}{\exp\left(\frac{hf}{k_B T}\right) - 1} df. \end{aligned}$$

Dostáváme tedy spektrální hustotu záření

$$\rho(f) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{f^3}{\exp\left(\frac{hf}{k_B T}\right) - 1}.$$

a pro vyzařované záření

$$\rho_{\text{zarení}}(f) = \rho(f) \frac{c}{4} = \frac{2\pi h}{c^2} \frac{f^3}{\exp\left(\frac{hf}{k_B T}\right) - 1}.$$

Naším dalším úkolem bude odvodit přibližný tvar závislosti pro malé a velké frekvence, resp. pro malé a velké energie fotonů a porovnat je se zákony, které předcházely Planckovu zákonu.

• Pro velké frekvence $k_B T \ll \hbar\omega$ bude hodnota exponenciály ve jmenovateli mnohem větší než 1, proto jedničku zanedbáme a dostaneme

$$\rho = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \sim \omega^3 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right),$$

což je **Wienův zákon** (odvozený dříve než Planckův zákon).

- A pro malé frekvence, tj. $k_B T \gg \hbar \omega$, budeme exponenciálu ve jmenovateli aproximovat výrazem

$$\exp \frac{\hbar \omega}{k_B T} \doteq 1 + \frac{\hbar \omega}{k_B T}$$

a dostaneme tak, že

$$\rho = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\frac{\hbar \omega}{k_B T}) - 1} \sim \omega^2,$$

což je také již dříve známý **Rayleighův–Jeansův zákon**. Pokud bychom ho použili pro všechny, tedy i vysoké frekvence záření, kde se ale neshoduje s experimentálními hodnotami, vyjde nám, že těleso vyzařuje nekonečnou energii (historicky se tento problém Rayleighova–Jeansova zákona nazývá ultrafialová katastrofa).

Úkol 6.6 Načrtněte průběh Wienova zákona, Rayleighova–Jeansova zákona a Planckova vyzařovacího zákona.

Použijte hodnoty konstant a vykreslete tyto tři zákony přesně pomocí vhodného programu. Diskutujte, pro jaké frekvence Wienův a Rayleighův–Jeansův zákon dobře vystihují naměřené hodnoty za předpokladu, že Planckův zákon se s experimentálními hodnotami shoduje velmi přesně.

Dále spočítejme, ve které frekvenci je vyzařováno nejvíce energie. Hledáme tedy maximum (extrém) funkce $\rho(\omega)$. Z podmínky

$$\frac{d\rho(\omega)}{d\omega} = \frac{d}{d\omega} \left(\frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\frac{\hbar \omega}{k_B T}) - 1} \right) = 0$$

dostaneme rovnici:

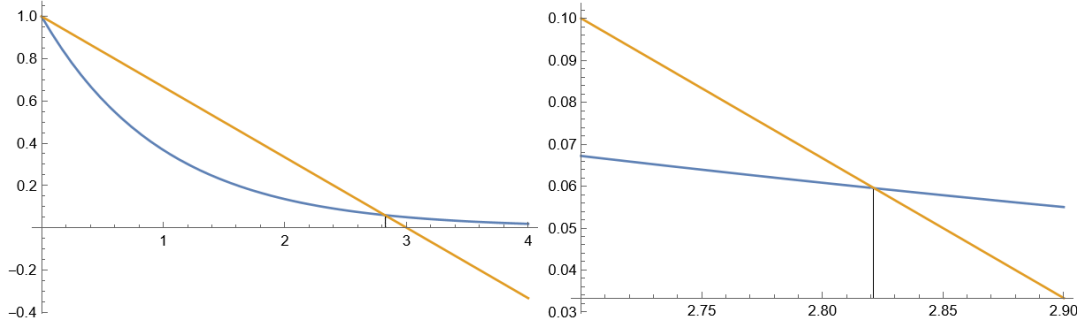
$$\exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) - 1 - \frac{1}{3} \frac{\hbar \omega}{k_B T} \exp\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T}\right) = 0,$$

což po zavedení substituce $x = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$ a drobných úpravách vede na rovnici:

$$e^{-x} = 1 - \frac{x}{3}.$$

Kromě zřejmého kořenu $x = 0$, který odpovídá tomu, že minimum nastává pro nulovou frekvenci, má tato rovnice ještě jeden kořen $x \doteq 2,822$ (grafické řešení je na obr. 6.6, numericky lze kořen najít např. s využitím WolframAlpha). Odtud dostáváme pro frekvenci ω_{max} , na které je vyzařováno maximum energie, vztah

$$\omega_{max} = 2,822 \frac{k_B}{\hbar} T = b_\omega T \sim T, \quad (6.22)$$

Obrázek 6.6: Grafické hledání kořene rovnice $e^{-x} = 1 - \frac{x}{3}$

kde konstanta $b_\omega = 369,3 \text{ GHz K}^{-1}$. Tento vztah nám umožňuje nalézt frekvenci, ve které je vyzařováno nejvíce energie.

Obvykle se ale používá tzv. Wienův posunovací zákon, který udává závislost vlnové délky, ve které má hustota záření vyjádřená pomocí vlnových délek maximum, a teploty. Mohli bychom si říci, že jednoduše dosadíme do předchozího vztahu vzorec propojující úhlovou frekvenci a vlnovou délku $\omega_{max} = \frac{2\pi c}{\lambda_{max}}$. Ale pozor – díky úkolu 6.5 víme, že tak jednoduché to není. Tvar spektra totiž záleží i na zvolené parametrizaci – jednodušeji řečeno na tom, zda spektrum popisujeme pomocí frekvenci či vlnových délek. Pojďme tedy najít maximum hustoty záření vyjádřené pomocí vlnové délky λ najít poctivým výpočtem. Z úkolu 6.5 víme, že

$$\rho(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k_B T \lambda}\right) - 1}.$$

Maximum nastává pro takovou vlnovou délku λ_{max} , pro kterou je derivace $\frac{d\rho(\lambda)}{d\lambda}$ rovna nule

$$\frac{d\rho(\lambda)}{d\lambda} = 8\pi hc \left[\frac{-5}{\lambda^6} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k_B T \lambda}\right) - 1} + \frac{1}{\lambda^5} \frac{-\exp\left(\frac{hc}{k_B T \lambda}\right) \cdot \left(-\frac{hc}{k_B T \lambda^2}\right)}{\left(\exp\left(\frac{hc}{k_B T \lambda}\right) - 1\right)^2} \right] = 0.$$

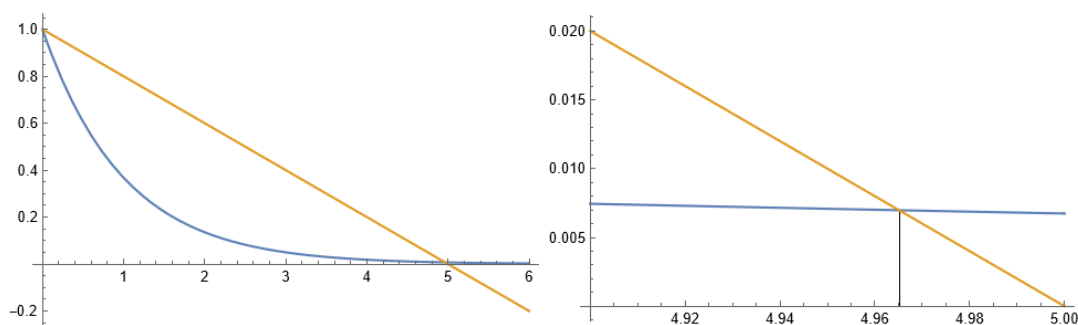
Po úpravě dostáváme rovnici

$$-5 \left(\exp\left(\frac{hc}{k_B T \lambda}\right) - 1 \right) + \exp\left(\frac{hc}{k_B T \lambda}\right) \frac{hc}{k_B T \lambda} = 0,$$

což po zavedení substituce $y = \frac{hc}{k_B T \lambda}$ a drobných úpravách vede na rovnici:

$$e^{-y} = 1 - \frac{y}{5}.$$

Tuto rovnici budeme opět řešit numericky (graficky je toto řešení znázorněno na obrázku 6.7). Opět má fyzikálně nezajímavý kořen $y = 0$, který odpovídá minimu vyzařování pro

Obrázek 6.7: Grafické hledání kořene rovnice $e^{-y} = 1 - \frac{y}{5}$

rostoucí vlnové délky. Námi hledaný kořen má hodnotu $y = 4,965$ a po dosazení do substituce dostáváme

$$\lambda_{max} = \frac{hc}{4,965 k_B T} = \frac{b}{T} \sim \frac{1}{T}, \quad (6.23)$$

kde konstanta $b = 2,898 \text{ mm K}$ se nazývá Wienova posunovací konstanta. Tedy dostáváme **Wienův posunovací zákon**, tentokrát pro maximum vlnové délky, který ukazuje nepřímou úměru mezi vlnovou délkou s maximem vyzařování a termodynamickou teplotou.

Z praktického hlediska je tento zákon užitečný v tom, že teplotu tělesa, které vyzařuje stejně jako absolutně černé těleso, můžeme určit podle „barvy jeho záření“ – tedy přesněji podle spektra jeho záření.

Úkol 6.7 Sluneční spektrum má maximum vyzařování pro vlnovou délku cca 500 nm.

a) Určete frekvenci tohoto záření.

b) Pomocí Wienova posunovacího zákona a znalosti vlnové délky maxima vyzařování určete povrchovou teplotu Slunce. Z těchto údajů spočítejte, pro jakou frekvenci má maximum spektrální hustota vyzařování vyjádřená pomocí frekvencí.

Úkol 6.8 Spočítejte vlnové délky s maximálním vyzařováním pro různé teploty (např. plamen, zapnutá kuchyňská trouba, pokojová teplota, vnitřek mrazničky, var dusíku, ...). A také dopočítejte teploty, kterým odpovídá hustota záření s maximem pro různé barvy.

Úkol 6.9 Pro jaké vlnové délky musí být citlivá čidla pro detekci osob (termokamery)?

Spočtěme ještě **celkovou (střední) energii**, tj. součet energií přes všechny možné frekvence:

$$U \equiv \bar{E} = V \int_0^\infty \rho(\omega) d\omega = V \int_0^\infty \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1} d\omega.$$

V integrálu použijeme substituci $y = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ a dostaneme

$$U = V \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \int_0^\infty \frac{y^3}{e^y - 1} dy,$$

kde se již vyskytuje jen bezrozměrný určitý integrál (povšimněte si, že y je bezrozměrná veličina). Jinými slovy: ten integrál představuje jen nějaké číslo, konkrétně $\frac{\pi^4}{15}$, které nemusíme nutně počítat, pokud nám jde o tvar závislosti. Toto číslo společně s dalšími konstantami na začátku tohoto vztahu zahrneme do jediné konstanty, kterou označíme σ_V , a dostáváme

$$U = \sigma_V V T^4, \quad (6.24)$$

což je **kalorická stavová rovnice pro záření** absolutně černého tělesa.

Obvykle se uvádí **Stefanův-Boltzmanův zákon** pro energii záření vyzařované jednotkovou plochou tělesa za jednotku času (tj. plošný výkon záření). Vzhledem k tomu, že spektrální hustota vyzařovaného záření $\rho_{zarení}$ a záření v dutině ρ se liší jen násobící konstantou $c/4$, musí pro plošný výkon záření platit

$$P = U \frac{c}{4} = \frac{\sigma_V c}{4} V T^4 = \sigma V T^4. \quad (6.25)$$

Úkol 6.10 Vyjádřete vztah pro konstantu ve Stefanově-Boltzmanově zákoně, ověřte její jednotku a dosazením určete její hodnotu, kterou porovnejte s hodnotou uváděnou v literatuře.

Pro úplnost uvedme ještě explicitně některé další vztahy.

Pokud vyjdeme ze vztahu 6.19, který udává počet fotonů „pro danou frekvenci“, pro **celkový počet fotonů** dostáváme

$$N = V \int_0^\infty \bar{N}(\omega) d\omega = V \int_0^\infty \frac{\rho(\omega)}{\hbar\omega} d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1} d\omega \sim T^3.$$

K tomuto výsledku jsme se dostali stejnou substitucí jako výše.

Pro **tepelnou kapacitu** C_V záření absolutně černého tělesa platí

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 4\sigma VT^3.$$

Dále ještě můžeme určit **entropii** ze vztahu:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \Rightarrow S = \frac{4}{3}\sigma VT^3,$$

volnou energii

$$F = U - TS = -\frac{1}{3}\sigma VT^4$$

a **volnou entalpii**

$$G = F + pV = 0.$$

Z těchto vztahů je také vidět, že chemický potenciál $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T}$ je nulový ($F = F(V,T,N)$ nezávisí explicitně na N), tj. foton sám o sobě nenese žádnou energii, což je ve shodě s použitým tvarem Boseho–Einsteinova rozdělení.

Úkol 6.11 a) Určete povrchovou teplotu Slunce, pokud maximum vyzařování je pro vlnovou délku 500 nm.

b) Naleznete celkový vyzařovaný výkon Slunce.

c) Určete intenzitu slunečního záření v okolí Země. Porovnejte ho s tzv. sluneční konstantou.

Výpočtová úloha 6.1

Tepelná rovnováha mezi hvězdou a planetou

Hlavním energetickým zdrojem planetární soustavy je centrální hvězda. Uvažujme, že hvězda vyzařuje svoji energii jako dokonale černé těleso a ta se šíří do všech směrů stejně a zasahuje energii planety. Průměrná teplota většiny planet je pak určena rovnováhou absorbované energie a energie vyzářené planetou do okolního prostoru. Najděte vztah pro teplotu planety.

Spočítejte konkrétní hodnoty pro Zemi a další planety naší Sluneční soustavy.

Pozn.: Podobnou úlohu naleznete ve Sbírce úloh s kódem 613.

Řešení:

Energii záření dokonale černého tělesa popisuje Stefanův-Boltzmannův zákon 6.25

$$I = \sigma ST^4,$$

který udává množství energie vyzařené za jednotku času jednotkovým povrchem tělesa.

Pomocí poloměru hvězdy R_H určíme její povrch $S_H = 4\pi R_H^2$ a výkon, se kterým vyzařuje

$$P_H = 4\pi\sigma R_H^2 T_H^4.$$

Toto záření se šíří stejně do všech směrů a na planetu dopadá jen jeho část P_P . Mezi celkovým výkonem P_H a výkonem dopadajícím na planetu P_P je stejný poměr jako mezi povrchem koule o poloměru rovném vzdálenosti hvězdy od planety r a plochou, kterou na tomto povrchu zaujímá daná planeta, tj. její průřez, který odpovídá kruhu o poloměru Země R_P . Platí tedy:

$$\frac{P_P}{P_H} = \frac{\pi R_P^2}{4\pi r^2} \quad \Rightarrow \quad P_P = 4\pi\sigma R_H^2 T_H^4 \frac{\pi R_P^2}{4\pi r^2} = \sigma T_H^4 \frac{\pi R_H^2 R_P^2}{r^2}.$$

Výkon P_P , se kterým vyzařuje svoji energii planeta, vyjádříme stejně jako pro Slunce, pouze použijeme poloměr planety R_P a její průměrnou termodynamickou teplotu T_P

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

Dopadající záření musí být stejné jako záření, které planeta vyzáří, proto obě vyjádření P_P porovnáme:

$$4\pi\sigma R_P^2 T_P^4 = \sigma T_H^4 \frac{\pi R_H^2 R_P^2}{r^2}$$

a vyjádříme teplotu planety T_P

$$T_P^4 = T_H^4 \frac{R_H^2}{4r^2} \quad \Rightarrow \quad T_P = T_H \sqrt{\frac{R_H}{2r}}.$$

Vidíme, že teplota planety nezávisí na její velikosti (za předpokladu, že je podstatně menší než její vzdálenost od hvězdy). Je to tím, že pokud se poloměr planety zvětší,

tak se ve stejném poměru zvětší jak průřez planety, na který dopadá záření hvězdy, tak i její celkový povrch, který naopak energii vyzařuje.

Dosadíme za povrchovou teplotu Slunce $T_H = 5\,800\text{ K}$, poloměr Slunce $R_H = 6,96 \cdot 10^8\text{ m}$ a vzdálenost Země od Slunce $r = 1,50 \cdot 10^{11}\text{ m}$

$$T_P = 5\,800 \sqrt{\frac{6,96 \cdot 10^8}{2 \cdot 1,50 \cdot 10^{11}}} \text{ K} = 279 \text{ K} \quad \Rightarrow \quad t_Z = 6^\circ \text{C}.$$

Tato hodnota celkem dobře odpovídá průměrné teplotě Země.

6.4 Degenerovaný plyn

V této části se budeme zabývat systémem vodivostních elektronů v kovu. Protože se elektrony mohou v kovu volně pohybovat, často se pro popis jejich chování používají vztahy podobné jako pro popis plynu (odtud také plyne název této kapitoly). Na rozdíl od částic ideálního plynu ale na sebe navzájem silově působí. Dále víme, že elektrony jsou fermiony, proto můžeme očekávat, že během výpočtu využijeme dříve odvozené Fermi-Diracovo rozdělení (viz 6.17). To jsme ale také odvodili pouze pro neinteragující částice. Z tohoto důvodu budeme *elektrony uvažovat jako efektivně neinteragující* – vzájemné působení ostatních elektronů na jeden vybraný nahradíme působením „společného efektivního pole“. Budeme uvažovat, že vzhledem k makroskopičnosti našeho systému je s dostatečnou přesností působení ostatních elektronů nezávislé na poloze vybraného elektronu a stejné do všech směrů, takže se vzájemně vyruší.

Pro střední počet částic ve vybraném stavu i s energií E_i platí podle Fermiho-Diracova rozdělení 6.17

$$\bar{N}_i = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - \mu}{k_B T}\right) + 1}.$$

Jak již víme, při teplotě limitně se blíží k absolutní nule $T \rightarrow 0$ dostáváme (viz obr. 6.1)

- $\bar{N}_i = 1$ pro $E_i < \mu$,
- $\bar{N}_i = 0$ pro $E_i > \mu$,

tj. elektrony obsazují stavy od nejmenších energií a chemický potenciál μ (nazývaný také Fermiho energie $E_F = \mu$) určuje, kde je hranice mezi obsazenými a neobsazenými energetickými hladinami. Při nenulové teplotě dojde k excitaci některých elektronů na hladinách těsně pod μ na hladiny s energií vyšší než μ .

Pro součet $\bar{N}_i$ přes všechny stavy musí platit

$$\sum_i \bar{N}_i = N_{\text{el}},$$

kde N_{el} je celkový počet elektronů.

Stacionární¹⁴ vlnová funkce částice v jednorozměrné nekonečně hluboké pravoúhlé jámě je

$$\psi(x) = Ce^{-\frac{p_x x}{i\hbar}}$$

a v případě třídimenziální jámy ve tvaru kvádru dostáváme

$$\psi(\vec{r}) = \psi(x, y, z) = Ce^{i\frac{p_x x}{\hbar}} e^{i\frac{p_y y}{\hbar}} e^{i\frac{p_z z}{\hbar}} = Ce^{i\frac{1}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z)} = Ce^{i\frac{1}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}},$$

což je, jak víme, analogie rovinné vlny známé z optiky. Místo okrajových podmínek, že na okrajích má být vlnová funkce nulová, ale budeme požadovat tzv. periodické okrajové podmínky

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L_x, y, z) = \psi(x, y + L_y, z) = \psi(x, y, z + L_z),$$

které odrážejí periodičnost krystalu kovu. Dosazením do první z rovností dostáváme

$$\exp\left(i\frac{p_x}{\hbar}x\right) = \exp\left(i\frac{p_x}{\hbar}(x + L_x)\right) \Rightarrow 1 = \exp\left(i\frac{p_x}{\hbar}L_x\right)$$

a z toho

$$p_x = n_x \frac{2\pi\hbar}{L_x}, \quad \text{kde } n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

a obdobně

$$p_y = n_y \frac{2\pi\hbar}{L_y}, \quad p_z = n_z \frac{2\pi\hbar}{L_z}.$$

Jinými slovy, hybnost je kvantována. Podobně bude kvantována i energie E , pro ni platí

$$E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{4\pi^2\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right).$$

Povšimněte si, že díky periodickým okrajovým podmínkám nám vycházejí odlišné hodnoty pro energetické hladiny než v případě volby nekonečně vysoké potenciálové bariéry na hranicích vzorku (tj. podmínky, že vlnová funkce musí být nulová mimo potenciálovou jámu).

¹⁴Stacionární vlnová funkce popisuje takový stav částice, ve kterém je neurčitost energie nulová, jinými slovy částice má v tomto stavu ostrou hodnotu energie. Jedná se tedy o vlastní funkci operátoru energie (tj. hamiltoniánu).

Pro případ krychlové jámy $L = L_x = L_y = L_z$ dostaneme

$$E^{(krychle)} = \frac{4\pi^2\hbar^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mV^{2/3}}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2).$$

Z tohoto vztahu je vidět, že pro makroskopický vzorek (L je velké) povolené energie i jejich rozdíly závisejí na $1/L^2$, což u makroskopických rozměrů systému dá velmi malé hodnoty. To bude platit i pro kvádrovou jámu. Je tedy možné přejít ke spojitému spektru energií.

Díky ekvidistantnímu kvantování všech složek hybnosti odpovídá každému stavu část hybnostního prostoru o objemu

$$\Delta\Phi_p = \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \frac{(2\pi\hbar)^3}{L_x L_y L_z} = \frac{(2\pi\hbar)^3}{V},$$

kde V je objem systému. Protože se částice může nacházet kdekoli v objemu V , odpovídá každému stavu objem fázového prostoru

$$\Delta\Phi = V \Delta\Phi_p = (2\pi\hbar)^3. \quad (6.26)$$

V naší úloze se setkává makroskopický vzorek s kvantovým chováním elektronů, budeme tedy pracovat takovým semiklasickým způsobem. Uvažujme systém jednoho elektronu. Pro každou jeho povolenou energii E_i můžeme v hybnostní části fázového prostoru sestavit kouli, jejíž poloměr je roven $\sqrt{2mE_i}$ a její rovnice

$$E_i = \frac{\sum_j p_j^2}{2m} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2).$$

Uvedenému intervalu energií odpovídá v impulzovém prostoru koule o poloměru $\sqrt{2mE}$, a tedy objem $\Phi_p(E)$

$$\Phi_p(E) = \frac{4}{3}\pi(2mE)^{3/2}$$

a objem celého fázového prostoru je

$$\Phi(E) = V \frac{4}{3}\pi(2mE)^{3/2},$$

kde V je objem systému (tj. objem prostoru, ve kterém se daný elektron může pohybovat). Počet stavů $\Gamma(E)$ v tomto fázovém objemu získáme vydělením fázovým objemem jednoho stavu 6.26 a vynásobením dvěma, což zohlední dva možné průměty spinu elektronu. Dostaneme

$$\Gamma(E) = 2 \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \Phi(E) = 2 \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4}{3}\pi V (2mE)^{3/2}. \quad (6.27)$$

Počet stavů, které „se nacházejí na povrchu tohoto objemu“, tvoří váhový faktor, v kvantové fyzice spíše nazývaný stupeň degenerace $g(E_i)$ dané energetické hladiny. Určíme ho derivováním. Počet stavů s energiemi v intervalu $(E, E + dE)$ je tedy roven

$$g(E) dE = \frac{d\Gamma(E)}{dE} dE = AV E^{1/2} dE,$$

kde jsme všechny konstanty souhrnně označili A

$$A = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3}.$$

Nejprve budeme řešit celou situaci při nulové termodynamické teplotě. Při $T = 0$ můžeme pro celkový počet elektronů N_{el} psát

$$N_{el} = \sum_{i, E_i < \mu} 1,$$

kde sčítáme přes jednotlivé stavy s energií menší či rovnou Fermiho energii (chemickému potenciálu) μ . To lze přepsat pomocí váhového faktoru $g(E_i)$ na

$$N_{el} = \sum_{E_i < \mu} g(E_i),$$

kde sčítáme přes energetické hladiny. A nakonec můžeme vzhledem k nepatrným rozdílům mezi sousedními povolenými energiemi přejít ke spojitému energetickému spektru

$$N_{el} = \int_0^\mu g(E) dE. \quad (6.28)$$

Dosazením výše uvedeného vztahu 6.27 pro váhový faktor do integrálu 6.28 dostáváme

$$N_{el} = \int_0^\mu AV E^{1/2} dE = \frac{2}{3} AV [E^{3/2}]_0^\mu = \frac{2}{3} AV \mu^{3/2}$$

a můžeme odvodit podmínku pro μ

$$\mu = \left(\frac{3}{2A} \frac{N_{el}}{V} \right)^{2/3} \sim \rho^{2/3},$$

kde $\rho = \frac{N_{el}}{V}$ označuje hustotu elektronů v kovu. Je vidět, že jednak Fermiho energie (chemický potenciál) μ nezávisí samostatně na počtu elektronů v systému nebo na velikosti systému (kovu), ale na jejich podílu, tj. na hustotě elektronů. A dále je patrné, že tato závislost není lineární.

Vyjádříme ještě pro úplnost střední energii $\bar{E}$ (připomeňme si, že stále počítáme při $T = 0$)

$$\bar{E} = \int_0^\mu E g(E) dE = \int_0^\mu AV E^{3/2} dE = \frac{2}{5} AV \mu^{5/2} = \frac{2}{5} AV \left(\frac{3}{2A} \frac{N_{el}}{V} \right)^{5/3} \sim \rho^{5/3}.$$

Zamysleme se ještě nad tím, jak by se naše výpočty pozměnily, **pokud bychom uvažovali nenulovou teplotu** T . Sčítat, resp. integrovat bychom museli v mezích od nuly do nekonečna, protože všechny stavy mohou být v principu obsazené. Dále by se v integrálu kromě váhového faktoru (stupně degenerace) $g(E)$ objevilo ještě Fermiho–Diracovo rozdělení (viz 6.17), tj. integrál pro celkový počet elektronů by měl tvar

$$N_{el} = \int_0^\infty g(E) \bar{N}(E) dE = \int_0^\infty AV E^{1/2} \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1} dE,$$

který není jednoduše analyticky řešitelný. Pro střední energii $\bar{E}$ bychom pak mohli psát vztah

$$\bar{E} = \int_0^\infty E g(E) \bar{N}(E) dE = \int_0^\infty AV E^{3/2} \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1} dE.$$

6.5 Tepelná kapacita krystalu

Zkusme se teď vrátit k modelu krystalu jako soustavy stejných atomů např. v kubické mřížce. Atomy kmitají kolem svých rovnovážných poloh, tj. jedná se o třídímnzionalní oscilátory. Věnovali jsme jim kapitolu 4.2, zde jen stručně připomeneme získané výsledky (zejména proto, že mírně pozměníme značení, aby lépe vyhovovalo grandkanonickému rozdělení, které teď využijeme).

V uvedeném modelu krystal představuje N třídímnzionalních harmonických oscilátorů, které kmitají nezávisle na sobě. Každý atom vlastně představuje 3 nezávislé harmonické oscilátory.

V rámci klasického výpočtu lze pro jeden třídímnzionalní oscilátor psát

$$Z_1 = \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right) dp_x \right)^3 \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{m\omega^2 x^2}{2k_B T}\right) dx \right)^3 = \left(\frac{2\pi k_B T}{\omega} \right)^3$$

a pro N třídímnzionalních oscilátorů tedy bude

$$Z = \left(\frac{2\pi k_B T}{\omega} \right)^{3N}.$$

A odtud pro střední hodnotu energie $\bar{E}$

$$\bar{E} = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = 3Nk_B T$$

a tepelnou kapacitu C_V

$$C_V = 3Nk_B,$$

což je takzvaný Dulongův-Petitův zákon, který dobře popisuje chování tepelné kapacity krystalů pro vyšší teploty.

Z experimentu víme, že při nízkých teplotách ale tepelná kapacita klesá a tepelná závislost jejího poklesu je $C_V \sim T^3$. V kapitole 4.2 jsme provedli i kvantový výpočet. Připomeňme si získané výsledky. V **kvantové mechanice** je energie jednodimenzionálního harmonického oscilátoru kvantována a může nabývat hodnot $E_j = \hbar\omega \left(j + \frac{1}{2}\right)$, kde $j = 0, 1, 2, \dots$. Statistická suma Z_1 pro jeden oscilátor je rovna

$$Z_1 = \frac{1}{e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} - e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)}$$

a pro $3N$ oscilátorů

$$Z = \left(e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} - e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}\right)^{-3N} = 2^{-3N} \left[\sinh\left(\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right)\right]^{-3N}.$$

Z toho jsme spočítali vnitřní energii

$$U = \bar{E} = \frac{3}{2}N\hbar\omega \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) = \frac{3}{2}N\hbar\omega + 3N\hbar\omega \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}$$

a tepelnou kapacitu

$$C_V = 3N \frac{\hbar^2 \omega^2}{4k_B T^2} \sinh^{-2}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) = 3N \frac{\hbar^2 \omega^2}{k_B T^2} \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1\right]^2}.$$

Dostali jsme sice správně pokles tepelné kapacity C_V k nule při snižování teploty T k absolutní nule, ale tvar této závislosti neodpovídá experimentu. Zkusme teď uvedený kvantový výpočet zopakovat ještě jednou, ale využít tentokrát matematický aparát grandkanonického souboru.

Einsteinův model

Dříve provedený kvantový výpočet odpovídá tzv. Einsteinově modelu, ve kterém uvažujeme krystal s N atomy jako $3N$ nezávislých kvantových oscilátorů se společnou vlastní frekvencí ω (atomy jsou stejné). I když jsme výpočet již provedli, pojďme se na něj podívat ještě jednou a využít formalismus grandkanonického souboru.

Pro okamžitou hodnotu energie celého krystalu můžeme psát

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega,$$

kde n_i je kvantové číslo příslušející stavu i -tého oscilátoru. Pro střední hodnotu energie krystalu $\bar{E}$ potom platí

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\bar{n}_i + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \hbar\omega + \sum_{i=1}^{3N} \bar{n}_i \hbar\omega,$$

kde první člen představuje energii nulových kmitů a označíme ho jako E_0

$$E_0 = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \hbar\omega = \frac{3}{2} N \hbar\omega.$$

Na celý systém se také můžeme dívat také zcela jinak. Díky ekvidistantnímu energetickému spektru se můžeme na harmonický oscilátor, který je v n -tém stavu, dívat jako na systém, ve kterém je n kvant energie. S využitím analogie s fotony jako kvanty energie elektromagnetického záření pro nás bude takový oscilátor systém, ve kterém je n hypotetických částic („kvazičástic“), kterým se říká **fonony**, každý má energii $\hbar\omega$ a jde vlastně o „kvanta kmitání krystalu“. Podobně jako se šíření světla dá popsat pomocí fotonů, lze pomocí fononů vysvětlit šíření mechanického vzruchu v krystalu, tj. šíření zvuku či deformace.

Stejně jako fotony, i fonony jsou bosony a řídí se tedy Boseho–Einsteinovým rozdělením. Takže střední počet fononů $\bar{n}_i$ v i -tém oscilátoru můžeme napsat pomocí Boseho–Einsteinova rozdělení 6.18

$$\bar{n}_i = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1}$$

a jejich celkovou energii získáme tak, že jejich počet vynásobíme energií jednoho fononu, tj. výrazem $\hbar\omega$.

Dosazením do výpočtu střední hodnoty energie $\bar{E}$ dostáváme

$$\bar{E} = E_0 + \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1} \hbar\omega = E_0 + 3N \hbar\omega \bar{n}(\omega) = E_0 + 3N \hbar\omega \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1}.$$

a derivováním dostaneme pro tepelnou kapacitu C_V

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = 3N k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T})}{\left(\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1 \right)^2}. \quad (6.29)$$

Pokud tento výraz upravíme

$$C_V = 3N \frac{\hbar^2 \omega^2}{k_B T^2} \left[\frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \right]^2 = 3N \frac{\hbar^2 \omega^2}{k_B T^2} \left[\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)} \right]^2,$$

$$C_V = \frac{3N \hbar^2 \omega^2}{4k_B T^2} \left[\sinh \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \right]^{-2},$$

vidíme, že jsme nejenom pro tepelnou kapacitu, ale i pro vnitřní energii dostali totožný výsledek jako při kvantovém výpočtu (viz vztah 4.30). Nezískali jsme tedy přesnější výsledek, ale spíše jsme jen jinak interpretovali již známé výsledky. Nový pohled nám ale umožní naše výsledky zpřesnit (viz následující oddíl).

Připomeňme, že pro vysoké teploty $k_B T \gg \hbar \omega$ můžeme psát

$$\exp \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \doteq 1, \quad \exp \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) - 1 \doteq \frac{\hbar \omega}{k_B T},$$

potom dostáváme ze vztahu 6.29

$$C_V = 3N k_B \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{\left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2} = 3N k_B,$$

což se shoduje s klasickým výpočtem.

Pro nízké teploty vychází stejně jako v kapitole 4.2 limita $C_V \rightarrow 0$ a víme, že tento model nevystihuje dobře experiment.

Debyeův model

Pojďme naznačit jedno z možných „vylepšení“ předchozího Einsteinova modelu. Úplná diskuze Debyeova vysvětlení tepelné kapacity krystalu by ale značně přesahovala možnosti tohoto textu, zájemci se s ní podrobněji seznámí v rámci studia fyziky pevných látek.

Zásadní úprava předchozího modelu spočívá v tom, že teď budeme uvažovat, že jednotlivé „oscilátory“ v krystalu mohou kmitat s různými frekvencemi od nuly po nějakou mezní frekvenci ω_D (uvažujeme spojitý interval frekvencí). A nadále budeme místo o stavech oscilátoru uvažovat o fononech, tedy kvantech jejich kmitavé energie.

Pro střední energii potom můžeme psát

$$\bar{E} = \int_0^{\omega_D} \left(\bar{n}(\omega) + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega g(\omega) d\omega,$$

kde výraz $\hbar \omega$ představuje energii jednoho fononu a váhový faktor $g(\omega)$ je počet stavů s danou frekvencí. Stejnou úvahou jako u degenerovaného plynu můžeme odvodit, že

$$g(\omega) = A\omega^2,$$

kde A je konstanta. Pro $g(\omega)$ musí platit

$$\int_0^{\omega_D} g(\omega) d\omega = 3N \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{3} A \omega_D^3 = 3N \quad \Rightarrow \quad \omega_D^3 = \frac{9N}{A}.$$

Pokračujme ve výpočtu střední energie (energii nulových kmitů opět označíme E_0)

$$\bar{E} = E_0 + \int_0^{\omega_D} \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{k_B T}) - 1} \hbar\omega A\omega^2 d\omega,$$

provedeme substituci $y = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$

$$\bar{E} = E_0 + A\hbar \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \int_0^{y_D} \frac{y^3}{e^y - 1} dy ,$$

kde jsme horní mez integrálu označili $y_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T}$.

Pro **velmi nízké teploty** $k_B T \ll \hbar\omega$ můžeme horní mez integrálu nahradit nekonečnem, potom je hodnota celého integrálu rovna číselné konstantě a dostáváme, že

$$\bar{E} = E_0 + \text{konst. } T^4$$

a měrná tepelná kapacita je tedy $C_V \sim T^3$.

Pro **vysoké teploty** $k_B T \gg \hbar\omega$ je horní mez integrálu velmi malá, integrujeme tedy pouze přes velmi malé hodnoty y , a proto můžeme provést přiblížení $e^y - 1 \doteq y$. Dostáváme tedy

$$\bar{E} \doteq E_0 + A\hbar \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \int_0^{y_D} y^2 dy = E_0 + A\hbar \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^4 \frac{1}{3} \left(\frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \right)^3 .$$

Po dosazení vztahu $\omega_D^3 = \frac{9N}{A}$ a zderivování podle teploty T dostáváme ve shodě s klasickým výpočtem vztah $C_V = 3Nk_B$.

6.6 Řešení úkolů

Řešení 6.1 Vztah 6.3 pro grandkanonický potenciál říká

$$\Omega = U - TS - \mu \bar{N}.$$

Pokud ho budeme diferencovat, dostáváme

$$d\Omega = dU - d(TS) - d(\bar{N}\mu) = dU - T dS - S dT - \mu d\bar{N} - \bar{N} d\mu,$$

kam dosadíme za diferenciál vnitřní energie dU spojené termodynamické zákony 6.1

$$dU = A da + T dS + \mu d\bar{N},$$

a dostaneme

$$d\Omega = A da + T dS + \mu d\bar{N} - T dS - S dT - \mu d\bar{N} - \bar{N} d\mu = A da - S dT - \bar{N} d\mu.$$

Grandkanonický potenciál Ω je stavovou veličinou, jeho diferenciál je tedy úplný a členy před diferenciály jeho proměnných jsou rovny příslušným parciálním derivacím, tj. platí

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

Po dosazení do vztahu 6.3 pro grandkanonický potenciál dostaneme

$$\Omega = U - TS - \mu \bar{N} = U + T \left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{a,\mu} + \mu \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{a,T}$$

a po úpravě již dostáváme hledaný vztah

$$U = \Omega - T \left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{a,\mu} - \mu \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{a,T}.$$

Řešení 6.2 Označme si společnou energii všech tří hladin ϵ a chemický potenciál μ . Pokud by systém obsahoval jedinou částici, pak by statistická suma tohoto systému byla rovna

$$Z = e^{\frac{-\epsilon + \mu}{k_B T}}.$$

Při N částicích je celková energie systému rovna $N\epsilon$ bez ohledu na to, v jakých stavech se částice nacházejí.

a) Protože jsou v systému čtyři částice, bude celková energie systému ve všech jeho mikrostavech rovna $E = 4\epsilon$ a exponenciála bude mít pro všechny mikrostavy tvar $e^{\frac{-4\epsilon+4\mu}{k_B T}}$. Zbývá tedy určit počet možných mikrostavů. Máme čtyři rozlišitelné částice, každá si vybírá ze tří různých možností, což dává $3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 = 3^4 = 81$ možností. Pro statistickou sumu tedy dostáváme

$$\mathcal{Z} = 81e^{\frac{-4\epsilon+4\mu}{k_B T}}.$$

b) Pokud máme v systému maximálně dva identické bosony, pak je třeba vzít v úvahu možnost, že systém neobsahuje žádnou částici, jeden boson a dva bosony. Pokud systém neobsahuje žádnou částici ($N = 0$), pak je jeho celková energie $E = 0$ a příslušný člen ve statistické sumě bude

$$e^{\frac{0}{k_B T}} = 1.$$

Pokud je v systému jeden boson, pak může být ve třech různých stavech. Příspěvek ke statistické sumě bude tedy mít tvar

$$3e^{\frac{-\epsilon+\mu}{k_B T}}.$$

Pro dva identické bosony musíme určit počet mikrostavů – vzhledem k malému počtu částic i stavů si je můžeme vypsát, případně uvažovat odděleně mikrostavy, kdy jsou oba bosony ve stejném stavu (3 možnosti), a mikrostavy, kdy jsou oba bosony v různých jednočásticových stavech (další 3 možnosti). Obecně se jedná o situaci, kdy chceme $N = 2$ stejných předmětů rozmístit do $s = 3$ přihrádek. Použijeme reprezentaci pomocí teček a oddělovačů (na tři přihrádky potřebujeme $s - 1 = 2$ oddělovače), tj. bude se jednat o permutace s opakováním. Počet těchto permutací je roven

$$\binom{N+s-1}{N} = \frac{(N+s-1)!}{N!(s-1)!} = \frac{4!}{2!2!} = 6.$$

Celkově tedy dostáváme velkou statistickou sumu ve tvaru

$$\mathcal{Z} = 1 + 3e^{\frac{-\epsilon+\mu}{k_B T}} + 6e^{\frac{-2\epsilon+2\mu}{k_B T}}.$$

c) Protože dva identické fermiony nemohou být ve stejném jednočásticovém stavu (Pauliho vylučovací princip), v systému může být nula až tři fermiony. Z předchozích dvou částí již víme, že při stejném počtu částic je v našem případě exponenciála pro všechny mikrostavy stejná. Zbývá nám tedy jen určit počty mikrostavů pro jednotlivé počty fermionů:

0 fermionů	jediný mikrostav
1 fermion	tři mikrostavy
2 fermiony	tři mikrostavy
3 fermiony	jeden mikrostav

V případě třech fermionů je v každém jednočásticovém stavu jedna částice. Velká statistická suma má tedy tvar

$$\mathcal{Z} = 1 + 3e^{\frac{-\epsilon+\mu}{k_B T}} + 3e^{\frac{-2\epsilon+2\mu}{k_B T}} + e^{\frac{-3\epsilon+3\mu}{k_B T}}.$$

Řešení 6.3 Uvedený vztah jsme odvodili již v úkolu 6.1 ze vztahu 6.4 pro diferenciál Ω , dosadíme do něj teď ještě konkrétně mechanickou práci $a = V$, $A = -p$

$$d\Omega = -p dV - S dT - \bar{N} d\mu,$$

Grandkanonický potenciál je stavovou funkcí, má tedy úplný diferenciál a koeficienty před diferenciály proměnných jsou rovny parciálním derivacím. Dostáváme tedy

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

Teď do těchto vztahů dosadíme za Ω vztah 6.9

$$\Omega = -k_B T \ln \mathcal{Z}.$$

a dostaneme

$$\begin{aligned} p &= - \left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \\ S &= - \left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \\ \bar{N} &= - \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{V,T} = k_B T \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}}{\partial\mu}\right)_{V,T}. \end{aligned}$$

Řešení 6.4 Z obsazovacího principu víme, že částice mají tendenci obsazovat vždy nejnižší dostupné volné energetické hladiny. To znamená, že bosony, které mohou být ve stejném jednočásticovém stavu, by všechny byly na nejnižší hladině. Fermiony ve stejném jednočásticovém stavu být nemohou, budou tedy obsazovat hladiny postupně od nejnižší. energii poslední obsazené hladiny nazýváme Fermiho energie.

Výše jsme popsali základní stav daného systému, tj. stav s nejmenší možnou energií, který by nastal při teplotě rovné absolutní nule. Uvažujme teď fermiony. Se zvyšující se teplotou bude růst celková energie systému, takže některé částice budou na vyšší hladině a některé původně obsazené hladiny s nižší energií zůstanou neobsazené.⁷ Se zvyšující se teplotou

⁷Někdy se toto nazývá teplotní excitace.

jich bude přibývat a se bude zvyšovat pravděpodobnost, že budou obsazeny i hladiny s výrazně vyšší energií a naopak neobsazeny hladiny s výrazně nižší energií. U bosonů je to jednodušší, protože ty byly původně všechny na stejné hladině, takže jde jen o to, že se dostávají na hladiny vyšší a opět se zvyšující se teplotou roste průměrný počet částic na vyšších hladinách a klesá počet částic na nejnižší hladině.

Řešení 6.5

Odvodíme nejprve vztah mezi diferenciály

$$\omega = 2\pi \frac{c}{\lambda} \quad \Rightarrow \quad d\omega = 2\pi c \frac{-1}{\lambda^2} d\lambda.$$

Znaménko minus souvisí s tím, že když frekvence roste, tak vlnová délka klesá, a naopak. Toto znaménko se tedy „vyrovná“ při integraci celkové energie s tím, že bude třeba prohodit meze integrace.

Dosadíme do Planckova vyzařovacího zákona

$$\rho(\omega) d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega = \frac{\frac{h}{2\pi}}{\pi^2 c^3} \frac{\left(2\pi \frac{c}{\lambda}\right)^3}{\exp\left(\frac{\frac{h}{2\pi} \cdot 2\pi \frac{c}{\lambda}}{k_B T}\right) - 1} \left(2\pi c \frac{1}{\lambda^2} d\lambda\right)$$

a po úpravě dostaneme

$$\rho(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k_B T \lambda}\right) - 1} d\lambda.$$

Planckův vyzařovací zákon přepsaný pro vlnovou délku, tj. spektrální hustota záření jako funkce vlnové délky λ má tvar

$$\rho(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k_B T \lambda}\right) - 1}.$$

Pro hustota záření vycházejícího z jednotkové plochy za jednotkový čas je potom rovna

$$\rho_{\text{zarení}}(\lambda) = \rho(\lambda) \frac{c}{4} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{k_B T \lambda}\right) - 1}.$$

Řešení 6.6

Připomeňme si průběhy všech tří zákonů a doplňme do prvních dvou i multiplikativní konstanty:

Wienův zákon:

$$\rho(\omega) = \frac{h}{\pi^2 c^3} \omega^3 \exp\left(-\frac{h\omega}{k_B T}\right),$$

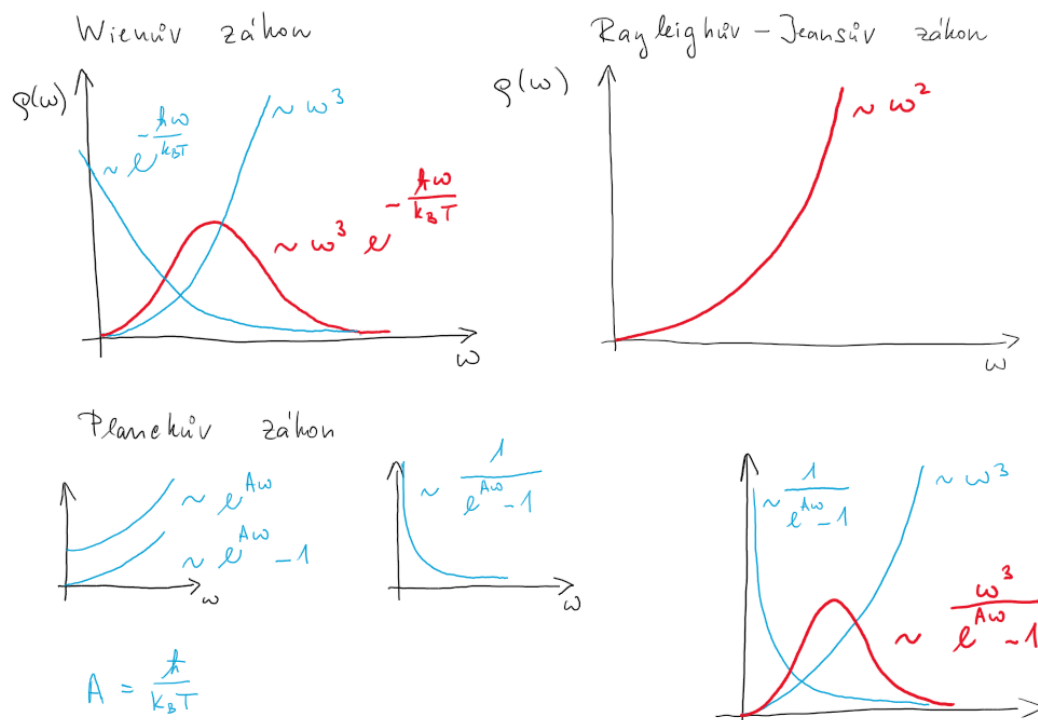
Rayleighův–Jeansův zákon:

$$\rho(\omega) = \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \omega^2,$$

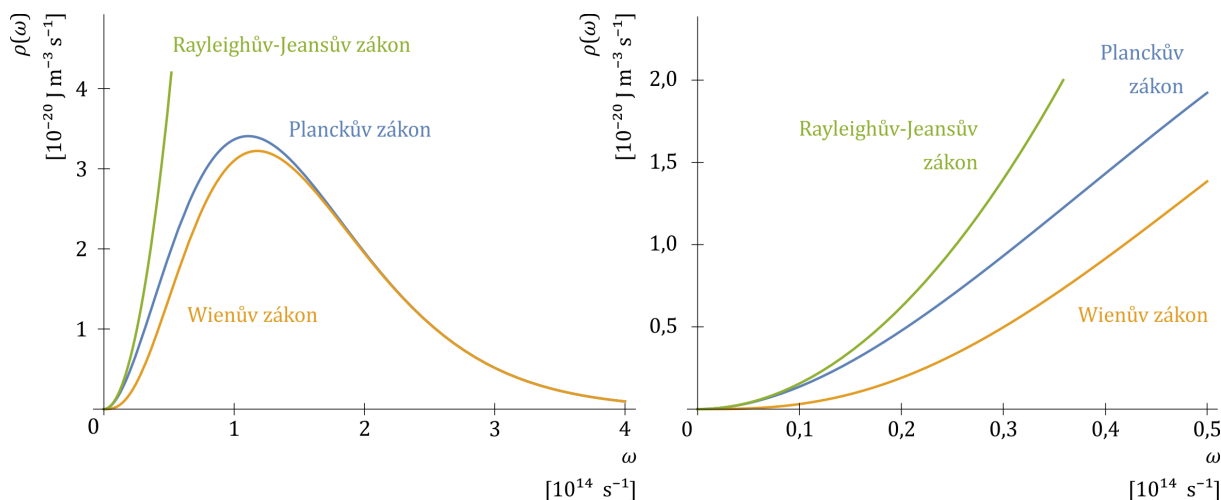
Planckův vyzařovací zákon:

$$\rho(\omega) = \frac{h}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{h\omega}{k_B T}\right) - 1}.$$

Průběhy všech tří zákonů můžeme odhadnout tak, jak je uvedeno na obrázku.



Zvolme si běžnou teplotu $T = 300 \text{ K}$ a vykresleme uvedené grafy pomocí vhodného programu přesně, viz následující obrázek. Vidíme, že Wienův zákon se velmi dobře shoduje s Planckovým zákonem pro velké frekvence, ale z detailu vpravo je vidět, že pro malé frekvence se oba zákony odlišují. V této oblasti se ale s Planckovým zákonem velmi dobře shoduje Rayleighův–Jeansův zákon.



Řešení 6.7

a) Mezi frekvencí f a vlnovou délkou λ platí vztah

$$f = \frac{c}{\lambda}.$$

Po dosazení vlnové délky $\lambda_{max} = 500 \text{ nm}$ dostaneme frekvenci $f = 0,60 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$, což odpovídá úhlové frekvenci $\omega = 2\pi f = 3,77 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

b) K určení povrchové teploty Slunce použijeme Wienův posunovací zákon 6.23

$$T = \frac{b}{\lambda_{max}} = \frac{2,898 \cdot 10^{-3}}{5,0 \cdot 10^{-7}} \text{ K} \doteq 5\,800 \text{ K}.$$

Tuto teplotu dosadíme do vztahu 6.22, abychom získali hodnotu maxima vyzařovaného spektra v případě, že ho vyjadřujeme pomocí úhlové frekvence

$$\omega_{max} \doteq 369,3 \cdot 10^9 \cdot 5\,800 \text{ K} \doteq 2,1 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1},$$

což odpovídá frekvenci $f_{max} = \frac{\omega}{2\pi} = 0,34 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$.

Vidíme, že se obě hodnoty opravdu od sebe liší, tj. pokud hledáme maximum spektrální hustoty, pak záleží na tom, jakou jsme zvolili pro popis záření proměnnou, protože hustota je vždy vztažena na jednotkový interval této proměnné. Jednodušeji řečeno – uvažujme, že použijeme vlnovou délku, pak si vlnové délky rozdělíme na intervaly např. po 1 nm a ptáme se, ve kterém z těchto intervalů je nejvíce energie. Pokud ale hranice našich intervalů přepočítáme na frekvence, zjistíme, že díky nelineárnímu vztahu mezi vlnovou délkou a frekvencí dostaneme různě velké intervaly. Potíž je v tom, že spektrální hustota vyjádřená pomocí frekvence ale „pracuje se stejně velkými intervaly ve frekvencích“. Proto nelze maximum najít jenom pouhým přepočítáním vlnové délky a frekvence.

Řešení 6.8 K určení maximální a naopak k určení teplot použijeme posunovací zákon 6.23

$$T = \frac{b}{\lambda_{\max}} = \frac{2,898 \text{ mm K}}{\lambda_{\max}} \quad \Rightarrow \quad \lambda_{\max} = \frac{b}{T} = \frac{2,898 \text{ mm K}}{T}.$$

Hodnoty jsou záměrně brány přibližně.

	teplota		vlnová délka μm
	$^{\circ}\text{C}$	K	
plamen	1 000	1 300	2,2
kuchyňská trouba	200	480	6,0
pokojová teplota	20	300	9,7
vnitřek mrazničky	-18	255	11
var dusíku	-200	70	41

	vlnová délka nm	teplota K
fialová	400	7 200
modrá	460	6 300
azurová	510	5 700
zelená	540	5 400
žlutá	580	5 000
oranžová	610	4 800
červená	680	4 300

Řešení 6.9 I člověka lze s dobrou přesností považovat za absolutně černé těleso, takže k určení vlnových délek, na kterých vyzařuje tepelné záření, můžeme použít Wienův posunovací zákon

$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T} = \frac{2,898 \cdot 10^{-3}}{310} \text{ m} \doteq 10 \mu\text{m},$$

do kterého jsme dosadili povrchovou teplotu lidského těla cca $T = 310 \text{ K}$.

Řešení 6.10 Z odvození kalorické rovnice (viz 6.24) plyne, že

$$\sigma_V = \frac{\pi^4}{15} \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^4 = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 c^3 \hbar^3}.$$

Nejprve ověříme jednotku této konstanty

$$[\sigma_V] = \frac{(\text{J K}^{-1})^4}{(\text{m s}^{-1})^3 (\text{J s})^3} = \frac{\text{J}}{\text{m}^3 \text{K}^4},$$

což odpovídá tomu, že kalorická rovnice má tvar

$$U = \sigma VT^4 \quad \Rightarrow \quad \sigma = \frac{U}{VT^4}.$$

Hodnota konstanty σ_V vychází

$$\sigma_V = 7,54 \cdot 10^{-16} \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-4}.$$

Podobné úvahy provedeme i pro konstantu σ ve Stefanově-Boltzmannově zákoně (viz vztah 6.25)

$$\sigma = \sigma_V \frac{c}{4} \quad \Rightarrow \quad [\sigma] = \frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ K}^4} = \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{ K}^4}$$

a číselná hodnota

$$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}.$$

Řešení 6.11 a) Toto jsme již určili v úkolu 6.7 a vyšla nám teplota přibližně 5 800 K.

b) Celkový zářivý výkon udává Stefanův-Boltzmannův zákon

c) Intenzita slunečního záření I_{S-Z} u Země se také někdy nazývá **sluneční nebo solární konstanta** a odpovídá energii, která dopadá kolmo na jednotkovou plochu za jednotku času. V předchozím bodě jsme spočítali celkový výkon Slunce, tj. energii vyzářenou za jednotku času, tato energie se šíří od Slunce všemi směry, takže v okolí Země je rovnoměrně rozprostřena na povrchu koule o poloměru rovném vzdálenosti Země-Slunce. Dostáváme tedy

$$I_{S-Z} = \frac{P_S}{4\pi R_{SZ}^2} = 1,4 \text{ kW m}^{-2}.$$

Obsah

1	Matematika pro termodynamiku a statistickou fyziku	3
1.1	Pár slov o jiném pohledu na funkce a proměnné a o jiném značení	3
1.2	Derivace inverzní funkce	5
1.3	Derivace funkce více proměnných	7
1.4	Derivace ve směru a gradient	13
1.5	Derivace funkce zadané implicitně	14
1.6	Zpětná rekonstrukce funkce z grafů derivací	16
1.7	Totální diferenciál a Pfaffovy formy	23
1.8	Integrabilita Pfaffovy formy a křivkový integrál	29
1.9	Hledání funkce na základě její Pfaffovy formy	34
1.10	Integrační faktor a jeho hledání	36
1.11	Věta o pěti ekvivalencích	38
1.12	Úlohy pro procvičení	40
2	Fázová trajektorie a fázový prostor	41
2.1	Zavedení, definice	41

2.2	1D systémy zachovávající celkovou energii	41
2.3	Co když se celková energie nezachovává	45
2.4	Vícedimenzionální problémy	45
3	Základní pojmy statistické fyziky	47
4	Kanonický soubor	49
4.1	Odvození kanonické rozdělovací funkce	49
4.2	Systém neinteragujících harmonických oscilátorů	59
4.3	Ekvipartiční teorém a tepelná kapacita víceatomových plynů	66
4.4	Význam fluktuací a mikrokanonické rozdělení	73
4.5	Mosty mezi termodynamikou a statistickou fyzikou	78
4.6	Entropie v kanonickém souboru	80
	Literatura	101
5	Aplikace kanonického rozdělení	103
5.1	Paramagnetická látka	103
5.1.1	Klasický výpočet: Langevinův model paramagnetické látky	105
5.1.2	Kvantový výpočet paramagnetika	112
5.2	Dvouhladinový systém, obsazování hladin a záporné teploty	115
5.3	Neideální plyn – odvození stavové rovnice	118
5.4	Řešené úlohy	123

<i>OBSAH</i>	193
Literatura	133
6 Grandkanonický soubor	135
6.1 Rozdělovací funkce grandkanonického rozdělení	135
6.1.1 Opakování z termodynamiky – otevřené systémy	135
6.1.2 Odvození grandkanonické rozdělovací funkce	137
6.2 Kvantová rozdělení	143
6.3 Záření absolutně černého tělesa	149
6.4 Degenerovaný plyn	160
6.5 Tepelná kapacita krystalu	164
6.6 Řešení úkolů	169

