

Kapitola 5

Aplikace kanonického rozdělení

V této kapitole se budeme nejprve detailně věnovat modelu paramagnetické látky, na kterém si ukážeme způsob, jak pomocí teorie vyložené v kapitole 4 odvodit makroskopické chování takové látky. Druhá podkapitola je teoretičtější a vrací se k některým aspektům rozdělovací funkce. Ve třetí podkapitole naleznete příklad systému, ve kterém částice navzájem interagují (reálný plyn) a způsob, jak vhodně aproximovat tuto interakci a dospět k rovnicím, které jsou v termodynamice používány na základě experimentálních dat. Poslední podkapitola ilustruje použití teorie na dvou úlohách, které neodrážejí chování nějakého reálného systému; jejich účelem je ukázat na dalších příkladech, jak se teorie aplikuje.

5.1 Paramagnetická látka

V této části se budeme zabývat systémem velkého počtu N magnetických momentů o velikosti μ , které jsme vložili do homogenního magnetického pole s magnetickou indukcí o velikosti B . Těmito momenty mohou být např. atomy, které mají nenulový magnetický moment, způsobený spinem elektronů v elektronovém obalu či nenulovým součtem jejich orbitálních momentů. Vliv může mít i magnetický moment jádra, ale ten je typicky o několik řádů menší (což je dáno podstatně větší hmotností jádra). Magnetický moment $\vec{\mu}$ jako vektorová veličina určuje velikost, ale i natočení magnetického momentu v prostoru. V celé podkapitole budeme předpokládat, že magnetické pole má vliv pouze na natočení magnetického momentu, nikoli na jeho velikost.

Z elektřiny a magnetismu víme, že energie magnetického momentu v magnetickém poli je rovna $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$. Vidíme, že nejmenší energii (rovnou $E = -\mu B$) má magnetický moment mířící ve směru magnetického pole, což je také jeho stabilní poloha. Naopak energie

magnetického momentu mířícího proti směru pole je $E = \mu B$, tj. největší možná (jedná se o labilní rovnovážnou polohu).

Úkol 5.1 Diskutujte (zatím pouze kvalitativně), jak se uspořádají magnetické momenty v homogenním magnetickém poli

- a) při extrémně nízké teplotě (blížící se termodynamické nule),
- b) při velmi vysoké teplotě.

Jaká energie tomuto uspořádání odpovídá?

Nápověda: Magnetické pole „se snaží“ magnetické momenty srovnat do svého směru; ty se ale při nenulové teplotě ale tepelně chaoticky pohybují, s rostoucí teplotou je tento pohyb intenzivnější. Tyto vlivy jsou protichůdné. Kdy který převáží?

Náš model se hodí právě pro paramagnetické materiály, které jsou složeny z částic s nenulovým magnetickým momentem, který ale není příliš velký (resp. vzdálenost částic je dostatečně velká), takže se magnetické momenty jednotlivých částic navzájem neovlivňují.¹ Také budeme předpokládat, že alespoň v prvním přiblížení vnější magnetické pole neovlivňuje velikost magnetických momentů a že magnetické momenty jsou vůči vnějšímu poli dostatečně slabé, takže můžeme jejich magnetické pole zanedbat (tj. uvažujeme, že jsou pouze ve vnějším poli, nikoli i v poli ostatních magnetických momentů).

Protože ve výpočtech v této podkapitole nebudeme uvažovat jinou energii než energii magnetickou, tj. zanedbáváme např. veškerý pohyb atomů, je tento model vhodný pouze pro pevné paramagnetické látky. Příkladem takových látek jsou sodík, draslík, hliník, chrom, lithium, platina a další.

Co víme o paramagnetických látkách z elektřiny a magnetismu

Paramagnetické vlastnosti látky jsou dány nevykompenzovanými magnetickými momenty některých elektronů. Paramagnetikum tedy obsahuje atomy (či molekuly) s částečně zaplněnými elektronovými podslupkami, tzv. lokalizované magnetické momenty. U těchto paramagnetik platí pro magnetickou susceptibilitu χ_m tzv. Curieův zákon

$$\chi_m \sim \frac{1}{T}, \text{ tj. } \chi_m = \frac{C}{T},$$

¹Pokud by k tomu docházelo, tj. jednotlivé momenty by navzájem ovlivňovaly svůj směr, pak i bez vnějšího magnetického pole by v látce vznikali oblasti se stejnou orientací magnetických momentů, tzv. domény, a jednalo by se feromagnetickou látku.

který říká, že magnetická susceptibilita je nepřímo úměrná termodynamické teplotě T (C je tzv. Curieova konstanta²). Magnetická susceptibilita χ_m u lineárních magneticky měkkých materiálů popisuje vztah mezi vnějším polem popsaným magnetickou indukcí \vec{B} či intenzitou \vec{H} a magnetizací \vec{M} , kterou toto vnější pole v materiálu vyvolá. Platí

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H}.$$

V izotropních materiálech mají všechny tři vektory \vec{B} , \vec{H} a \vec{M} stejný směr a můžeme psát

$$M = \chi_m H = \frac{\chi_m}{\mu_r \mu_0} B = \frac{CB}{\mu_r \mu_0 T},$$

kde $\mu_r \mu_0$ je magnetická permeabilita dané látky (vyjádřená pomocí relativní permeability a permeability vakua).

Uvedené vztahy platí pro nekovová paramagnetika a vybrané kovy jako paladium a platina. Z experimentů víme, že u většiny kovových paramagnetik se magnetická susceptibilita neřídí Curieho zákonem, ale je v podstatě teplotně nezávislá. Převáží u nich totiž vliv nelokalizovaných vodivostních elektronů,

Ale ke správnému vysvětlení teplotní nezávislosti susceptibility kovových paramagnetik nestačí vzít v úvahu jen nelokalizovanost elektronů (tj. uvažovat jen klasický model elektronového plynu), ale je třeba vzít v úvahu skutečnost, že elektrony jsou fermiony a jejich chování popisuje tzv. Fermi-Diracovo rozdělení, které bude vyloženo v kapitole 6. Podstata rozdílu je v tom, že vnější magnetické pole sice i zde zvýhodňuje orientaci magnetických momentů ve směru pole, ale tuto výhodnější orientaci může zaujmout jenom velmi malá část elektronů, které se nacházejí ve stavech s energií, která je velmi blízká tzv. Fermiho energii.³ Pro ostatní elektrony jsou stavy s výhodnější orientací obsazeny jinými elektrony, a protože elektrony jsou fermiony, nemohou do takového stavu přejít. Množství elektronů, které mohou přecházet do stavů orientovaných ve směru pole roste přímo úměrně s teplotou, ale stejně jako u nekovových paramagnetik střední hodnota „natočení do směru pole“ naopak s teplotou klesá (nepřímo úměrně). To nám dává celkovou nezávislost magnetizace na teplotě. [1]

²I když má Curieho konstanta stejný rozměr jako termodynamická teplota, není vhodné ji nazývat Curieho teplota. Jako Curieho teplota se označuje teplota, při které feromagnetické materiály ztrácejí feromagnetické vlastnosti a stávají se paramagnetické. Takové látky ale zde uvedený Curieův zákon nepopisuje a ani my se jimi v této kapitole nebudeme zabývat.

³Energie posledního obsazeného stavu, pokud bychom obsazovali jednotlivé stavy postupně od nejmenší energie. Se vzrůstající teplotou přecházejí elektrony i na vyšší hladiny a naopak některé stavy s energií menší než je Fermiho energie zůstávají neobsazené. Podrobněji je vyložena v kapitole 6.

5.1.1 Klasický výpočet: Langevinův model paramagnetické látky

Uvažujme paramagnetickou látku jako soubor magnetických momentů, které se mohou vlivem magnetického pole libovolně natáčet. Velikost jednoho magnetického momentu označme μ a jejich počet N . Pro energii jednoho magnetického momentu $\vec{\mu}$ platí $E_{(1)} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$, kde \vec{B} je magnetická indukce vnějšího magnetického pole, ve kterém se magnetický moment nachází. Uvažujeme homogenní pole, tj. \vec{B} je konstantní vektor. Pro celkovou energii tohoto systému potom tedy platí:

$$E = - \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \cdot \vec{B},$$

kde index i čísluje jednotlivé magnetické momenty. Magnetické pole \vec{B} nám určuje význačný směr, zvolme tedy systém souřadnic tak, že magnetické pole míří do kladného směru osy z . Tím se vzorec pro energii zjednodušuje na

$$E = - \sum_{i=1}^N \mu_{i,z} B.$$

Naším prvním krokem je určení statistického integrálu Z . Využijeme toho, že magnetické momenty spolu neinteragují a statistický integrál Z celého systému lze získat dle vztahu 4.26 jako $Z = Z_1^N$, kde Z_1 je statistický integrál systému s jediným momentem, pro který platí

$$Z_1 = \int \exp\left(-\frac{E_{(1)}}{k_B T}\right) d\Phi = \int \exp\left(\frac{\mu_z B}{k_B T}\right) d\Phi,$$

kde integrujeme přes fázový prostor jednoho magnetického momentu.

Úkol 5.2 Náš systém obsahuje jediný magnetický moment. Předpokládáme, že se magnetický moment nehýbe v prostoru, proto polohu ani hybnost nevyužijeme jako souřadnice fázového prostoru (jsou konstantní). Ještě připomeňme předpoklad, že se nemění velikost magnetického momentu.

Jaké jsou tedy souřadnice, které udávají stav systému? Jakých hodnot mohou nabývat? Co můžeme říci o fázovém prostoru tohoto systému?

Stav magnetického momentu budeme charakterizovat průmětem μ_z do směru osy z a úhlem φ otočení kolem osy z . Pro statistický integrál systému jednoho momentu Z_1 tedy platí

$$Z_1 = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\mu_z=-\mu}^{\mu} \exp\left(\frac{\mu_z B}{k_B T}\right) d\mu_z d\varphi = 2\pi \left[\frac{k_B T}{B} \exp\left(\frac{\mu_z B}{k_B T}\right) \right]_{\mu_z=-\mu}^{\mu},$$

$$Z_1 = \frac{2\pi k_B T}{B} \left(\exp\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{\mu B}{k_B T}\right) \right) = \frac{4\pi k_B T}{B} \sinh \frac{\mu B}{k_B T}. \quad (5.1)$$

A pro statistický integrál systému N magnetických momentů dostáváme

$$Z = \left[\frac{2\pi k_B T}{B} \left(\exp\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{\mu B}{k_B T}\right) \right) \right]^N = \left(\frac{4\pi k_B T}{B} \sinh \frac{\mu B}{k_B T} \right)^N. \quad (5.2)$$

Teď můžeme pomocí vztahu 4.35 přímočarým výpočtem **určit vnitřní energii** U

$$U = \bar{E} = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = N \mu B \left(\frac{k_B T}{\mu B} - \coth \frac{\mu B}{k_B T} \right).$$

Uvedme předchozí výpočet i podrobněji

$$\begin{aligned} U = \bar{E} &= k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \\ &= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} N \left(\ln \frac{4\pi k_B}{B} + \ln T + \ln \sinh \frac{\mu B}{k_B T} \right) = \\ &= k_B T^2 N \left(\frac{1}{T} - \frac{\mu B}{k_B T^2} \frac{\cosh \frac{\mu B}{k_B T}}{\sinh \frac{\mu B}{k_B T}} \right) = N \mu B \left(\frac{k_B T}{\mu B} - \coth \frac{\mu B}{k_B T} \right). \end{aligned}$$

Případně lze počítat s pomocí β dle vztahu 4.11

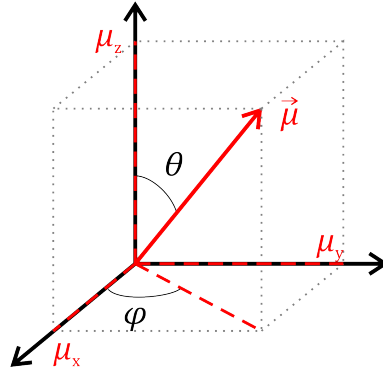
$$U = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln \frac{4\pi}{B} - \ln \beta + \ln \sinh(\beta \mu B) \right) = N \left(\frac{1}{\beta} - \mu B \coth(\beta \mu B) \right),$$

dostáváme tak stejný výsledek.

Dále můžeme spočítat **tepelnou kapacitu** C_M **při konstantní magnetizaci**⁴ M

$$\begin{aligned} C_M &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_M = N \mu B \left(\frac{k_B}{\mu B} + \frac{1}{\sinh^2 \frac{\mu B}{k_B T}} \left(-\frac{\mu B}{k_B T^2} \right) \right) = \\ &= N k_B \left(1 - \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{\sinh^2 \frac{\mu B}{k_B T}} \right). \end{aligned}$$

⁴Magnetizace zde hraje obdobnou roli jako objem pro systémy tvořené plynem. Změnu vnitřní energie lze vyjádřit pomocí spojených termodynamických zákonů jako $dU = T dS + B dM$.

Obrázek 5.1: Vektor magnetického momentu $\vec{\mu}$ a jeho jednotlivé složky

Než začneme počítat střední hodnotu magnetického momentu, $\vec{\mu}$ připomeňme si, jak se počítá střední hodnota nějaké veličiny A obecně:

$$\bar{A} = \int_{f.p.} A \rho(E) d\Phi = \frac{1}{Z} \int_{f.p.} A(q_i, p_i) \exp\left(-\frac{E(q_i, p_i)}{k_B T}\right) d\Phi,$$

kde q_i a p_i jsou (prostorové a hybnostní) souřadnice fázového prostoru, přes které integrujeme.

Celková magnetizace \vec{M} je dána jako střední hodnota magnetického momentu

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

a vidíme, že stačí spočítat střední magnetický moment $\bar{\vec{\mu}}$ v rámci systému jediného momentu⁵. Budeme počítat postupně jednotlivé složky.

Nejprve vypočteme střední hodnotu x -ové složky, kterou vyjádříme pomocí velikosti vektoru $|\vec{\mu}| = \mu$ a jeho z -ové složky μ_z (viz obrázek 5.1)

$$\mu_x = \sqrt{\mu^2 - \mu_z^2} \cos \varphi.$$

Pro střední hodnotu x -ové složky magnetického momentu μ_x platí

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_x &= \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\mu_z=-\mu}^{\mu} \mu_x \rho(E) d\mu_z d\varphi = \\ &= \frac{1}{Z} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\mu_z=-\mu}^{\mu} \sqrt{\mu^2 - \mu_z^2} \cos \varphi \exp\left(\frac{\mu_z B}{k_B T}\right) d\mu_z d\varphi. \end{aligned}$$

Vidíme, že dvojný integrál se dá rozdělit na dva samostatné integrály

$$\bar{\mu}_x = \frac{1}{Z} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \cos \varphi d\varphi \int_{\mu_z=-\mu}^{\mu} \sqrt{\mu^2 - \mu_z^2} \exp\left(\frac{\mu_z B}{k_B T}\right) d\mu_z = 0.$$

⁵Střední hodnota je stejná pro všechny momenty, takže pak stačí výsledek vynásobit počtem momentů N , abychom dostali celkovou magnetizaci.

Integrál přes úhel φ je nulový, protože integrujeme přes periodu funkce \cos . Díky tomu tedy dostáváme, že střední hodnota $\bar{\mu}_x$ je nulová. Složku magnetického momentu μ_y můžeme vyjádřit jako $\mu_y = \sqrt{\mu^2 - \mu_z^2} \sin \varphi$ a její střední hodnota $\bar{\mu}_y$ vyjde nulová ze stejného důvodu. Střední hodnota $\vec{\mu}$ míří tedy ve směru z . Tento výsledek není překvapivý, protože ve směru x i ve směru y neexistuje nic, co by se „snažilo momenty v tomto směru uspořádat“.

Počítejme teď střední hodnotu z -ové složky $\bar{\mu}_z$ a přímo provedme i triviální integraci přes úhel φ

$$\bar{\mu}_z = \frac{1}{Z} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\mu_z=-\mu}^{\mu} \mu_z \exp\left(\frac{\mu_z B}{k_B T}\right) d\mu_z d\varphi = \frac{2\pi}{Z} \int_{\mu_z=-\mu}^{\mu} \mu_z \exp\left(\frac{\mu_z B}{k_B T}\right) d\mu_z.$$

Metodou per partes bychom odvodili vztah

$$\int x \exp(ax) dx = \frac{\exp(ax)}{a^2} (ax - 1),$$

což využijeme dále

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_z &= \frac{2\pi}{Z} \left[\frac{\exp\left(\frac{\mu_z B}{k_B T}\right)}{\left(\frac{B}{k_B T}\right)^2} \left(\frac{B}{k_B T} \mu_z - 1\right) \right]_{\mu_z=-\mu}^{\mu} = \\ &= \frac{2\pi}{Z} \left(\frac{k_B T}{B}\right)^2 \left[\exp\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \left(\frac{\mu B}{k_B T} - 1\right) - \exp\left(-\frac{\mu B}{k_B T}\right) \left(-\frac{\mu B}{k_B T} - 1\right) \right] = \end{aligned}$$

dosadíme za Z z 5.1

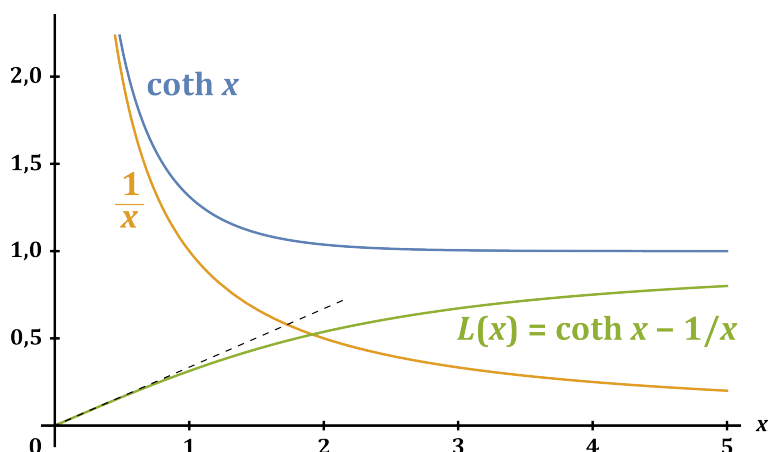
$$\begin{aligned} \bar{\mu}_z &= \frac{2\pi \left(\frac{k_B T}{B}\right)^2}{4\pi k_B T \sinh \frac{\mu B}{k_B T}} \left(2 \frac{\mu B}{k_B T} \cosh \frac{\mu B}{k_B T} - 2 \sinh \frac{\mu B}{k_B T} \right) = \\ &= \mu \left(\coth \frac{\mu B}{k_B T} - \frac{k_B T}{\mu B} \right). \end{aligned}$$

Magnetizace míří do osy z a její velikost je

$$M = N \bar{\mu}_z = N \mu \left(\coth \frac{\mu B}{k_B T} - \frac{k_B T}{\mu B} \right).$$

Zadefinujme si tzv. Langevinovu funkci $L = L(x)$

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}.$$



Obrázek 5.2: Průběh Langevinovy funkce

Na obrázku 5.2 je znázorněna jak Langevinova funkce $L(x)$, tak oba její dílčí členy. Z něj je vidět, že platí:

$$x \rightarrow 0 \Rightarrow L(0) \rightarrow 0 \quad \text{a} \quad x \rightarrow \infty \Rightarrow L(x) \rightarrow 1$$

a pokud si uděláme rozvoj této funkce, tak zjistíme, že pro malá x platí

$$L(x) \approx \frac{x}{3}.$$

Odvodme detailně výše uvedené limity i rozvoj Langevinovy funkce $L(x)$

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}.$$

Nejprve si rozepíšeme kotangens hyperbolický pomocí exponenciál

$$L(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} - \frac{1}{x}.$$

Z tohoto zápisu je již dobře patrné, že pro velká x platí

$$\lim_{x \rightarrow \infty} L(x) = \frac{e^x + 0}{e^x - 0} - 0 = 1.$$

Pro malá x provedeme rozvoj. To můžeme udělat tak, že si vyhledáme Laurentův rozvoj funkce $\coth x$ pro malá x

$$\coth x \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots$$

a potom můžeme psát

$$L(x) \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots - \frac{1}{x} \approx \frac{x}{3}.$$

Pokud se chceme vyhnout využití Laurentovy řady, můžeme dosadit rozvoje exponenciál

$$\begin{aligned} L(x) &= \frac{1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + \frac{x^4}{24} + \dots + 1 - x + \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{6} + \frac{x^4}{24} + \dots}{1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + \frac{x^4}{24} + \dots - 1 + x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} - \frac{x^4}{24} + \dots} - \frac{1}{x} = \\ &= \frac{1 + \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{24} + \dots}{x + \frac{x^3}{6} + \dots} - \frac{1}{x} \end{aligned}$$

a po úpravě na společného jmenovatele (píšeme jen členy s mocninou x^4 a nižší) dostáváme

$$L(x) = \frac{x + \frac{x^3}{2} + \dots - x - \frac{x^3}{6} - \dots}{x^2 + \frac{x^4}{6} + \dots} = \frac{x^3 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{6} \right) + \dots}{x^2 + \dots} \approx \frac{x}{3}.$$

Vnitřní energii U i magnetizaci M můžeme přepsat pomocí Langevinovy funkce L

$$U = -N\mu B L\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right), \quad M = N\mu L\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right).$$

Tyto vztahy vyjadřují závislost obou veličin na teplotě. Vyšetřeme jejich chování při extrémních teplotách.

a) Vysoké teploty T , tj. $k_B T \gg \mu B$.

V tomto případě $x = \frac{\mu B}{k_B T} \rightarrow 0$, $L(x) \approx \frac{x}{3}$ a dostáváme

$$U \doteq -N\mu B \frac{\mu B}{3k_B T} = -\frac{N\mu^2 B^2}{3k_B} \frac{1}{T}, \quad M \doteq \frac{N\mu^2 B}{3k_B T} = \text{konst.} \frac{B}{T},$$

kde v posledním vztahu poznáváme Curieův zákon známý z elektromagnetismu (zjištěný experimentálně). Pro opravdu vysoké teploty se hodnoty obou veličin dle očekávání (viz Úkol 5.2) blíží k nule.

Tepelná kapacita při zvyšující se teplotě klesá k nule a to jako

$$C_M \doteq \frac{N\mu^2 B^2}{3k_B T^2}.$$

Uvedme ještě pro úplnost detailní výpočet pomocí rozvoje do řady. Využijeme toho, že $x = \frac{\mu B}{k_B T} \rightarrow 0$. Dostáváme

$$C_M = Nk_B \left(1 - \frac{x^2}{\sinh^2 x} \right) = Nk_B \left(1 - \frac{x^2}{\left(x + \frac{1}{6}x^3 + \dots \right)^2} \right) =$$

$$= Nk_B \frac{x^2 + \frac{1}{3}x^4 + \dots - x^2}{x^2 + \frac{1}{3}x^4 + \dots} = Nk_B \frac{\frac{1}{3}x^4 + \dots}{x^2 + \dots} \doteq Nk_B \frac{x^2}{3} = \frac{N\mu^2 B^2}{3k_B T^2}.$$

b) Velmi nízké teploty T , tj. $k_B T \ll \mu B$

V tomto případě $x = \frac{\mu B}{k_B T} \rightarrow \infty$, $L(x) \rightarrow 1$, tedy

$$U \doteq -N\mu B, \quad M \doteq N\mu,$$

což odpovídá tomu, že všechny částice se natočí ve směru magnetického pole, energie je minimální možná a magnetizace maximální.

Tepelná kapacita při snižující se teplotě je

$$C_M \doteq Nk_B \left(1 - \frac{\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)^2}{\exp\left(\frac{2\mu B}{k_B T}\right)} \right) \doteq Nk_B.$$

To ale znamená, že tento systém se při velmi nízkých teplotách nechová v souladu s třetím termodynamickým zákonem, podle kterého má tepelná kapacita se snižující se teplotou klesat k nule.

Klasický výpočet nám dal očekávané chování jak pro vnitřní energii U , tak pro magnetizaci M pro nízké i vysoké teploty, ale pokles vnitřní energie při nízkých teplotách není dostatečně rychlý a projeví se nenulovou tepelnou kapacitou při $T \rightarrow 0$, což je v rozporu se třetím termodynamickým zákonem. V tomto ohledu tedy při nízkých teplotách klasický výpočet selhává a je třeba klasický přístup nahradit popisem kvantovým.

5.1.2 Kvantový výpočet paramagnetika

Výpočet uvedený v předchozím oddíle je zcela klasický, magnetický moment se může natočit libovolným směrem. Viděli jsme, že pro určení mikroskopicky definované energie systému je podstatný jen průmět magnetických momentů do směru magnetického pole. Z kvantové mechaniky ale víme, že tyto průměty nemohou být zcela libovolné, že jsou kvantované, tj. mají jen několik povolených hodnot. Pokud budeme uvažovat, že částice mají spin $1/2$, potom průmět μ_z může nabývat⁶ jen dvou hodnot, které označíme jako μ a $-\mu$.

⁶Pečlivěji: Spin je vnitřní moment hybnosti dané částice a jeho průměty do dané osy mohou nabývat hodnot $-\hbar/2$ a $\hbar/2$. S tímto momentem hybnosti je spjat spinový magnetický moment, který je mu přímo úměrný a hodnoty jeho průmětu jsou $\frac{\hbar e}{2m_e} = \mu$ a $-\frac{\hbar e}{2m_e} = -\mu$.

Statistickou sumu spočteme opět nejprve pro systém obsahující jen jednu částici

$$Z_1 = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right),$$

kde index i postupně proběhne všechny přípustné stavy systému. Ty jsou v našem případě dva, dostáváme tedy

$$Z_1 = \exp\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\mu B}{k_B T}\right) = 2 \cosh \frac{\mu B}{k_B T}.$$

Statistická suma Z systému s N kvantovými částicemi se potom rovná

$$Z = Z_1^N = \left(2 \cosh \frac{\mu B}{k_B T}\right)^N.$$

Standardním postupem teď **spočteme makroskopické veličiny**:

a) vnitřní energii U

$$U = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = k_B T^2 N \frac{1}{\cosh \frac{\mu B}{k_B T}} \sinh \frac{\mu B}{k_B T} \left(-\frac{\mu B}{k_B T^2}\right) = -N \mu B \tanh \frac{\mu B}{k_B T},$$

b) tepelnou kapacitu C_M

$$C_M = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M = -N \mu B \frac{1}{\cosh^2 \frac{\mu B}{k_B T}} \left(-\frac{\mu B}{k_B T^2}\right) = \frac{N \mu^2 B^2}{k_B T^2} \frac{1}{\cosh^2 \frac{\mu B}{k_B T}},$$

c) velikost magnetizace⁷ M , jako střední hodnotu velikosti průmětu magnetického momentu do osy z :

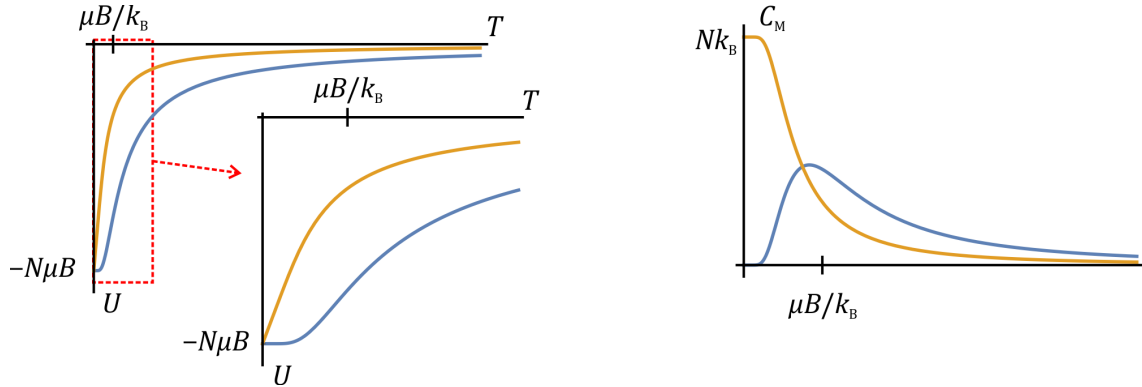
$$\begin{aligned} M &= N \bar{\mu}_z = N \sum_i \mu_{z,i} \rho_1 = N \sum_{i=1}^2 \mu_{z,i} \frac{1}{Z_1} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) = \\ &= N \frac{1}{Z_1} \left[\mu \exp\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) - \mu \exp\left(-\frac{\mu B}{k_B T}\right) \right] = N \mu \frac{2 \sinh \frac{\mu B}{k_B T}}{2 \cosh \frac{\mu B}{k_B T}} = N \mu \tanh \frac{\mu B}{k_B T}, \end{aligned}$$

kde jsme jako ρ_1 označili rozdělovací funkci systému s jediným magnetickým momentem (protože magnetický moment může být právě ve dvou stavech, má kanonická funkce dva členy).

Vidíme, že pro **vysoké teploty** dostáváme

$$k_B T \gg \mu B \quad \Rightarrow \quad U \rightarrow 0, M \rightarrow 0,$$

⁷Ze stejných důvodů jako v klasickém případě má magnetizace směr osy z .



Obrázek 5.3: Porovnání závislosti vnitřní energie U (vlevo, včetně detailu pro nízké teploty) a tepelné kapacity (vpravo) při klasickém (oranžově) a kvantovém (modře) výpočtu. Magnetizace má až na znaménko stejný průběh jako vnitřní energie, proto zde není explicitně uvedena.

tj. zcela chaotické chování. Protože pro malá x platí $\tanh x \approx x - \frac{x^3}{3} + \frac{2x^5}{15} + \dots$, můžeme pro vysoké teploty psát

$$M \approx N\mu \frac{\mu B}{k_B T} = \text{konst.} \frac{B}{T}.$$

Tedy i z kvantového výpočtu plyne Curieův vztah pro magnetizaci za vysokých teplot. Pro tepelnou kapacitu platí

$$C_M \approx \frac{N\mu^2 B^2}{3k_B T^2}.$$

Při nízkých teplotách platí

$$k_B T \ll \mu B \quad \Rightarrow \quad U \rightarrow -N\mu B, \quad M \rightarrow N\mu.$$

Všechny částice se natočí ve směru magnetického pole. A pro tepelnou kapacitu platí

$$C_M \approx Nk_B \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right)^2 \exp \left(-2 \frac{\mu B}{k_B T} \right) \rightarrow 0,$$

což je v souladu se třetím termodynamickým zákonem.

Kvantový výpočet nám tedy dal výsledky, které se při vysokých teplotách hodují s výsledky klasickými, ale při nízkých teplotách správně popisují chování systému. Výsledky obou přístupů jsou také porovnány na grafech na obrázku 5.3.

Výpočtová úloha 5.1

Přímým výpočtem určete entropii paramagnetika v klasickém i kvantovém případě.

Řešení:

Klasicky:

$$\begin{aligned}
 S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_M = \frac{\partial k_B T \ln Z}{\partial T} = k_B \ln Z + k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \\
 &= k_B N \ln \left(\frac{4\pi k_B T}{B} \sinh \frac{\mu B}{k_B T} \right) + k_B T N \left(\frac{1}{T} + \frac{\cosh \frac{\mu B}{k_B T}}{\sinh \frac{\mu B}{k_B T}} \left(-\frac{\mu B}{k_B T^2} \right) \right) = \\
 &= k_B N \left[\ln \frac{4\pi k_B T}{B} + 1 + \ln \sinh \frac{\mu B}{k_B T} - \frac{\mu B}{k_B T} \coth \frac{\mu B}{k_B T} \right]
 \end{aligned}$$

Kvantově:

$$\begin{aligned}
 S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_M = \frac{\partial k_B T \ln Z}{\partial T} = k_B \ln Z + k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \\
 &= k_B N \ln \left(2 \cosh \frac{\mu B}{k_B T} \right) + k_B T N \frac{2 \sinh \frac{\mu B}{k_B T}}{2 \cosh \frac{\mu B}{k_B T}} \left(-\frac{\mu B}{k_B T^2} \right) = \\
 &= k_B N \left[\ln \left(2 \cosh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) \right) - \frac{\mu B}{k_B T} \tanh \frac{\mu B}{k_B T} \right]
 \end{aligned}$$

5.2 Dvouhladinový systém, obsazování hladin a záporné teploty

V druhé části předchozí podkapitoly jsme zkoumali tzv. dvouhladinový systém, tj. takový systém, kde každá částice může nabývat právě dvou stavů. Připomeňte si úvahy, které jsme udělali už v podkapitole 4.4, kdy jsme systém rozdělili na dvě části – částice zde také mohly nabývat dvou stavů, ale oba stavy měly stejnou energii. Zde jsme zjistili, že nejpravděpodobnější, a tedy rovnovážný stav odpovídá rovnoměrnému rozdělení částic. V této části na to navážeme a podíváme se na to, co bude znamenat rozdílná energie obou stavů a jak se budou počty částic v obou stavech měnit s teplotou. Jedním z cílů, který

při následující diskuzi budeme sledovat, bude dát přesnější matematický význam výroku, že se vzrůstající teplotou roste význam „chaotického tepelného pohybu“.

Pravděpodobnost (resp. hustota pravděpodobnosti), že se daný mikrostav realizuje, je dána rozdělovací funkcí, která exponenciálně klesá s energií mikrostavu. Rychlost jejího klesání určuje právě teplota. Připomeňme si tvar rozdělovací funkce

$$\rho(E) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right).$$

Pokud je teplota T velmi malá, bude exponenciála klesat velmi rychle a „nenulové“ hodnoty bude mít jen pro stavy s nejmenší možnou energií, či energií ji blízkou. V našem případě to odpovídá stavu, kdy jsou (téměř) všechny momenty natočeny ve směru magnetického pole.

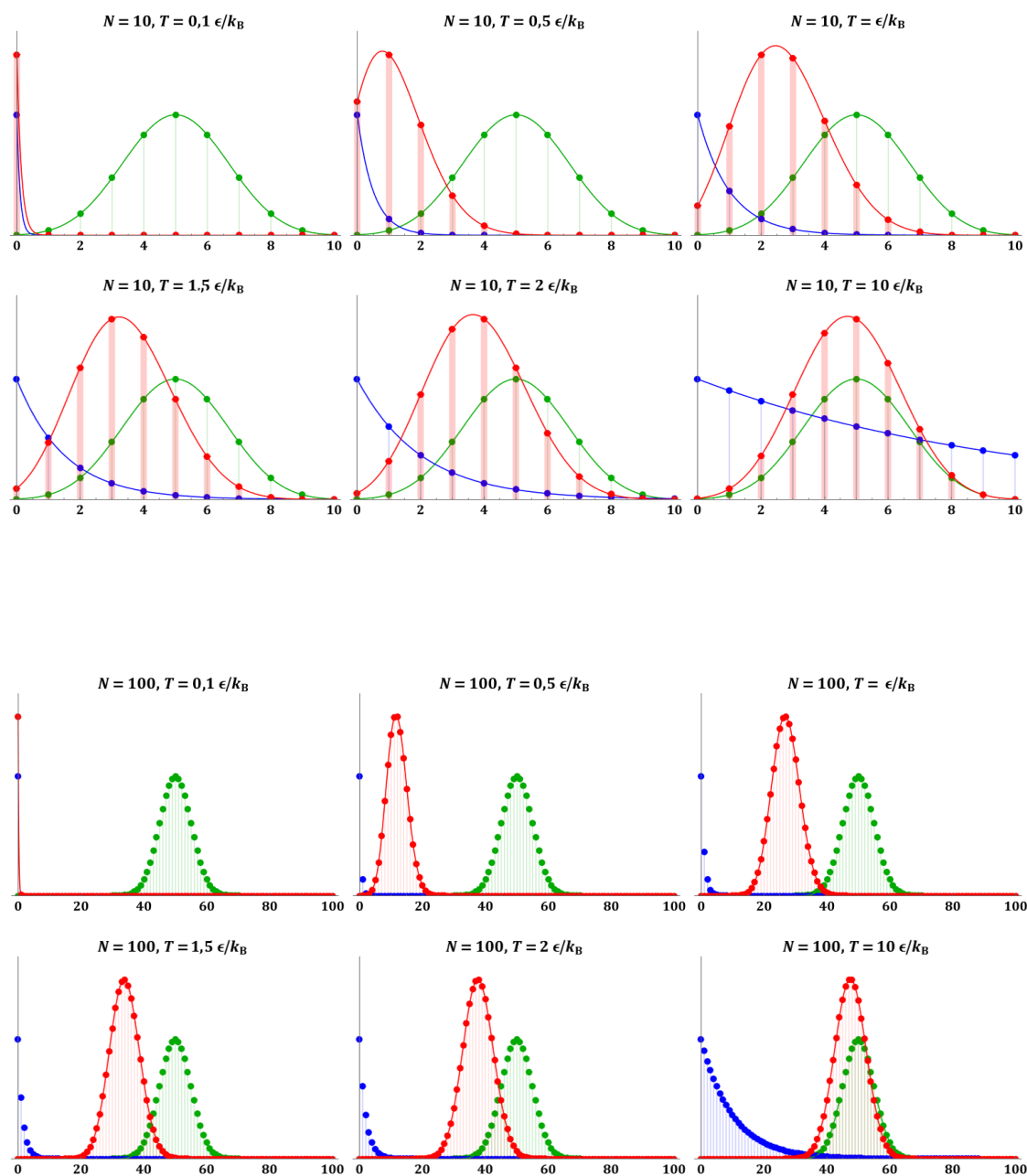
Pokud se teplota zvýší, pak rozdělovací funkce klesá pomaleji a i mikrostavy s větší energií mají nezanedbatelně velkou pravděpodobnost realizace. Navíc počet mikrostavů s danou energií roste s „chaotičností“ uspořádání, takže při vysokých teplotách bude systém v některém z mnoha mikrostavů s vyšší energií. Protože se vzrůstající teplotou klesá rozdělovací funkce pomaleji a pomaleji, tak pozorujeme, že se se vzrůstající teplotou uplatňují „chaotičtější“ mikrostavy a roste střední energie systému.

Při opravdu vysokých teplotách klesá rozdělovací funkce velmi pomalu, a tak ji lze pro konečně velké energie, které náš systém může nabývat, považovat za konstantní. Potom o pravděpodobnosti realizace daného mikrostavu rozhoduje počet mikrostavů, které ho realizují, tj. jeho váhový faktor. V našem případě bude při vysokých teplotách rovnovážný makrostav systému takový, kdy je polovina momentů natočena jedním směrem a druhá druhým.

Prohlédněte si grafy na obrázku 5.4. Pozorujte na nich, jak se zvyšující se teplotou rozdělovací funkce ρ (zakreslena modře) klesá stále pomaleji a pomaleji. Váhový faktor g (zeleně) na teplotě nezávisí. Jejich součin (červeně) můžeme interpretovat jako pravděpodobnost, že nastane stav s danou energií, tj. daný makrostav. Vidíme, že maximum červené funkce se s rostoucí teplotou posouvá k vyšším energiím, tj. ke stavům, kdy je více momentů natočeno proti směru vnějšího magnetického pole. Také je vidět, že v limitě nekonečně velkých teplot bude maximální pravděpodobnost pro stav s právě polovinou momentů natočených oběma možnými směry.

„Záporné teploty“

Pojďme se teď podívat na stavy, kdy by bylo více než polovina momentů natočena proti poli. Z předchozího by mělo být jasně patrné, že se nemůže jednat o rovnovážný stav systému. Na druhou stranu jsou podobné stavy, tzv. inverzní populace stavů, velmi důležité např. při



Obrázek 5.4: Rovnovážná energie systému s 10 (horní část) a 100 (dolní část) magnetickými momenty při různých teplotách, na vodorovné ose počet momentů orientovaných proti směru pole (což je přímo úměrné energii příslušného mikrostavu), modře je zakreslena rozdělovací funkce ρ , zeleně počet mikrostavů = váhový faktor g , červeně jejich součin (jednotlivé funkce jsou kresleny v různých svislých škálách tak, aby byl patrný jejich průběh)

konstrukci laserů. Nejsou sice stabilní, ale mohou mít poměrně dlouhou dobu života, jsou tzv. metastabilní.

Ponechme na chvíli stranou, že se nejedná o rovnovážný stav, tj. nemáme oprávnění námi budovaný formalismus použít, a zkusíme takový stav popsat stejně jako v předchozím případě. Chceme, aby „červená funkce“ měla maximum v pravé části. Toho lze docílit jen tak, že „modrá exponenciála“ (rozdělovací funkce) bude rostoucí. To by ale znamenalo, že do ní dosazená termodynamická teplota T musí být záporná. Pak by bylo možné uvedený matematický formalismus použít.

Uvedená úvaha nám také ukazuje, že tzv. „záporné teploty“, o kterých se někdy mluví, nejsou teploty nižší než nula, ale naopak větší než nekonečno, jakkoli se toto vyjádření zdá zcela bizarní. O něco přirozenější by bylo, pokud bychom rovnovážný stav nepopisovali pomocí teploty T , ale pomocí faktoru $\beta \sim \frac{1}{T}$. Pak by zvyšování teploty snižovalo β až k limitní nulové hodnotě. Pokud bychom dále měnili hodnoty β k záporným hodnotám, bude se maximum červené funkce posouvat dále k vyšším energiím. Až pro $\beta \rightarrow -\infty$ by byly všechny momenty natočené proti poli. Pomocí β je také formulace 3. termodynamického zákona mnohem přirozenější – nejde dosáhnout nekonečných hodnot β .

5.3 Neideální plyn – odvození stavové rovnice

V této kapitole odvodíme stavovou rovnici neideálního plynu v rámci statistické fyziky. Veškerá provedená zjednodušení budeme dělat tak, aby nám vyšla van der Waalova rovnice (zjednodušení lze udělat i jinak, potom vyjdou jiné rovnice). Než se do toho pustíme, **připomeňme si z termodynamiky**, jak příslušné vztahy vypadají.

U reálného plynu na rozdíl od plynu ideálního uvažujeme vzájemnou interakci jednotlivých částic a také jejich konečný objem (tj. částice již pro nás nejsou hmotné body), pružnost srážek mezi částicemi i se stěnami nádoby ale zachováme. Van der Waalova rovnice je jednou z mnoha empirických rovnic (tj. odvozených na základě naměřených dat), které se pro popis chování reálného plynu používají, a má tvar

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = Nk_B T,$$

kde p , V , T a N jsou tlak, objem, termodynamická teplota a počet částic⁸, tj. stavové veličiny popisující plyn. Dále jsou zde dvě konstanty – konstanta a se dává do souvislosti

⁸V termodynamice se místo počtu částic používá častěji látkové množství n , obě veličiny popisují množství plynu. Vzhledem k tomu, že pro výpočet v rámci statistické fyziky je přirozenější počet částic, je i van der Waalova rovnice uvedena v tomto tvaru.

se vzájemnou interakcí částic (celý člen aN^2/V^2 se nazývá kohézní tlak, tj. pokud je konstanta a kladná, pak uvažujeme přitahování částic, které tlak zvyšuje) a druhá konstanta b souvisí s vlastním objemem jednotlivých částic plynu (v rovnici „zmenšuje objem plynu“). Vliv obou koeficientů roste s hustotou částic, resp. se snižující se střední vzdáleností mezi částicemi. Naopak pokud jsou obě konstanty nulové, pak se van der Waalsova rovnice redukuje na stavovou rovnici ideálního plynu.

Van der Waalsovu rovnici upravíme na

$$p = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}$$

a za předpokladu nepříliš hustého plynu (tj. $Nb/V \ll 1$) můžeme zjednodušit (pomocí Taylorova rozvoje jmenovatele prvního členu) na

$$p \doteq \frac{Nk_B T}{V} \left(1 + \frac{Nb}{V}\right) - \frac{aN^2}{V^2} = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{N^2}{V^2}(k_B T b - a),$$

kde první člen se rovná tlaku ideálního plynu. Takto jsme van der Waalsovu rovnici přepsali do řady v $\frac{N}{V}$, jedná se o tzv. viriálový rozvoj.

A teď se pustíme do **statistického výpočtu**. Nebudeme počítat zcela obecně, ale budeme předpokládat jednoatomový plyn s konstantním počtem stejných částic (kanonický soubor).

Začneme od statistického integrálu Z , pro jehož výpočet potřebujeme nejprve vyjádřit (mikroskopicky) celkovou energii plynu E

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{\substack{\text{různé dvojice} \\ \text{částic } j,k}} V_{jk}(\vec{r}_j, \vec{r}_k),$$

kde první člen je kinetická energie i -té částice (p_i je velikost její hybnosti) a druhý člen je součtem všech dvoučásticových⁹ vzájemných potenciálních energií $V_{jk} = V_{jk}(\vec{r}_j, \vec{r}_k)$ závislých na polohách částic (z důvodu zpřehlednění dalších výpočtů nebude v dalším textu již u této sumy uveden vysvětlující text, tj. že se v ní sčítá přes všechny různé dvojice).

Protože částice mezi sebou interagují, nemůžeme použít vztah 4.26 a spočítat statistický integrál Z pomocí jeho tvaru pro jedinou částici, ale musíme počítat poctivě pro celý

⁹Pravděpodobnost, že se „potkají“ tři či dokonce více částic a dojde tak k tříčásticovému (či vícečásticovému) působení je velmi malá, pokud plyn není příliš hustý.

soubor. Ve výrazu pro energii je oddělena část závislá na hybnostech částic a část závislá na polohách částic, proto lze dle 4.9 psát:

$$\begin{aligned} Z &= \int_{f.p.} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) d\Phi = \\ &= \int_{hybnost.f.p.} \exp\left(-\sum_i \frac{p_i^2}{2mk_B T}\right) d\Phi_p \int_{prostor.f.p.} \exp\left(-\sum_{i,j} \frac{V_{ij}}{k_B T}\right) d\Phi_x. \end{aligned}$$

První integrál je stejný jako hybnostní část statistického integrálu ideálního plynu (viz 4.15 a následná odvození), tj.

$$Z_p = \int_{hybnost.f.p.} \exp\left(-\sum_i \frac{p_i^2}{2mk_B T}\right) d\Phi_p = (2\pi mk_B T)^{3N/2}.$$

Teď budeme počítat prostorovou část Z_x

$$Z_x = \int_{prostor.f.p.} \left(\exp\left(-\frac{V_{12}}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{V_{13}}{k_B T}\right) + \dots \right) d\Phi_x.$$

Vzájemná působení mezi částicemi, tj. potenciál V_{ij} , závisí jen na vzájemné vzdálenosti obou částic, tj. $V_{jk} = V(r_{jk})$, kde $r_{jk} = |\vec{r}_j - \vec{r}_k|$. Protože působení mezi částicemi by nemělo být až tak dominantní, lze očekávat, že potenciální energie je pro většinu vzájemných vzdáleností velmi malá (jen při velmi blízkých vzdálenostech je interakce částic velká). Provedeme tedy tuto substituci

$$\exp\left(-\frac{V_{jk}(r_{jk})}{k_B T}\right) = 1 + f_{jk}(r_{jk}),$$

kde $f_{jk}(r_{jk})$ má pro většinu vzdáleností malou velikost (pro malá V_{jk} , jde o první členy Taylorova rozvoje). Dosadíme (argumenty funkcí nejsou vypsané, aby byly vztahy kratší a přehlednější)

$$Z_x \doteq \int_{prostor.f.p.} (1 + f_{12})(1 + f_{13})\dots d\Phi_x = \int_{prostor.f.p.} (1 + (f_{12} + f_{13} + \dots) + \dots) d\Phi_x.$$

Členy, kde je součin více funkcí f_{jk} , zanedbáme, protože jak bylo řečeno výše, až na velmi malé vzájemné vzdálenosti, jsou tyto funkce velmi malé a případy, kdy mají malou vzdálenost více než dvě částice zanedbáme také. Díky tomu dostáváme

$$\begin{aligned} Z_x &\doteq \int_{prostor.f.p.} d\Phi_x + \int (f_{12} + f_{13} + \dots) d\Phi_x = \\ &= \int_{prostor.f.p.} 1 d\Phi_x + \sum_{j,k} \int_{prostor.f.p.} f_{jk} dV_1 dV_2 \dots dV_j \dots dV_k \dots dV_N. \end{aligned}$$

V prvním integrálu integrujeme jedničku přes prostorové souřadnice všech N částic, je roven V^N (viz výpočet pro ideální plyn, vztah 4.15). Druhý člen je součtem $N(N-1)/2$ (celkový počet různých dvojic částic) stejných integrálů (liší se jen pojmenováním integračních proměnných). Integrací přes prostorové proměnné částic, které nepatří do právě uvažované dvojice (tj. přes dV_l , kde $l \neq j, k$), dostaneme vždy V , takže můžeme psát:

$$Z_x = V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \int_{V_1} \int_{V_2} f_{12} dV_1 dV_2.$$

Integrál v posledním členu označme Q a spočítejme ho samostatně. Nejprve si pro integraci zvolíme soustavu souřadnou s počátkem v poloze první částice. Integrace přes její prostorové souřadnice dá objem V , protože integrovaná funkce f_{12} na nich v tomto případě nezávisí. Polohu druhé částice popíšeme sférickými souřadnicemi r , θ a φ

$$Q = \int_{V_1} \int_{V_2} f_{12} dV_1 dV_2 = V \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{r=0}^{\infty} f_{12}(r) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi,$$

integrace přes úhlové proměnné θ a φ je rovna 4π . Zbývá spočítat

$$Q = 4\pi V \int_0^{\infty} f_{12}(r) r^2 dr.$$

Připomeňme si definici funkce f_{12}

$$f_{12}(r) = \exp\left(-\frac{V_{12}}{k_B T}\right) - 1,$$

označme r_0 je typický rozměr částice, $2r_0$ je tedy nejmenší možná vzdálenost, na kterou se dvě částice mohou přiblížit. Uvažme, že v rámci tzv. modelu tvrdých koulí

- pro $r < 2r_0$ je V_{12} obrovské, protože prolnutí částic je extrémně náročné, exponenciála tedy bude zanedbatelná a můžeme psát $f_{12} \doteq -1$,
- $r > 2r_0$ je zase potenciální energie V_{12} relativně malá a můžeme tedy použít rozvoj exponenciály $f_{12} \doteq 1 - \frac{V_{12}(r)}{k_B T} - 1 = -\frac{V_{12}(r)}{k_B T}$.

Integrál se nám tedy rozdělil na dvě části:

$$\begin{aligned} Q &= 4\pi V \int_0^{2r_0} (-1) r^2 dr + 4\pi V \int_{2r_0}^{\infty} \left(-\frac{V_{12}(r)}{k_B T}\right) r^2 dr = \\ &= -4\pi V \frac{8r_0^3}{3} - \frac{4\pi V}{k_B T} \int_{2r_0}^{\infty} V_{12}(r) r^2 dr = -2bV + 2a \frac{V}{k_B T}, \end{aligned}$$

kde a a b jsou konstanty

$$a = 2\pi \int_{2r_0}^{\infty} V_{12}(r) r^2 dr, \quad b = \frac{16\pi r_0^3}{3}. \quad (5.3)$$

Z výpočtu je patrné, že konstanta b souvisí s vlastním objemem částic a konstanta a se vzájemnou interakcí (přitahováním či odpuzováním, resp. přesněji s průběhem potenciální energie).

Jak již bylo řečeno, zanedbání děláme tak, abychom dospěli k van der Waalově rovnici, proto jsme i konstanty a a b označili stejně. V praxi se ale jejich hodnoty nepočítají, ale určují fitováním naměřených dat tak, aby van der Waalova rovnice popisovala daný plyn co nejlépe.

Úkol 5.3 Pro ověření důvěryhodnosti našich výpočtů a různých zanedbání vyhledejte hodnoty konstanty b pro několik plynů a spočítejte z ní „typický rozměr částice“ r_0 , který odpovídá našemu výpočtu. Porovnejte se skutečnými rozměry částic daného plynu.

Sestavme teď celý statistický integrál Z , uvážíme rovnou, že pro velká N platí $N \doteq N - 1$

$$Z = Z_p Z_x = (2\pi m k_B T)^{3N/2} V^N \left[1 + \frac{N^2}{2V} \left(-2b + \frac{2a}{k_B T} \right) \right]. \quad (5.4)$$

Pro tlak jsem odvodili vztah $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$, takže nejprve vyjádříme volnou energii F pomocí vztahu 4.38

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \frac{3N}{2} \ln(2\pi m k_B T) - k_B T N \ln V - k_B T \ln \left(1 - \frac{N^2 b}{V} + \frac{aN^2}{V k_B T} \right).$$

Odtud dostáváme tlak

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = k_B T N \frac{1}{V} + k_B T \frac{\frac{N^2 b}{V^2} - \frac{aN^2}{V^2 k_B T}}{1 - \frac{N^2 b}{V} + \frac{aN^2}{V k_B T}}.$$

Jmenovatel má tvar „1 + malé číslo“ (jak již bylo uvedeno, malost určuje výraz N/V), proto můžeme použít rozvoj v řadu

$$p \doteq \frac{N k_B T}{V} + k_B T \left(\frac{N^2 b}{V^2} - \frac{aN^2}{V^2 k_B T} \right) \left(1 + \frac{N^2 b}{2V} - \frac{aN^2}{2V k_B T} \right)$$

a upravit na

$$p \doteq \frac{N k_B T}{V} + \frac{N^2}{V^2} (k_B T b - a),$$

což je hledaný vztah.

Úkol 5.4 Pomocí vztahu 4.11 nebo 4.35 nalezněte vztah pro vnitřní energii U reálného plynu, jehož statistický integrál je dán vztahem 5.4. Porovnejte s výrazem uváděným v termodynamice.

Poznámka: Proveďte stejná zanedbání, která jsme dělali při odvození vztahu pro tlak.

5.4 Řešené úlohy

V této podkapitole jsou uvedeny dvě výpočtové úlohy, které spíše než analýzu nějakého reálného systému ilustrují použití odvozených teoretických vztahů.

Výpočtová úloha 5.2

Relativistický plyn s nehmotnými částicemi

V této úloze budeme uvažovat soubor N neinteragujících částic, u kterých je jejich celková energie vyjádřena stejně jako u fotonů, tj. $E = pc$, kde p je velikost hybnosti (tento vztah známe ze speciální teorie relativity pro částice s nulovou klidovou hmotností). Na rozdíl od fotonů ale nebudeme uvažovat jejich nerozlišitelnost (fotony jsou bosony), tj. budeme je považovat za klasický systém. U fotonů je také velmi problematické uvažovat jejich konstantní počet.

Spočítejte statistický integrál Z tohoto systému. Z ní odvoďte kalorickou i termickou stavovou rovnici a další termodynamické charakteristiky tohoto systému.

Řešení:

Protože se jedná o neinteragující a rozlišitelné částice můžeme při výpočtu statistického integrálu Z využít vztah 4.26, který říká, že statistický integrál Z souboru N částic se dá vyjádřit pomocí statistického integrálu systému jedné takové částice Z_1 jako

$$Z = Z_1^N.$$

Pro jednu částici platí

$$Z_1 = \int_{f.p.} \exp(-\beta E) d\Phi = \int_{f.p.} \exp(-\beta cp) dV d\vec{p}^3.$$

Energie jedné částice závisí jen na velikosti hybnosti, proto integrace přes prostorové

souřadnice dá objem systému V a pro integraci přes hybnosti bude výhodné využít sférické souřadnice v hybnostní části fázového prostoru. Vztah pro Z bude tedy vypadat:

$$Z_1 = V \int_{p=0}^{\infty} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \exp(-\beta cp) p^2 \cos \vartheta \, d\varphi \, d\vartheta \, dp,$$

kde p je velikost hybnosti a úhly ϑ a φ charakterizují směr hybnosti tak, jak je obvyklé ve sférických souřadnicích. Protože integrovaná funkce nezávisí na úhlech, je integrace přes úhly rovna 4π a při integraci přes velikost hybnosti použijeme tabulkový integrál

$$\int_0^{\infty} x^2 \exp(-ax) \, dx = \frac{2}{a^3} \quad \text{pro } a > 0.$$

Dostáváme

$$Z_1 = V 4\pi \int_{p=0}^{\infty} p^2 \exp(-\beta cp) \, dp = V 4\pi \frac{2}{c^3 \beta^3}.$$

$$Z = \left(\frac{8\pi V}{c^3 \beta^3} \right)^N.$$

Ze statistického integrálu Z teď spočteme termodynamické veličiny – **volnou energii F**

$$F(T, V) = -k_B T \ln Z = -k_B T N \ln \left(\frac{8\pi V}{c^3 \beta^3} \right) = -N k_B T \left(\frac{8\pi V k_B^3 T^3}{c^3} \right)$$

a **vnitřní energii U**

$$U(T, V) = - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left(N \ln \left(\frac{8\pi V}{c^3} \right) - 3N \ln \beta \right) = \frac{3N}{\beta} = 3N k_B T,$$

což je hledaná kalorická rovnice. Vidíme, že stejně jako u ideálního plynu závisí vnitřní energie jen na teplotě, a to také lineárně, ale s jiným koeficientem.

Termickou stavovou rovnici dostaneme tak, že vyjádříme vztah pro tlak p

$$p(T, V) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{N k_B T}{V}$$

a získanou rovnici můžeme upravit na tvar

$$pV = N k_B T,$$

který je úplně stejný jako pro ideální plyn.

Ze vztahu pro vnitřní energii můžeme určit **tepelnou kapacitu při konstantním objemu** C_V

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk_B$$

a **tepelnou kapacitu při konstantním tlaku** C_p (v odvození je využit 1. termodynamický zákon)

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{dU - dW}{dT} \right)_p = \left(\frac{dU + p dV}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

protože vnitřní energie U závisí jen na teplotě, je jedno, zda při derivování dle teploty uvažujeme konstantní tlak nebo objem, a proto je první člen roven C_V ; druhý člen posledního výrazu spočítáme pomocí termické stavové rovnice

$$C_p = C_V + p \left(\frac{\partial \frac{Nk_B T}{p}}{\partial T} \right)_p = C_V + Nk_B = 4Nk_B.$$

Rozdíl obou tepelných kapacit

$$C_p - C_V = Nk_B$$

je také stejný jako u ideálního plynu.

Entropii S můžeme spočítat dokonce dvěma různými způsoby

$$S(T, V) = \frac{U - F}{T} = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

a oba vztahy dají výsledek

$$S(T, V) = 3Nk_B + Nk_B \ln \frac{8\pi V k_B T}{c^3}.$$

Pojďme ještě uvážit, co by se na výpočtu změnilo, pokud bychom chtěli tento výpočet provést kvantově. Pokud je objem systému dostatečně velký, můžeme ho považovat za „prakticky nekonečný“ a v takovém případě nejsou energie částic kvantovány, a proto bychom statistický integrál Z počítali stejně (pomocí integrálu přes všechny možné hybnosti).

Můžeme udělat také pouze dodatečnou úpravu klasického vztahu, aby uvažoval relace neurčitosti – budeme předpokládat, že jeden mikrostav má ve fázovém prostoru objem $(2\pi\hbar)^{3N}$, a proto se ve výrazu pro statistický integrál Z objeví navíc faktor $\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}}$.

Poslední, co je třeba vzít v úvahu, je nerozlišitelnost. Pokud je objem dostatečně velký, můžeme (jak bylo výše zmíněno) uvažovat, že energie není kvantována, nebo případně zjistíme, že povolené energetické hladiny jsou velmi blízko u sebe a je jich velmi mnoho. V obou případech ale platí, že systém obsahuje „dostatečné množství“ povolených a teplotně dosažitelných stavů (tj. stavů, které jsou při dané teplotě reálně obsazovány), takže pravděpodobnost, že by více částic bylo ve stejném stavu je zanedbatelná. Z toho plyne, že jsme při klasickém výpočtu s rozlišitelnými částicemi započítali každý mikrostav nerozlišitelných částic $N!$ -krát (počet permutací N prvků, nezáleží na tom, zda jde o bosony či fermiony). Takže v kvantovém výpočtu bychom dostali

$$Z_{kvant.} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V k_B^3 T^3}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \right)^N.$$

Pokud zopakujeme výpočty, zjistíme, že vnitřní energie, tlak (termická stavová rovnice) i obě tepelné kapacity zůstanou stejné. Volná energie bude teď vyjádřena jako

$$F(T, V) = -k_B T \ln Z = k_B T \ln N! - k_B T N \ln \left(\frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3 \beta^3} \right)$$

a entropie

$$S(T, V) = 3Nk_B + Nk_B \ln \frac{V k_B^3 T^3}{\pi^2 \hbar^3 c^3} - k_B \ln N!.$$

Vidíme, že výraz pro entropii se liší jen konstantou, resp. členem závislým pouze na počtu částic.

V kapitolách 5.1 a 5.2 jsme se zabývali částicemi se spinem $1/2$, tj. částicemi, které se mohly nacházet právě ve dvou stavech. V následující úloze se zkusíme zaměřit na systém, kde by takové povolené stavy byly tři.

Výpočtová úloha 5.3

Uvažujme systém N rozlišitelných neinteragujících částic, jež se mohou nacházet ve třech různých stavech. Energie těchto stavů jsou rovny ϵ , 0 a $-\epsilon$. Odvoďte statistickou sumu Z tohoto systému a jeho makroskopické charakteristiky.

Příkladem takového systému by byly částice se spinem 1 se třemi povolenými průměty spinu do dané osy S_z , 0 a $-S_z$ – což jsou třeba tzv. intermediální bosony W a Z , vektorové mezony a další (tj. částice s velmi krátkou dobou života). Stabilní částicí se spinem 1 je foton, ale protože má nulovou klidovou hmotnost, pohybuje se stále rychlostí světla a s jeho nulovým průmětem spinu je to složitější. Také budeme uvažovat pouze energii spinu (magnetického momentu) ve vnějším magnetickém poli, takže např. kinetická energie by

měla být zanedbatelná. Těžko si představit něco jako pevnou látku složenou z uvedených částic. Úloha tedy nepředstavuje nějaký reálný systém.

Řešení:

Nejprve spočteme statistickou sumu Z . Protože se jedná o rozlišitelné neinteragující částice, můžeme použít vztah 4.26. Statistická suma Z_1 pro systém jediné částice je rovna

$$Z_1 = \exp(-\beta\epsilon) + 1 + \exp(\beta\epsilon) = 1 + 2 \cosh(\beta\epsilon)$$

a statistická suma Z celého systému je tedy

$$Z = Z_1^N = (1 + 2 \cosh(\beta\epsilon))^N .$$

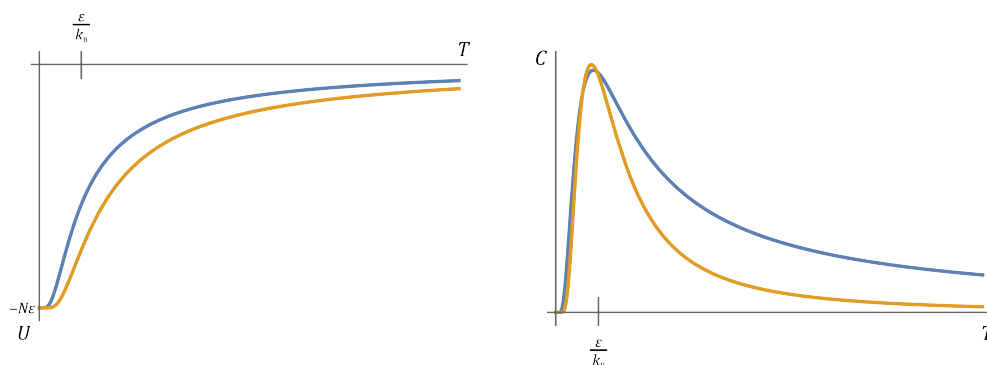
Termodynamické veličiny spočteme dosazením do příslušných vzorců. Pro vnitřní energii U dostáváme (viz vztah 4.11)

$$U = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N\epsilon \frac{2 \sinh(\beta\epsilon)}{1 + 2 \cosh(\beta\epsilon)} = -N\epsilon \frac{2 \sinh\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)}{1 + 2 \cosh\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)} .$$

Tepelná kapacita je

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial U}{\partial T} = \\ &= -2N\epsilon \frac{2 \cosh\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) \left[1 + 2 \cosh\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)\right] - \sinh\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) 2 \sinh\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)}{\left[1 + 2 \cosh\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)\right]^2} \left(-\frac{\epsilon}{k_B T^2}\right) = \\ &= \frac{2N\epsilon^2}{k_B T^2} \frac{2 + \cosh\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)}{\left[1 + 2 \cosh\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)\right]^2} . \end{aligned}$$

Zakresleme obě závislosti i graficky



Modře je zakreslen průběh závislosti vnitřní energie U (vlevo) a tepelné kapacity C (vpravo), pro porovnání jsou oranžově zakreslené stejné závislosti i pro systém s částicemi s dvěma povolenými energiemi $-\epsilon$ a ϵ (viz obr. 5.3). Vidíme, že závislosti jsou si dosti podobné.

Ještě vyjádříme volnou energii F

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln \left(1 + 2 \cosh \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right) \right)$$

a entropii

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = N k_B \ln \left(1 + 2 \cosh \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right) \right) + N k_B T \frac{2 \sinh \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right) \left(-\frac{\epsilon}{k_B T^2} \right)}{1 + 2 \cosh \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right)} = \\ &= N k_B \ln \left(1 + 2 \cosh \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right) \right) - \frac{N \epsilon}{T} \frac{2 \sinh \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right)}{1 + 2 \cosh \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right)}. \end{aligned}$$

Můžete ještě ověřit, že i vztah $S = (U - F)/T$ dává stejný výsledek.

Předchozí příklad nám ukázal, že i když jsme uvažovali při výkladu paramagnetismu v podkapitole 5.1 vliv elektronů se spinem $1/2$, tak i vyšší hodnoty spinu (zde např. 1) by nám daly velmi podobné chování.

Řešení úkolů z kapitoly 5

Řešení 5.1

a) Při **velmi nízké teplotě** se nebude příliš projevovat tepelný pohyb a všechny magnetické momenty se stočí do své stabilní polohy, tj. do směru magnetického pole \vec{B} . Celková energie E pak bude rovna součtu energií těchto momentů, tj. $E \approx -N\mu B$. Podobně celková magnetizace bude dána součtem všech magnetických momentů $M \approx N\mu$.

Se vzrůstající teplotou roste chaotický tepelný pohyb, takže uspořádání momentů ve směru pole bude stále více narušováno. Energie bude růst, resp. vzhledem k její záporné hodnotě, bude klesat její velikost a postupně se blížit nule.

b) Při **extrémně vysokých teplotách** se uplatní zejména chaotický tepelný pohyb. Se zvyšující se teplotou se postupně snižuje převaha momentů směřujících ve směru pole. V limitě nekonečné teploty mají magnetické momenty zcela náhodný směr, tj. je jich stejně natočeno ve směru pole, jako v opačném směru. Celková energie i magnetizace jsou tedy nulové.

Pozor na zkratkovité úvahy, které by nás mohly dovést k chybným závěrům v obou případech. První z nich zní, že při nulové teplotě je energie systému nulová. Obecně to ale neplatí, třetí termodynamický zákon nám říká, že energie systému je minimální. Navíc víme, že vnitřní energie systému je dána až na konstantu, tj. dá se nastavit na nulu přičtením vhodné konstanty k potenciální energii. V našem případě bychom tedy museli uvažovat, že energie jednoho magnetického momentu je $\mu B - \vec{\mu} \cdot \vec{B}$, aby stabilní poloha momentů měla nulovou energii.

Druhá zkratkovitá úvaha vychází z toho, že při vzrůstající teplotě roste vnitřní energie, takže při limitě nekonečných teplot bude energie maximální možná. První část je pravdivá, energie roste s teplotou, ale druhá část minimálně v tomto případě neplatí. Maximální možná energie v našem systému odpovídá situaci, kdy všechny momenty míří proti směru pole (tj. existuje jediný mikrostav s touto energií).

Při určování pravděpodobnosti, že systém bude mít danou (mikroskopickou) energii, je podstatný součin exponenciálně klesající rozdělovací funkce a váhového faktoru („počtu mikrostavů“). V limitě nekonečných teplot je ale rozdělovací funkce pro konečné energie prakticky konstantní, takže rozhodující je váhový faktor, tj. záleží na tom, kterou „energii lze vytvořit nejvíce mikrostavy“. Platí, že v limitě nekonečných teplot bude energie systému největší možná ze všech možných rovnovážných teplot, mohou ale existovat mikrostavy s energií vyšší, které nejsou rovnovážné.

Výše uvedené řešení položených otázek je formulováno velmi jednoduše. Zastavme se ještě u některých bodů a trochu je konkretizujme. Nejprve, co znamená nízká a vysoká teplota. Jak uvidíme z dalšího výpočtu, teplotu poměříme s velikostí magnetického pole. Za velké teploty považujeme takové, pro které platí $k_B T \gg \mu B$ (oba součiny mají rozměr energie, a proto je lze poměřovat).

Úvahy jsme prováděli s fenomenologickou představou, že se vzrůstající teplotou roste vliv „chaotického tepelného pohybu“. Co to ale přesně znamená je diskutováno v podkapitole 5.2.

Řešení 5.2 Protože velikost magnetického momentu je pevně dána, je jeho stav jednoznačně dán jeho natočením. Natočení lze charakterizovat například dvěma úhly – úhlem θ (odklon od kladné části osy z) a úhlem φ (otočení kolem osy z), tj. stejnými úhly, které používáme ve sférických souřadnicích. Úhel θ má hodnoty od nuly do π , úhel φ od nuly do 2π .

Protože v této úloze budeme hodně pracovat s průmětem $\vec{\mu}$ do osy z , tak místo úhlu θ můžeme použít průmět μ_z . Jejich vztah $\mu_z = \mu \cos \theta$ je vzájemně jednoznačný. Průmět μ_z má hodnoty od $-\mu$ do μ .

Fázový prostor jednoho magnetického momentu, který použijeme v dalším výpočtu, je tedy dvoudimenzionální, jednou souřadnicí je průmět $\mu_z \in \langle -\mu, \mu \rangle$ a druhou souřadnicí úhel $\varphi \in \langle 0, 2\pi \rangle$. Energie systému závisí jen na μ_z , energetické nadplochy jsou tedy křivky odpovídající konstantnímu úhlu φ .

Podívejme se na strukturu fázového prostoru ještě podrobněji. Pokud použijeme sférické souřadnice, pak je infinitezimální část fázového objemu rovna

$$d\Phi = \mu^2 \sin \theta \, d\theta \, d\varphi,$$

fázový prostor představuje vlastně povrch koule o poloměru μ . Protože energie je závislá jen na úhlu θ

$$E = -B\mu \cos \theta,$$

můžeme provést substituci

$$dE = B\mu \sin \theta \, d\theta \quad \Rightarrow \quad d\theta = \frac{1}{B\mu \sin \theta} dE$$

a dostaneme

$$d\Phi = \mu^2 \sin \theta \frac{1}{B\mu \sin \theta} dE \, d\varphi.$$

Pro případy, kdy budeme integrovat pouze funkce závislé na energii, můžeme přes úhel φ vyintegrovat a dostaneme pro váhový faktor $g(E)$ vztah

$$d\Phi = g(E) dE = 2\pi \frac{\mu}{B} dE,$$

tj. v systému jednoho magnetického momentu mají všechny energie „stejnou váhu, jsou stejně pravděpodobné.“

Pro úplnost ještě můžeme udělat v elementu fázového prostoru $d\Phi$ přechod od souřadnice θ k souřadnici μ_z . Protože platí

$$\mu_z = \mu \cos \theta \quad \Rightarrow \quad d\mu_z = -\mu \sin \theta d\theta \quad \Rightarrow \quad d\theta = -\frac{1}{\mu \sin \theta} d\mu_z,$$

dostaneme

$$d\Phi = \mu^2 \sin \theta \left(-\frac{1}{\mu \sin \theta} \right) d\mu_z d\varphi = -\mu d\mu_z d\varphi.$$

Pro energii platí

$$E = -B\mu_z \quad \Rightarrow \quad dE = -B d\mu_z,$$

což vede ke stejnému váhovému faktoru jako v předchozím případě.

Řešení 5.3 Nejprve si ze vztahu 5.3 pro konstantu b vyjádříme to, čemu jsme ve výpočtu říkali typický rozměr částice r_0

$$b = \frac{16\pi r_0^3}{3} \quad \Rightarrow \quad r_0 = \sqrt[3]{\frac{3b}{16\pi}}.$$

Odvození děláme pro jednoatomový plyn, zkusme tedy nejprve jeho hodnoty.

Plyn	a	b		r_0 nm
	$\text{J m}^3/\text{mol}^2$	m^3/mol	m^3	
Helium	0,03457	0,0237	$3,94 \cdot 10^{-26}$	1,33
Neon	0,2135	0,01709	$2,84 \cdot 10^{-26}$	1,19
Argon	1,363	0,03219	$5,35 \cdot 10^{-26}$	1,47
Xenon	4,25	0,05105	$8,48 \cdot 10^{-26}$	1,72

Typické rozměry částice se pro jednoatomové plyny pohybují kolem 1 nm, což je hodnota celkem blízká rozměru atomu, takže naše úvahy nás dovedly k realistickým výsledkům.

Poznámka: Rozměr částice jsme při odvozování určili jako vzdálenost, kde je již velmi silné odpuzování, což není to samé jako rozměr atomu.

Zkusme dopočítat r_0 i pro vybrané víceatomové plyny.

Plyn	a	b		r₀ nm
	J m ³ /mol ²	m ³ /mol	m ³	
Dusík	1,408	0,03913	6,52 · 10 ⁻²⁶	1,57
Chlor	6,579	0,05622	9,37 · 10 ⁻²⁶	1,77
Kyslík	1,378	0,03183	5,31 · 10 ⁻²⁶	1,47
Methan	2,283	0,04278	7,13 · 10 ⁻²⁶	1,62
Oxid uhelnatý	1,505	0,03985	6,64 · 10 ⁻²⁶	1,58
Oxid uhličitý	3,64	0,04267	7,11 · 10 ⁻²⁶	1,62
Voda	5,536	0,03049	5,08 · 10 ⁻²⁶	1,45
Vodík	0,2476	0,02661	4,44 · 10 ⁻²⁶	1,38

Opět dostáváme hodnoty jen mírně vyšší než 1 nm. Pokud porovnáme plyny s podobnou molekulovou hmotností, pak vidíme, že tyto hodnoty jsou u víceatomových plynů mírně vyšší než u jednoatomových.

Řešení 5.4 Jedná se v podstatě o přímočarý výpočet. Připomeňme si statistický integrál Z vyjádřený pomocí parametru β

$$Z = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} V^N \left(1 - \frac{N^2 b}{V} + \frac{N^2 a \beta}{V} \right)$$

a pusťme se do výpočtu vnitřní energie U

$$\begin{aligned} U &= - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = - \frac{\partial \ln}{\partial \beta} \left[\frac{3N}{2} \ln(2\pi m) - \frac{3N}{2} \ln \beta + N \ln V + \ln \left(1 - \frac{N^2 b}{V} + \frac{N^2 a \beta}{V} \right) \right] = \\ &= - \left[- \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} + \frac{\frac{N^2 a}{V}}{1 - \frac{N^2 b}{V} + \frac{N^2 a \beta}{V}} \right]. \end{aligned}$$

Stejně jako u výpočtu tlaku provedeme rozvoj jmenovatele posledního zlomku

$$U = \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} - \frac{N^2 a}{V} \left(1 + \frac{N^2 b}{2V} - \frac{N^2 a \beta}{2V} \right)$$

a zanedbáme malé členy

$$U \doteq \frac{3N}{2} k_B T - \frac{N^2 a}{V}.$$

Tento výraz odpovídá vztahu známému z termodynamiky.

Literatura

- [1] Sedlák B., Štoll I. (2013) Elektřina a magnetismus. Praha: Karolinum. 3. vydání. ISBN: 978-80-246-2198-2.