

9 METODY STATISTICKÉ FYZIKY

Základní pojmy statistické fyziky

Klasická a kvantová statistika

Maxwellova - Boltzmannova rozdělovací funkce

Boseova - Einsteinova rozdělovací funkce

Fermiova - Diracova rozdělovací funkce

Uvedli jsme již, že systémy částic, se kterými se setkáváme ve fyzice obsahují obrovský počet částic. To, co měříme jako vlastnosti systému nejsou vlastnostmi individuálních částic, ale zprůměrované, neboli střední hodnoty. Je proto logické, že ke srovnání s měřením potřebujeme teorii, která poskytuje vztahy mezi středními hodnotami příslušných veličin a ne mezi veličinami charakterizujícími každou částici zvlášť. Jak tato střední hodnoty spočítáme? Odpověď na tuto otázku nám dává statistická fyzika.

9.1 Základní pojmy statistické fyziky

Základními pojmy statistické fyziky jsou kromě všeobecně známých pojmů a veličin jakými jsou např. energie, hybnost apod. i pojmy méně časté: mikrostav, rozdělovací funkce a obsazovací čísla. Jsou zavedené definicemi 9.1 až 9.6.

9.1

Soubor N částic s celkovou energií W můžeme rozdělit do tzv. buněk obsazených N_i částicemi s energiemi W_i . Tyto buňky představují vhodně zvolené oblasti tzv. fázového prostoru (definice 9.10).

9.2

Čísla N_i nazýváme "obsazovací" čísla a funkci udávající poměr těchto čísel a počtu všech částic (resp. v případě kvantových statistik počtu tzv. oddělení v buňkách), rozdělovací funkce $f(W)$.

9.3

Mikrostav je definován rozložením N částic do buněk, ve kterých mají částice stejnou energii.

9.4

Ústřední veličinou, pomocí které řešíme problémy souboru částic, je energie. Je-li systém izolován od okolí, je jeho celková energie konstantní. Podobně, jestliže předpokládáme, že uvnitř systému neprobíhají žádné procesy, při kterých dochází ke změně počtu částic, je i počet všech částic systému stálý. Jestliže pro jednoduchost předpokládáme, že všech N částic je rozděleno do přesně vymezených skupin (buněk), ve kterých N_i částic má stejnou energii W_i (rozšíření na případ spojitého rozdělení energie nepředstavuje žádný problém), můžeme uvedené dvě podmínky napsat ve tvaru

$$N = \sum N_i = \text{konst}_1, \quad (9.2)$$

$$W = \sum N_i W_i = \text{konst}_2. \quad (9.3)$$

Makrostav je definován takovým rozložením částic, tj. takovými mikrostavy, které se projevují stejnými mikroskopickými vlastnostmi, např. stejným tlakem.

9.5

Počet mikrostavů představujících stejný makrostav se nazývá statistická pravděpodobnost P .

9.6

Obsazovací čísla N_i a tedy i rozdělovací funkce $f(W)$ jsou určeny podmínkou extrému (maxima) statistické pravděpodobnosti, kterou můžeme napsat ve tvaru

$$\delta P = 0, \quad (9.1)$$

kde δP se nazývá variace P a představuje zobrazení pojem diferenciálu. Při hledání variací funkcí postupujeme podobně jako při hledání diferenciálů.

Říkáme, že oba mikrostavy tvoří stejný makrostav. Jsou samozřejmě možná i rozložení, která tvoří různé makrostavy. Jedno se však zdá být jisté - při jednorázovém experimentu, tj. při skutečném napuštění plynu do nádoby - se však zřejmě s největší pravděpodobností realizuje takový makrostav, který můžeme uskutečnit pomocí největšího počtu mikrostavů. Pravděpodobnost vzniku různých mikrostavů je totiž stejná. To je však úloha na hledání extrému funkce určující počet mikrostavů definujících stejný makrostav. Uvedené skutečnosti jsou náplní definic a vět 9.3 až 9.6.

Připomeňme předem, že v každé buňce může být z příčin, které uvedeme později, omezený počet "možností". Stejně ani velikost buňky nebude libovolná. Kdybychom věděli, kolik částic N_i je v každé buňce s energiemi W_i , lehce bychom našli střední energii

$$W_s = \frac{1}{N} \sum N_i W_i, \quad (9.4)$$

pomocí které již můžeme vypočítat další charakteristické veličiny, které nás zajímají, např. tlak plynu na stěny, měrná teplota apod. Na prvý pohled není jasné, na základě jakých představ nebo zákonů bychom mohli tato čísla N_i najít. Mohli bychom však použít následující myšlenkovou úvahu: budeme postupně vybírat a znovu nazpět vkládat všech N částic (např. plynu) do uzavřené nádoby. Po každém vložení (budeme vždy muset chvíli počkat, aby se poměry ustálily, protože nás zajímá rovnovážný stav) si všimneme rozdělení částic do jednotlivých buněk. Rozložení, které najdeme a které je výsledkem nahodilé interakce částic se stěnami nádoby a navzájem mezi sebou, určuje tzv. mikrostav. Jestliže při následujícím experimentu dostaneme stejná "obsazovací" čísla, ale některé částice si vyměnily svá místa, dostaneme sice jiný mikrostav (protože rozložení částic v něm je jiné), avšak z hlediska makroskopických vlastností (které jediné jsou měřitelné) se ve skutečnosti nic nezměnilo.

9.2 Klasická a kvantová statistika

Zvláštností mikrosvětla si vynutily kromě tzv. klasické statistiky i tzv. kvantovou statistiku, která tyto zvláštnosti respektuje. Potřebné pojmy a charakteristiky jsou obsaženy v definicích a větách 9.7 až 9.11.

9.7

Fázový prostor je fiktivní $6N$ rozměrný prostor, jehož osy tvoří $3N$ souřadnice a $3N$ hybností N částic.

9.8

Elementární objem fázového prostoru $d\tau$ je definován vztahem

$$d\tau = dp_x dp_y dp_z dx dy dz. \quad (9.5)$$

9.9

Makrostavy v klasické statistice se liší obsazovacími čísly.

9.10

Dva mikrostavy v klasické statistice považujeme za odlišné jestliže jeden vznikne z druhého výměnou dvou částic mezi buňkami. To ale předpokládá, že částice umíme od sebe odlišit (tzv. princip rozlišitelnosti částic).

9.11

Buňky v klasické statistice nemají žádnou strukturu.

9.12

Částice v kvantové statistice jsou navzájem nerozlišitelné, proto dva mikrostavy se neliší ani tehdy, jestliže se vymění částice z různých buněk.

Doposud jsme nehovořili o tom, co určuje jednotlivé buňky a rozmístění částic v nich. Energie částic je určena dvěma veličinami - souřadnicemi polohy (potenciální energie) a složkami rychlosti (kinetická energie). Místo rychlostí však často používáme hybnost \mathbf{p} , která je v kartézské souřadné soustavě definována vztahem $\mathbf{p} = m \mathbf{v}$. O velikosti buněk a o rozdělení částic do nich rozhoduje tedy obecně 6 nezávislých proměnných: tři souřadnice (x, y, z) a tři složky hybnosti (p_x, p_y, p_z). Soubor všech hodnot těchto proměnných pro všechny z N částic definuje jakýsi zdánlivý (fiktivní) $6N$ rozměrový prostor, který se nazývá fázový prostor (věta 9.7).

Jestliže si blíže všimneme situace částic v nějakém uzavřeném prostoru, zdá se nám přirozené, že každá částice může být kdekoli uvnitř nádoby a že následkem nahodilých interakcí může mít v určitém intervalu všechny hodnoty rychlosti - tj. i hybnosti. I v libovolně malém objemu fázového prostoru je proto libovolně mnoho možností pro umístění částic. Jinými slovy i do jediné libovolně malé buňky se může umístit všech N částic plynu a přitom každá může mít své "vlastní" souřadnice. Tento fakt spolu s předpokladem, že záměna částic mezi buňkami definuje různé mikrostavy, tvoří základní postulát tzv. klasické - Maxwelllovy-Boltzmannovy - statistiky (věty 9.9 až 9.11)

Tyto postuláty, pochopitelné a logické z hlediska klasické fyziky, bylo třeba radikálně poopravit z hlediska kvantové teorie. Především se ukázalo, že není důvodu setrvávat na platnosti principu rozlišitelnosti částic - všechny částice daného druhu jsou úplně ekvivalentní, proto

9.13

V důsledku principu neurčitosti je fázový prostor rozdělen na diskrétní minimální objemy, takže každá buňka má Z_i oddělení.

9.14

Boseho - Einsteinova statistika platí pro částice (tzv. bosony), které mají nulové nebo celočíselné spinové kvantové číslo (fotony, fonony, některé složité částice).

9.15

Fermiho-Diracova statistika platí pro částice s neceločíselným spinovým číslem (elektrony, protony aj.), přičemž každé oddělení je buď prázdné, nebo obsazené jednou částicí.

Z hlediska umístění částic do jednotlivých oddělení existují ještě dvě možnosti:

1. Počet částic, které mají stejné hybnosti a souřadnice není omezen - v tom případě v jednom oddělení může být i více částic.
2. V daném stavu určeném objemem τ_{\min} může být jen jedna nebo žádná částice (Pauliho vylučovací princip). V přírodě nacházíme oba případy, takže známe dvě kvantové statistiky. Jednu pro částice s nulovým nebo celočíselným spinem, které splňují první případ (Boseova - Einsteinova statistika), druhou pro částice s polovičním spinem (Fermiova - Diracova statistika). Tak vznikly dvě kvantové statistiky, které jsou definovány postuláty 9.14 a 9.15. Dá se ukázat, že klasická statistika je jen limitním případem obou kvantových statistik.

9.3 Maxwelllova - Boltzmannova rozdělovací funkce

K současnému vyjádření rozdělovací funkce platné pro klasickou statistiku dospěli nezávisle na sobě Maxwell a Boltzmann, proto se nazývá Maxwelllova-Boltzmannova rozdělovací funkce (věta 9.16).

9.16

Maxwelllova-Boltzmannova rozdělovací funkce definovaná podílem $f_{MB}(W) = w_i = N_i/N$ je funkce

$$f_{MB}(W) = e^{-\alpha - \beta W_i}, \quad (9.7)$$

kde w_i je četnost výskytu částic s energií W_i a α a β jsou konstanty (nezávislé na energii).

záměnou dvou částic (i když obě patří různým buňkám) se nemůže získat nový mikrostav. Druhý zásah kvantové fyziky do klasické statistiky se týká vnitřní struktury buněk. Jestliže uvážíme platnost Heisenbergova principu neurčitosti ($\Delta p_x \Delta x \geq \hbar$) vidíme, že nejmenší možný objem fázového prostoru určený vztahem (9.5) je

$$\tau_{\min} = \hbar^3. \quad (9.5)$$

V určité buňce je tedy jen tolik "možných" stavů, kolikrát se τ_{\min} nachází v jejím fázovém objemu. Z toho současně vyplývá, že buňku nemůžeme volit menší než je τ_{\min} . Z uvedených příčin třeba zavést nejen dělení souboru na buňky (s obsazovacími čísly N_i), ale i dělení buněk na "oddělení". Každá buňka má Z_i oddělení.

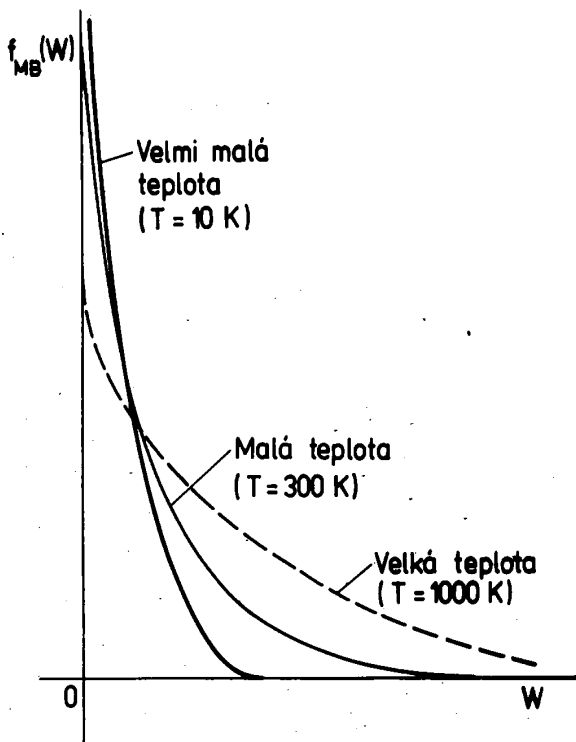
Z definic a postulátů klasické statistiky (9.9 až 9.11) vyplývá, že statistická pravděpodobnost (neboli počet mikrostavů představujících stejný mikrostavů) P je určena vztahem

$$P = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i!} = \frac{N!}{\pi N_i!}, \quad (9.9)$$

9.17

Konstanta $\beta = 1/kT$, kde k je Boltzmannova konstanta a T je absolutní hodnota, proto funkci (9.7) zapisujeme nejčastěji ve tvaru

$$f_{MB}(W) = C e^{-\frac{W}{kT}}. \quad (9.8)$$



Obr.9.1 Závislosti Maxwellovy - Boltzmannovy funkce f_{MB} na energii W pro tři různé teploty

kde π značí násobení

Pro velká čísla můžeme použít známý Stirlingův vzorec

$$\begin{aligned} \ln N! &= \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln N \doteq \\ &\doteq \int_0^N \ln x \cdot dx = \\ &= N \ln N - N \doteq N \ln N, \end{aligned} \quad (9.10)$$

takže funkci $\ln P$ můžeme vyjádřit v přibližném tvaru

$$\ln P = N \ln N - \sum N_i \ln N_i.$$

Jestliže do tohoto vyjádření zavedeme rozdělovací funkci $w_i = N_i/N$, tj. $N_i = w_i N$, dostaneme výsledek

$$\begin{aligned} \ln P &= N \ln N - \sum N w_i (\ln N + \ln w_i) = \\ &= -N \sum w_i \ln w_i, \end{aligned} \quad (9.11)$$

protože $\sum N w_i = N \sum w_i = N$,

jelikož $\sum w_i = \sum N_i/N = N/N = 1$.

Podmínku extrému statické pravděpodobnosti (9.1) můžeme napsat i ve tvaru $\delta(\ln P) = 0$, protože $\delta(\ln P) = \delta P/P = 0$. Po dosazení funkce (9.11) do této podmínky dostaneme

$$\begin{aligned} \delta(\ln P) &= -N \sum (w_i \delta \ln w_i + \ln w_i \delta w_i) = \\ &= -N \sum (\delta w_i + \ln w_i \delta w_i) = \\ &= -N \sum \ln w_i \delta w_i = 0, \end{aligned} \quad (9.12)$$

protože $\sum \delta w_i = \delta \sum w_i = 0$.

Rovnice (9.12) $\sum \ln w_i \delta w_i$ s podmínkami (9.2) a (9.3) které můžeme napsat ve tvaru

$$\sum \delta w_i = 0, \quad (9.13)$$

umožňují určit $w_i = f_{MB}$ metodou Lagrangeových multiplikátorů. Všechny tři poslední rovnice můžeme napsat pomocí jedné rovnice tak, že např. obě poslední rovnice vynásobíme nějakými konstantami (prvou z nich konstantou α , druhou konstantou β) a sečteme je s rovnicí (9.12). Dostaneme tak rovnici

$$\Sigma (\ln w_i + \alpha + \beta W_i) \delta w_i = 0. \quad (9.15)$$

V rovnici (9.15) jsou δw_i fakticky nezávislé a proto veličina v závorce musí být rovna 0 pro každou hodnotu i , tj. funkci w_i zvolíme ve tvaru (9.7), přičemž hodnoty multiplikátorů α a β musí vyhovovat rovnicím (9.13) a (9.14). Grafy Maxwellova - Boltzmannovy funkce pro několik různých teplot jsou uvedeny na obr. 9.1.

Tvrzení obsažené ve větě 9.17 dokážeme v článku o tepelném pohybu.

9.4 Boseova - Einsteinova rozdělovací funkce

Kvantovou statistiku platnou pro částice s nulovým a celočíselným spinem vypracovali nezávisle na sobě Bose a Einstein, proto se příslušná rozdělovací funkce nazývá Boseova - Einsteinova rozdělovací funkce. Její tvar udává věta 9.18.

9.18

Boseova - Einsteinova rozdělovací funkce definovaná podílem $f_{BE}(W_i) = w_i = N_i/Z_i$ má tvar

$$f_{BE}(W_i) = \frac{1}{e^{(\alpha + \beta W_i)} - 1}, \quad (9.16)$$

kde α a β jsou konstanty (nezávislé na energii W_i).

9.19

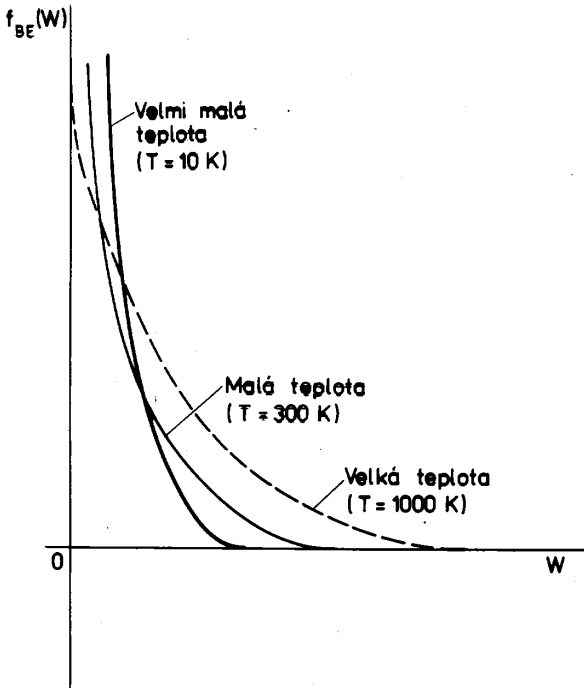
Konstanta $\beta = 1/kT$ a konstanta α se zapisuje ve tvaru $\alpha = W_B/kT$, kde W_B je tzv. Boseova hladina, proto se funkce (9.16) nejčastěji zapisuje ve tvaru

$$f_{BE}(W) = \frac{1}{e^{\frac{W_B + W}{kT}} - 1}. \quad (9.17)$$

Statistickou pravděpodobnost definovanou větou 9.5 můžeme s ohledem na postuláty (9.12 - 9.14) najít induktivní metodou. Kdybychom měli jen jednu buňku s N_i částicemi, ve které by bylo jen jedno oddělení, byl by možný jen jeden mikrostav ($Z_i = 1$) - všechny částice by byly v jednom oddělení. Kdyby bylo $Z_i = 2$, měli bychom $P_2 = N_i + 1$ mikrostavů, např. pro $N_i = 3$ by to byly kombinace (3,0), (2,1), (1,2) a (0,3). Pro $Z_i = 3$ by počet možností vzrostl na $P_3 = N_i + 1 + (N_i - 1) + 1 + (N_i - 2) + 1 + \dots + (2 + 1) + (1 + 1) + (0 + 1)$. Každá ze závorek značí počet rozložení ve 2. a 3. oddělení při $(N_i - N_k)$ částicích v 1. oddělení. Uvedenou sumu můžeme napsat ve tvaru $P_3 = N_i \cdot (N_i + 1) / 2 + (N_i + 1) = (N_i + 1)(N_i + 2) / 2!$. Analogicky by bylo $P_4 = (N_i + 1)(N_i + 2)(N_i + 3) / 3!$ takže obecně je

$$P_i = (N_i + 1)(N_i + 2) \dots (N_i + Z_i - 1) \cdot \frac{1}{(Z_i - 1)!} = \frac{(N_i + Z_i - 1)!}{N_i! (Z_i - 1)!}.$$

Jestliže uvážíme všechny buňky, je počet všech mikrostavů určen funkcí



Obr.9.2 Závislost Boseovy - Einsteinovy rozdělovací funkce f_{BE} na energii W pro tři různé teploty

$$P = \pi P_i = \pi \frac{(N_i + Z_i - 1)!}{N_i! (Z_i - 1)!}. \quad (9.18)$$

S přihlédnutím na Stirlingův vzorec (9.10) můžeme funkci $\ln P$ vyjádřit ve tvaru

$$\ln P = \sum (N_i + Z_i) \ln (N_i + Z_i) - N_i \ln N_i - Z_i \ln Z_i \quad (9.19)$$

přičemž jsme předpokládali, že $N_i \gg 1$ a $Z_i \gg 1$.

Podmínka extrému statistické pravděpodobnosti (9.1) napsaná ve tvaru $\delta \ln P = \delta P/P = 0$ nám poskytuje rovnici ($\delta Z_i = 0$)

$$\sum \ln [(N_i + Z_i) - \ln N_i] \delta N_i = 0, \quad (9.19)$$

která musí být současně splněna s podmínkami (9.2) a (9.3) napsanými ve tvaru (9.13) a (9.14).

Použitím metody Lagrangeových multiplikátorů, kterou jsme vysvětlili v předcházejícím článku, dostaneme

$$\sum \ln [(N_i + Z_i) - \ln N_i - \alpha - \beta W_i] \delta N_i = 0, \quad (9.20)$$

systém rovnic

která je splněna pro libovolné δN_i tehdy, jestliže funkce $w_i = N_i/Z_i$ je určena vztahem (9.16). Několik grafů Boseovy-Einsteinovy rozdělovací funkce je na obr. 9.2. Srovnáme-li odpovídající funkce Maxwellovy-Boltzmannovy a Boseovy-Einsteinovy, vidíme, že ve druhém případě je zdůrazněno obsazení stavů s nižšími energiemi.

9.5 Fermiova - Diracova rozdělovací funkce

Základy kvantové statistiky platné pro částice s neceločíselným spinem vypracovali nezávisle na sobě Fermi a Dirac, proto příslušná rozdělovací funkce nese jejich jméno. Její tvar uvádíme ve větě 9.20.

9.20

Fermiova-Diracova rozdělovací funkce definovaná vztahem $f_{FD}(W_i) = w_i = N_i/Z_i$ má tvar

$$f_{FD}(W_i) = \frac{1}{e^{\alpha + \beta W_i} + 1}, \quad (9.21)$$

kde α a β jsou konstanty (nezávislé na energii).

9.21

Konstanta $\beta = 1/kT$ a konstanta $\alpha = -W_F/kT$, kde W_F je tzv. Fermiova energie, proto funkci (9.21) používáme nejčastěji ve tvaru

$$f_{FD}(W) = \frac{1}{e^{\frac{W - W_F}{kT}} + 1}, \quad (9.22)$$

Podle postulátu 9.13 musí být vždy $N_i \leq Z_i$, protože v případě fermionů je dané oddělení buď prázdné, nebo obsazeno jen jednou částicí. Statistická pravděpodobnost P je definována větou 9.5, je proto v případě jedné buňky určena počtem

$$P_i = \binom{Z_i}{N_i} = \frac{Z_i(Z_i - 1)(Z_i - 2)\dots(Z_i - N_i)}{N_i!} = \frac{Z_i!}{N_i!(Z_i - N_i)!}$$

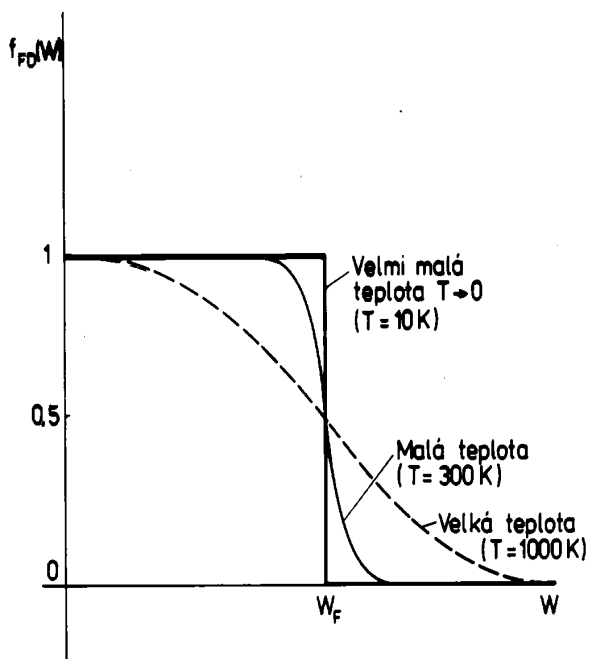
kombinací N_i prvků z Z_i prvků, takže proto celková statistická pravděpodobnost je určena funkcí

$$P = \prod \frac{Z_i}{N_i!(Z_i - N_i)!} \quad (9.23)$$

Funkci $\ln P$ můžeme s přihlédnutím k Stirlingově vzorci (9.10) napsat ve tvaru

$$\ln P = \sum [Z_i \ln Z_i - N_i \ln N_i - (Z_i - N_i) \ln (Z_i - N_i)], \quad (9.24)$$

takže podmínka k extrému této funkce s uvážením podmínek (9.13) a (9.14) metodou Lagrangeových multiplikátorů nám poskytuje soustavu rovnic



Obr.9.3 Závislost Fermiovy-Diracovy rozdělovací funkce f_{FD} na energii W pro tři různé teploty

Poznámky:

1. Fermiova-Diracova funkce (9.22) nabývá hodnoty z intervalu $0 \leq f_{FD} \leq 1$, proto se často interpretuje jako pravděpodobnost obsazení stavu s energií W_i . Funkce f_{BE} nemá tuto vlastnost, protože $0 \leq f_{BE} < \infty$.
2. Jestliže můžeme jedničky ve jmenovateli funkcí f_{BE} a f_{FD} zanedbat, přecházejí obě statistiky na klasickou Maxwellovu-Boltzmannovu statistiku. Je vidět, že i Maxwellova-Boltzmannova rozdělovací funkce se může interpretovat jako pravděpodobnost obsazení stavu s energií W . Klasická statistika tedy představuje limitní případ obou kvantových statistik. Tento přechod je možný, je-li splněna podmínka

$$e^{\alpha + \beta W} \gg 1. \quad (9.26)$$

3. Je nutno ještě vyjasnit otázku rozlišitelnosti a nerozlišitelnosti částic. Za určitých podmínek se soubory částic řídí klasickou statistikou, takže jednotlivé částice jsou rozlišitelné, v ostatních případech se řídí kvantovou statistikou, takže částice nemůžeme rozlišit. Jak je tomu nutno rozumět? Ukazuje se, že v prvním případě jsou částice tak daleko od sebe (plyn je dostatečně řídký), že navzájem na sebe nepůsobí (kromě srážek), takže každou částici můžeme jednotlivě identifikovat. V kvantové statistice jde vždy o "husté" plyny ve kterých se vlnové funkce jednotlivých částic vzájemně překrývají, takže systém se nedá rozlišit na soubor izolovaných částic.

$$\Sigma [\ln (Z_i - N_i) - \ln N_i - \alpha - \beta W_i] \cdot \delta N_i = 0.$$

(9.25)

Tato podmínka je při libovolných hodnotách δN_i splněna jen tehdy, jestliže funkce $w_i = N_i/Z_i$ má tvar (9.21). Několik grafů Fermiovy-Diracovy rozdělovací funkce pro různé teploty poskytuje obr. 9.3. V porovnání s Boseovou-Einsteinovou statistikou se statistika Fermiova-Diracova v praxi mnohem častěji používá, protože jí podléhají všechny elementární částice podmiňující prakticky důležité jevy (např. elektrickou vodivost látek).