1. Statistická rozdělení soustavy volných částic

Mějme soustavu částic. Podle jejich vlastností je lze rozdělit do tří skupin:

(1) Rozlišitelné částice s libovolným spinem (resp. nekvantové částice). Toto jsou například molekuly ideálního plynu.
(2) Nerozlišitelné částice s celočíselným spinem, které se neřídí Pauliho vylučovacím principem (bosony). Například fotony.
(3) Nerozlišitelné částice s poločíselným spinem, které se naopak Pauliho vylučovacím principem řídí (fermiony). Například elektrony.

Podívejme se nyní, jakými rozděleními se jednotlivé částice řídí.

1.1. Maxwell–Boltzmannovo rozdělení.

Mějme systém částic typu (1), tj nějaký klasický plyn. Předpokládejme nejprve, že má diskrétní energetické stavy, označené indexem i. Každý stav je charakterizován energií ε_i. Počet částic, které se nacházejí v daném energetickém stavu, tzv. *obsazovací číslo*, označme n_i. Nalezněme nyní partiční funkci takového plynu.

Partiční funkce je suma přes všechny stavy CELÉHO systému. Jeden stav systému (označme jej indexem γ), je dán rozložením jednotlivých částic po energetických stavech i. Toto rozložení je popsáno čísly n_i. Tak třeba pro stav $i = 1$ je $\varepsilon_1 = 0$ a je v něm 5 molekul, tj. $n_1 = 5$. Pro $i = 2$ je $\varepsilon_2 = 1$ a $n_2 = 0$, není v něm žádná molekula. Pro $i = 3$ je $\varepsilon_3 = 15$ a $n_3 = 154$ a tak dále.

Stav takto popsaný je potom charakterizován celkovou energií

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

Každá sada čísel n_i popisuje nějaký velký stav γ, označme si proto obsazovací čísla ještě horním indexem:

$n_i^{(\gamma)}$	.....	počet molekul v jednočásticovém energetickém stavu i, nachází-li se systém ve velkém stavu γ
E_γ	.....	energie jednoho velkého stavu
g_γ	.....	degenerace jednoho velkého stavu

Číslo g_γ udává, kolik různých konfigurací molekul $n_i^{(\gamma)}$ je určeno velkým stavem γ. Částice jsou rozlišitelné, proto má smysl mluvit o tom, že dvě zaměníme. Ovšem uvážíme-li dvě částice, které jsou na různých hladinách ε_i a zaměníme je, stále máme ten samý velký stav γ. A samozřejmě nemůže záležet na pořadí molekul, které jsou na TÉ SAMÉ energetické hladině. To nám ovšem umožňuje jednoduchou kombinatorickou úvahou určit g_γ:

$$g_\gamma = \frac{N!}{n_1^{(\gamma)}! \cdot n_2^{(\gamma)}! \cdot n_3^{(\gamma)}! \dots}$$

Nyní už můžeme psát partiční funkci:

$$Z = \sum_\gamma g_\gamma \exp\left(-\frac{1}{kT}\sum_i n_i^{(\gamma)} \varepsilon_i\right)$$

Označme si $x_i = \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$. Potom

$$Z = \sum_\gamma \frac{N!}{n_1^{(\gamma)}! \cdot n_2^{(\gamma)}! \cdot n_3^{(\gamma)}! \dots} x_1^{n_1^{(\gamma)}} \cdot x_2^{n_2^{(\gamma)}} \cdot x_3^{n_3^{(\gamma)}} \dots$$

V tomto zápisu ovšem zkušené oko počtářovo rozezná binomický rozvoj (multinomické rozdělení), neboť celkový počet částic systému lze napsat pro lib. γ jako

$$N = \sum_i n_i^{(\gamma)}$$

Nezkušené oko nechť spočine na straně 77 v *Čulík, Noga: Úvod do štatistickej fyziky a termodynamiky*, nebo do [**?**]:

$$\left(\sum_{s=1}^{p} x_s\right)^N = N! \sum_{\{n_s\}} \prod_{s=1}^{r} \frac{(x_s)^{n_s}}{n_s!}$$

Sčítá se přes všechny kombinace celých nezáporných čísel splňujících podmínku $\sum_{s=1}^{p} n_s = N$.

Pak ovšem

$$Z = (x_1 + x_2 + x_3 + \dots)^N = \left(\sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)\right)^N = \zeta^N$$

kde ζ je jednočásticová partiční funkce. Rozdělovací funkce je tedy potom

$$w_\gamma = \frac{\exp\left(-\frac{1}{kT}\sum_i n_i^{(\gamma)}\varepsilon_i\right)}{\left(\sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)\right)^N} = \left[\frac{\exp\left(-\frac{E_\gamma}{NkT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}\right]^N = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{E_\gamma}{kT}\right)$$

Což lze slušněji zapsat

$$w_\gamma = \text{konst} \cdot e^{-\frac{E_\gamma}{kT}},$$

kde E_γ je energie stavů celého systému. Bohužel z takto odvozené rozdělovací funkce získáme chybné výsledky. Spočítáme-li totiž entropii podle tohoto rozdělení, dostaneme se ke Gibbsovu paradoxu – entropie nebude aditivní.

1.2. **Korigované Maxwell–Boltzmannovo rozdělení.** Chyba tkvěla patrně v tom, že v reálném světě dost dobře nemůžeme částice rozlišit, a tedy prohozením dvou částic nevznikne nový mikrostav s tou samou energií, nýbrž je to stále ten samý. To by pak znamenalo, že $g_\gamma = 1$ pro libovolné γ. Takovou sumu bychom ale neuměli vyčíslit. Uděláme to tedy jinak.

Předpokládejme, že máme řídký plyn a dostatečně vysoké teploty. Potom můžeme přibližně říct, že na každé energetické hladině leží nejvýše jedna částice (resp. takové mikrostavy budou nejpravděpodobnější). To znamená, že každé obsazovací číslo $n_i^{(\gamma)}$ je rovno buď jedné nebo nule a jeho faktoriál je vždy roven jedné. Potom

$$g_\gamma = \frac{N!}{1! \cdot 0! \cdot 1! \dots} = N!.$$

To znamená, že v předchozím výpočtu jsme sumu nadhodnotili o $N!$, a kanonická partiční fce tedy bude

$$Z_C = \frac{1}{N!}(\zeta)^N = \frac{1}{N!}\left(\sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)\right)^N,$$

kde ζ značí jednočásticovou partiční funkci. Také je třeba vzít v úvahu, že počet částic v plynu není konstantní. Popíšeme jej proto grandkanonickým souborem. (Děláme to hlavně proto, že

kanonickou partiční sumu nejsme schopni sečíst. Vzhledem k termodynamické limitě viz **??** se nedopustíme velké chyby) Zapišme grandkanonickou partiční funkci:

$$Z_{G(MB)} = \sum_{N_j=0}^{\infty} \exp\left(\frac{\mu}{kT} N_j\right) Z_C(N_j) = \sum_{N_j=0}^{\infty} \frac{1}{N_j!} \left(\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)\zeta\right)^{N_j}$$

To je ovšem Taylorův rozvoj pro exponenciálu a tedy

$$Z_{G(MB)} = \exp\left(e^{\frac{\mu}{kT}} \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}\right) = \prod_i \exp\left(e^{\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}}\right)$$

Sestavme si nyní termodynamiku systému. Začněme velkým potenciálem:

$$\Omega_{MB} = -pV = -kT \ln Z_{G(MB)} = -kT \sum_i \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right)$$

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega_{MB}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) = \sum_i \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right)$$

Index i probíhá přes všechny energetické hladiny. Nejspíše jste si všimli, že zde má μ trochu jiný význam než v kapitolách s termodynamikou, kdy jsme derivací Ω podle μ získali mínus střední počet molů. Ve statistické fyzice se používá tato definice μ tak na to nezapomeňte. Celkový střední počet částic N je ale samozřejmě roven součtu všech částic na všech energetických hladinách a proto výraz za sumou je vlastně rozdělovací funkce počtu částic na jednotlivých hladinách, tj. obsazovací čísla. Tedy

$$n_i = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right)}$$

Poslední výraz slouží ke srovnání s přesnými statistikami (Bose-Einstein, Fermi-Dirac). Nezapomeňte, že jsme předpokládali $n_i \ll 1$ pro všechny energetické hladiny. Proto musí být chemický potenciál záporný. Střední energie systému je tedy

$$U = \sum_i n_i \varepsilon_i = \sum_i \varepsilon_i \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right)$$

Dále si uvědomme, že součet všech n_i musí dát celkový počet částic. Z toho plyne, že

$$N = \sum_i n_i = \sum_i \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) = \zeta \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$$

Zde tedy máme vztah mezi celkovým počtem částic, chemickým potenciálem a jednočásticovou partiční funkcí:

$$N = \zeta \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$$

Povšimněte si, že μ skutečně není konstantní a je funkcí T a N.

Podívejme se nyní na klasický spojitý případ. Víme, že energie a hybnost klasické částice je určena jako $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$. Položme tedy energetický stav částice ekvivalentní tomu, že velikost její

hybnosti leží v intervalu $(p, p+dp)$. Z diskrétního rozdělení n_i ale teď musíme udělat spojitou rozdělovací funkci! Zajímá nás pouze velikost hybnosti, nikoliv poloha ani konkrétní směr hybnosti. To znamená, že musíme prointegrovat přes $dx\,dy\,dz$ a přes všechny hybnosti stejných délek. Ty tvoří sféru o poloměru $|p|$, užijeme tedy sférické transformace:

$$dp_x\,dp_y\,dp_z = 4\pi p^2 dp$$

kde konstanta 4π vyšla z integrace rotačního a precesního úhlu (tj. po celé sféře). Integrace přes prostorové souřadnice dává objem. Z toho plyne, že

$$n(p)dp = \frac{4\pi V p^2 \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right)}{h^3} dp$$

Faktor $\frac{1}{h^3}$ souvisí s kvantovými principy neurčitosti a nyní jej prostě budeme brát jako fakt. Zbavme se nyní výrazu $\exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$. Užijeme normovací podmínku

$$N = \int_0^\infty n(p)dp$$

a vyčísleme jej:

$$N = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) dp = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right) \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}$$

Pro výpočet jsme použili vzorce z matematického aparátu (Gaussovy integrály). Dosadíme-li zpět, máme

$$n(p)dp = 4\pi N (2\pi mkT)^{-\frac{3}{2}} p^2 \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) dp$$

což je ekvivalentní s

$$n(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2N}{\sqrt{\pi}(kT)^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon$$

Vypočítáme střední energii:

$$U = \int_0^\infty \varepsilon n(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{3}{2} NkT$$

Což je vnitřní energie ideálního plynu.

1.3. **Bose-Einsteinovo rozdělení.** Kvantová přesná statistika. Obsazovací čísla $n_i^{(\gamma)}$ nemají žádná omezení. Protože kvantové částice (zde například fotony) jsou nerozlišitelné, je $g_\gamma = 1$. Partiční sumu vyjádříme jako

$$Z_{G(BE)} = \sum_\gamma \exp\left(\sum_i n_i^{(\gamma)} \frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right)$$

Označíme-li si $x_i = \exp\left(\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}\right)$, pak

$$Z_{G(BE)} = \sum_\gamma x_1^{n_1^{(\gamma)}} \cdot x_2^{n_2^{(\gamma)}} \cdot x_3^{n_3^{(\gamma)}} \cdots = \prod_i \sum_{n=1}^{\infty} x_i^n = \prod_i Z_{C_i}$$

kde Z_{C_i} je grandkanoická partiční funkce částic na i-té energetické hladině, ale zároveň je to geometrická řada a

$$Z_{G(BE)} = \prod_i \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}\right)}$$

Podmínka konvergence této řady, ale i záměny sumy a součinu v předchozím vzorci je, že $x_i < 1$ pro všechna i a proto je $\mu < 0$. Dále spočteme grandkanonický potenciál

$$\Omega_{BE} = -kT \ln Z_{G(BE)} = kT \sum_i \ln\left(1 - \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right)\right)$$

a střední počet částic

$$N = \sum_i n_i = -\left(\frac{\partial \Omega_{BE}}{\partial \mu}\right)_{V,T} = \sum_i \frac{\exp\left(\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}\right)}{1 - \exp\left(\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}\right)}$$

což je opět rovnice pro určení $\mu(N, T)$, po úpravě

$$n_i = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) - 1}$$

Oproti Maxwell–Boltzmanovu korigovanému rozdělení je zde navíc -1 ve jmenovateli.

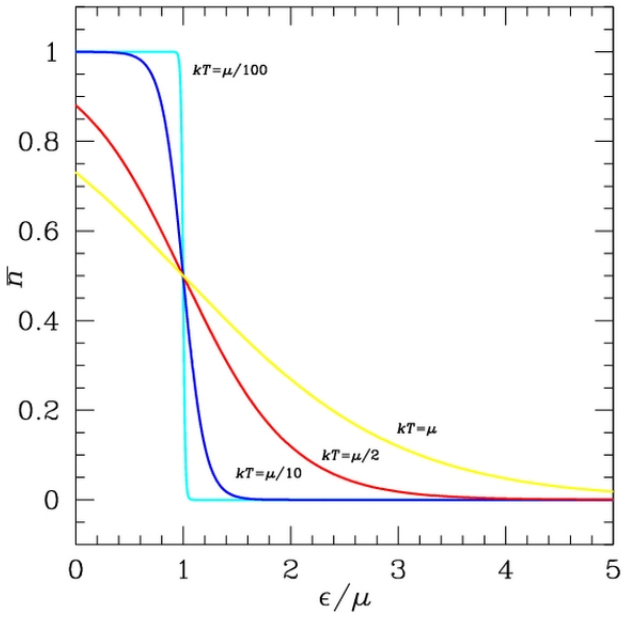
1.4. **Fermi–Diracovo rozdělení.** Fermi–Diracovým rozdělením se řídí částice, které podléhají Pauliho vylučovacímu principu. Charakteristikou tohoto rozdělení je, že každé obsazovací číslo n_i je buď jedna, nebo nula.

$$Z_{G(FD)} = \prod_i \left(\sum_{n=0}^{1} \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT} n\right)\right) = \prod_i \left(1 + \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right)\right)$$

$$\Omega_{FD} = -kT \sum_i \ln\left(1 + \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right)\right)$$

$$n_i = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) + 1}.$$

Na chemický potenciál μ nejsou žádná omezení. Oproti Maxwell–Boltzmannovu korigovanému rozdělení je zde navíc $+1$ ve jmenovateli. Je zřejmé, že pro dostatečně vysoké $x = \exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right)$ všechny tři statistiky splývají ($+1$ či -1 ve jmenovateli ztrácí význam). Tím je myšleno, že *zafixujeme-li teplotu*, pak se rozdělení chovají stejně pro stavy s velmi vysokou energií.



1.5. **Degenerovaný plyn.** U Fermi–Diracova rozdělení je důležité, že ani při absolutní nule nejsou všechny částice na nejnižší energetické hladině. Nemohou tam sedět dvě identické částice (musí se lišit alespoň spinem), ostatní obsazují nejbližší možné. Jak je z grafu vidět, při nízkých teplotách jsou všechny stavy s energií menší než μ_0 zaplněné a naopak ve stavech s vyšší energií se částice téměř nevyskytují. $\mu_0(T=0)$ se v tomto případě nazývá Fermiho energií ε_F a plyn jehož kinetická energie $\varepsilon \leq \varepsilon_f$ se nazývá degenerovaný plyn. Degenerovaným plynem jsou například valenční elektrony ve vodiči. Dále je tato skutečnost původcem tlaku, který například zabraňuje zhroucení neutronových hvězd (ve kterých už neprobíhají termonukleární reakce a proti gravitaci tedy nepůsobí tlak záření). Fermi–Diracovo rozdělení se také používá jako jeden z modelů atomového jádra.

Pokud chceme určit počet částic daném objemu fázového prostoru, tak ho můžeme odhadnout na základě Heisenbergova principu neurčitosti. Z Pauliho vylučovací principu plyne, že se dvě identické částice nemohou vyskytovat ve stejném elementu fázového prostoru. Fázový objem ($\Delta V_f = \Delta^3 p \cdot \Delta^3 x$), který zaujímá jedna částice se odhadne z Heisenbergova principu neurčitosti [1] pomocí tzv. *kvaziklasické přiblížení* jako

$$\Delta p_x \Delta x \approx h \quad \Delta p_y \Delta y \approx h \quad \Delta p_z \Delta z \approx h$$

díky tomuto nám vyjde konstanta $\Delta V_f \approx h^3$. Navíc je potřeba do počtu částic započíst oba spinové stavy. Vezměme celkový počet částic a odhadněme je pomocí integrálu přes fázový prostor:

$$N = 2 \int_0^{\hat{p}_{max}} \frac{d^3\hat{p}\, d^3q}{h^3},$$

kde N je počet částic, $\hat{p}_{max}$ maximální hybnost, která odpovídá maximálnímu fázovému objemu zabraného mikrostavy, a h je Planckova konstanta (všimněte si, že toto je jediné místo ve skriptech, kde se normování pomocí h skutečně projeví).

Aby se nám nepletl tlak s hybností, značme všechny hybnosti jako $\hat{p}$. Nyní integrál vyjádřeme:

[1] jiné zdůvodnění je v [?] str. 47

$$N = \frac{2V}{h^3} \int_0^{\hat{p}_{max}} d^3\hat{p} = \frac{2V}{h^3} \int_0^{\hat{p}_{max}} 4\pi\hat{p}^2 d\hat{p}.$$

Poslední krok je sférická transformace. Odsud pak snadno spočítáme, že

$$N = \frac{8\pi V}{3h^3}\hat{p}_{max}^3,$$

$$\hat{p}_{max} = \left(\frac{3h^3N}{8\pi V}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

Odsud pak vyjádříme další veličiny. Fermiho energie:

$$\varepsilon_F := \varepsilon_{\hat{p}_{max}} = \frac{\hat{p}_{max}^2}{2m} = \frac{1}{2m}\left(\frac{3h^3N}{8\pi V}\right)^{\frac{2}{3}}$$

Fermiho teplota:

$$T_F := \frac{\varepsilon_F(T=0;\frac{N}{V})}{k} = \frac{1}{2mk}\left(\frac{3Nh^3}{8\pi V}\right)^{\frac{2}{3}}$$

Zde si můžete dosazením snadno ověřit, že elektronový plyn v kovech je opravdu degenerovaný. Fermiho teplota pro kovy je přibližně $10^4\,\mathrm{K}$.

Energie při absolutní nule:

$$U_0(T=0) = \sum_i n_i\varepsilon_i = \int \varepsilon d\Gamma_\varepsilon = \frac{8\pi V}{h^3}\int_0^{\hat{p}_{max}} \frac{\hat{p}^2}{2m}.\hat{p}^2 dp = \frac{8\pi V}{5h^3}(2m)^{\frac{3}{2}}\varepsilon_F^{\frac{5}{2}} = \frac{3}{5}N\varepsilon_F$$

Tlak při absolutní nule:

$$p_0 = \frac{2}{3}\frac{U_0}{V} = \frac{2N}{5V}\varepsilon_F = \frac{h^2}{5m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}}\left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{5}{3}}$$

1.6. **Demonstrace statistik pro systém tří částic.** Mějme tři energetické hladiny s hodnotami energie 0, E, $4E$ a do nich rozmisťujme tři částice. Celkový počet myslitelných mikrostavů je $3^3 = 27$. Podívejme se, co s takovýmto triviálním systémem udělají všechny čtyři statistiky:

(1) Maxwell–Boltzmannova nekorigovaná (např. rozlišitelné částice)
(2) Maxwell–Boltzmannova korigovaná (např. ideální plyn)
(3) Bose–Einsteinova (spin 0)
(4) Fermi–Diracova (neuvažujeme spin)

Utvořme si tabulku, do které budeme zapisovat pro každý mikrostav γ obsazovací čísla, stupeň degenerace g_γ a celkovou energii.

γ	$n_1^{(\gamma)}(0)$	$n_2^{(\gamma)}(E)$	$n_3^{(\gamma)}(4E)$	$g_\gamma^{(1)}$	$g_\gamma^{(2)}$	$g_\gamma^{(3)}$	$g_\gamma^{(4)}$	E_γ
1	3	0	0	1	1	1	0	0
2	0	3	0	1	1	1	0	3E
3	0	0	3	1	1	1	0	12E
4	2	1	0	3	1	1	0	E
5	2	0	1	3	1	1	0	4E
6	0	2	1	3	1	1	0	6E
7	0	1	2	3	1	1	0	9E
8	1	0	2	3	1	1	0	8E
9	1	2	0	3	1	1	0	2E
10	1	1	1	6	1	1	1	5E

(1) Partiční funkce je

$$Z = \sum_\gamma g_\gamma \exp\left(-\frac{\varepsilon_\gamma}{kT}\right) =$$
$$= 1x^0 + 1x^3 + 1x^{12} + 3x^1 + 3x^4 + 3x^6 + 3x^2 + 3x^8 + 3x^9 + 6x^5$$

označíme-li $x = \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$. Tento vzorec je ale roven

$$Z = \left(1 + x + x^4\right)^3$$

kde $1 + x + x^4$ je jednočásticová partiční funkce. Entropii pak spočítáme jako

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial kT \ln Z}{\partial T} = 3k \ln(1 + x + x^4) + 3kT \frac{E}{kT^2} \frac{x + 4x^4}{1 + x + x^4} =$$
$$= 3k \left(\ln Z + \frac{E}{kT} \frac{x + 4x^4}{Z}\right)$$

(2)
$$Z = \frac{1}{3!}(1 + x + x^4)^3 \quad \Rightarrow \quad S = 3k \left(\ln Z + \frac{E}{kT} \frac{x + 4x^4}{Z}\right) - k \ln 6$$

(3)
$$Z = x^0 + x^3 + x^{12} + x^1 + x^4 + x^6 + x^2 + x^8 + x^9 + x^5,$$

s čímž se samozřejmě nedá rozumně pracovat.

(4) Máme-li pouze jeden povolený stav, není v systému žádná neurčitost a entropie musí být nulová:

$$Z = x^5 \quad \Rightarrow \quad S = 0.$$

Tento příklad je samozřejmě nesmyslný – soustavu o třech částicích nepotřebujeme zpracovávat statisticky, nicméně dobře ukazuje, co vlastně jednotlivé statistiky se systémem dělají.

Poznámka 1. Výklad v této kapitole (a stejně tak i příklad) zanedbával možnost degenerace některých stavů nebo jejich závislost na spinu. Jak fermiony, tak bosony mohou nabývat hodnoty spinu z množiny $\{-l, -l+1, \ldots, l-1, l\}$, kde l je maximální spin. Fermiony na stejné hladině se musí lišit spinem, bosony ho mohou mít libovolný. Na základě těchto pravidel je nutné napočítat koeficienty degenerace g_γ, přičemž se jedná o nerozlišitelné částice, počítají se tedy kombinace s opakováním. (Na pořadí částic nezáleží.)