



Pedagogická  
fakulta  
Faculty  
of Education

Jihočeská univerzita  
v Českých Budějovicích  
University of South Bohemia  
in České Budějovice

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Pedagogická fakulta

Katedra matematiky

Diplomová práce

## **Metody matematické statistiky ve fyzice**

Vypracoval: Jiří Blažek

Vedoucí práce: RNDr. Vladimíra Petrášková, Ph.D.

České Budějovice 2015

**Anotace:**

Práce se zabývá vybranými statistickými metodami ve fyzice z pohledu matematické teorie pravděpodobnosti a statistiky. Teorie pravděpodobnosti a matematické statistiky bývá na pedagogických fakultách zpravidla vyučována bez přímé vazby k aplikacím v přírodních vědách. Cílem této práce je poskytnout výuce teorie pravděpodobnosti a matematické statistiky materiál ve formě zajímavých fyzikálních problémů, které by výuku abstraktních matematických metod obohatili o praktické aplikace a současně – jako vedlejší efekt – by poskytly studentům i dílčí fyzikální poznatky. Vybrané metody a principy statistické fyziky jsou prezentovány ve formě krátkých řešených úloh, aby mohly být použity ve výuce i bez hlubších znalostí a souvislostí.

**Klíčová slova:**

statistická fyzika, binomické rozdělení, Poissonovo rozdělení, Maxwelllovo-Boltzmannovo rozdělení, Fermiovo-Diracovo rozdělení, Boseovo-Einsteinovo rozdělení, entropie, Shannonova entropie, exponenciální rozdělení, Maxwelllovo rozdělení rychlostí

**Abstract:**

The thesis treats some particular methods of statistical physics from the point of view of mathematical theory of probability and statistics. The theory of probability and mathematical statistics is generally taught in pedagogical faculties without direct link to applications in science. The aim of this work is to offer some stuff in the form of interesting physical problems which would enrich the teaching of abstract mathematics and simultaneously – as a side effect – would provide students with knowledge of some characteristic physical concepts. Selected methods and principles of statistical physics are presented in the form of short solved examples in order to enable their use in mathematical lessons for students without deeper acquaintance with physics.

**Keywords:**

statistical physics, binomial distribution, Poisson distribution, Maxwell-Boltzmann distribution, Fermi-Dirac distribution, Bose-Einstein distribution, entropy, Shannon's measure of information, exponential distribution, Maxwell speed distribution

Prohlašuji, že jsem předkládanou práci zpracoval samostatně a použil jen uvedené prameny a literaturu. Dále prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své diplomové práce, a to v úpravě vzniklé vypuštěním vyznačených částí archivovaných Pedagogickou fakultou elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG, provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz, provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích dne 22. 6. 2015

.....

Jiří Blažek

Děkuji paní RNDr. Vladimíře Petráškové, Ph.D., za vedení mé práce. Svému otci pak děkuji za diskuse, které mi umožnili lépe pochopit některé principy statistické fyziky.

# Obsah

ÚVOD.....	6
<b>1. DISKRÉTNÍ ROZDĚLENÍ.....</b>	<b>8</b>
1.1 BINOMICKÉ ROZDĚLENÍ.....	8
1.2 POISSONOVO ROZDĚLENÍ.....	10
<b>2 Kvantové statistiky.....</b>	<b>14</b>
2.1 POJMY MIKROSTAV A MAKROSTAV.....	14
2.2 ROZLIŠITELNOST A NEROZLIŠITELNOST STEJNÝCH ČÁSTIC.....	15
2.2.1 <i>Maxwellova – Boltzmannova statistika</i> .....	18
2.2.2 <i>Fermiova-Diracova statistika</i> .....	21
2.2.3 <i>Boseova-Einsteinova statistika</i> .....	23
2.3 KVANTOVÉ STATISTIKY S VAZBAMI MEZI OBSAZOVACÍMI ČÍSLY.....	25
2.3.1 <i>Maxwellovo – Boltzmannovo rozdělení</i> .....	26
2.3.2 <i>Fermiovo-Diracovo rozdělení</i> .....	28
2.3.3 <i>Boseovo-Einsteinovo rozdělení</i> .....	29
2.3.4 <i>Shrnutí</i> .....	30
<b>3 PRINCIP MAXIMA ENTROPIE.....</b>	<b>32</b>
3.1 TERMODYNAMICKÉ ZAVEDENÍ POJMU ENTROPIE.....	32
3.2 STATISTICKÁ INTERPRETACE ENTROPIE IZOLOVANÉHO SYSTÉMU.....	33
3.3 ENTROPIE SYSTÉMU V TEPELNÉM KONTAKTU S TERMOSTATEM.....	36
3.4 SOUVISLOST PARTIČNÍ FUNKCE S TERMODYNAMICKÝMI VELIČINAMI.....	38
3.5 PRINCIP MAXIMA ENTROPIE A ROZDĚLENÍ PRAVDĚPODOBNOSTÍ.....	42
3.6 STATISTICKÝ MODEL DVOUHLADINOVÉHO SYSTÉMU.....	44
3.7 SHANNONOVA MÍRA INFORMACE.....	53
<b>4 SPOJITÁ ROZDĚLENÍ.....</b>	<b>59</b>
4.1 MATEMATICKÝ POPIS ROZDĚLENÍ SPOJITÝCH VELIČIN.....	59
4.2 EXPONENCIÁLNÍ ROZDĚLENÍ.....	62
4.3 MAXWELLOVO ROZDĚLENÍ RYCHLOSTÍ.....	68
<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>82</b>
<b>DOPLŇKY.....</b>	<b>83</b>
A) STIRLINGOVA FORMULE.....	83
B) METODA NEURČITÝCH LAGRANGEOVÝCH SOUČINITELŮ.....	84
C) GAUSSOVY INTEGRÁLY.....	86
<b>LITERATURA.....</b>	<b>87</b>

## Úvod

Při studiu mechaniky a statistické fyziky každého zaujme jedna zvláštnost. Na základě Newtonova pohybového zákona dokážeme řešit pohyb několika málo částic, ať už v analytické formě, nebo numericky. Exaktně dokážeme např. vyřešit vzájemný pohyb dvou těles, vyvolaný newtonovskou gravitací. Ale už od tří těles se objevují matematické potíže, které s počtem částic rychle narůstají a které se projevují rostoucí citlivostí řešení na počátečních podmínkách, případně citlivostí na zaokrouhlovacích chybách, přirozeně vznikajících v průběhu numerického řešení. Rovnice, zdánlivě deterministické, vykazují chaotické chování. Na základě studia takovýchto rovnic a s nimi spojených dějů se v rámci mechaniky rychle rozvíjí matematicky značně komplikovaná teorie chaosu.

Avšak na druhé straně, pokud počet těles či částic dané soustavy překročí určitou mez, její popis se začne – zdánlivě paradoxně – rychle zjednodušovat, začnou se projevovat statistické zákonitosti. Čím více bude částic, tím přesnější budou statistické odhady a předpovědi, týkající se celé soustavy. Začne se prosazovat „zákon velkých čísel.“

Systémy, tvořené mnoha částicemi, se začala poprvé zabývat termodynamika. Její základy vznikaly v první polovině 19. století, tedy v době, kdy existence atomů a molekul byla pouhou hypotézou, kterou navíc řada významných fyziků v rámci pozitivistického postoje odmítala jako nevědeckou. Formulace termodynamiky proto odhlížejí od mikrostruktury zkoumaných systémů a zabývají se pouze jejich makroskopickými stavy – makrostavy. Z toho vyplývají dva důsledky: Na jedné straně jsou zákony termodynamiky formulovány velice obecně, dokonce tak obecně, že beze změny přečkaly revoluce ve fyzice 20. století, reprezentované relativistickou a kvantovou fyzikou. Na druhé straně se termodynamika při studiu konkrétních systémů neobejde bez tzv. stavových rovnic, které musí být určeny empiricky, např. změřeny v laboratoři, ale nemohou být v rámci termodynamiky odvozeny teoreticky.

I proto se ve druhé polovině 19. století začaly rozvíjet představy o mikroskopické struktuře látek a jejich souvislosti s makroskopickými vlastnostmi. S tím se souběžně rozvíjely i statistické metody. V rámci statistické fyziky dostaly statistickou interpretaci i takové záhadné termodynamické pojmy jako jsou teplota či entropie, které v rámci mechaniky neexistují.

Těmi nejjednoduššími statistickými metodami ve fyzice mnoha částic se zabývá tato práce. Zdaleka nezahrnuje celou oblast fyziky, kde se metody matematické statistiky uplatňují. Především je zcela opomenuta rozsáhlá oblast, kterou můžeme stručně označit za „teorii chyb“, s kterou se při zpracování experimentálních dat částečně setkávají již studenti středních škol. Dále je vynechána tzv. kinetika, zahrnující transportní jevy jako je vedení tepla (transport energie), viskozita (transport hybnosti), difúze (transport částic) a mnohé další jevy.

Zcela specifické postavení vzhledem k matematické statistice má kvantová mechanika. Ukazuje se, že fundamentální zákony kvantové mechaniky jsou principiálně statistické, statistický popis zde pouze nesupluje neúplnou informaci, jako je tomu např. při hodu mincí nebo při popisu plynu v nádobě. (Kdybychom přesně znali podmínky hodu, resp. přesně znali počáteční polohy a rychlosti molekul plynu v nádobě, mohli bychom – alespoň v principu – určit výsledek hodu nebo vývoj stavu plynu.) Zabudování pravděpodobnostní koncepce do fundamentálních zákonů přírody bylo také důvodem, proč A. Einstein statistickou interpretaci kvantové mechaniky odmítal („Nemohu připustit, že by si Bůh měl házet kostkou.“) I tuto oblast jsem v práci opominul, je velmi rozsáhlá, navíc vyžaduje dobrou znalost kvantové mechaniky.

Podíváme-li se na pojetí výuky matematické statistiky a statistické fyziky na vysokých školách, pravděpodobně zjistíme, že tyto disciplíny mnoho styčných bodů nemají, každá má své vlastní přístupy a svou terminologii. Např. pod pojmem distribuční funkce se ve fyzice obvykle rozumí hustota pravděpodobnosti, nikoli integrál hustoty pravděpodobnosti od  $-\infty$  do nějaké hodnoty

$x$ . Těchto formálních rozdílů je více. Uvedme alespoň, že se ve statistické fyzice zpravidla nerozlišuje mezi označením náhodné veličiny (např. náhodné polohy částice  $X$ ) a její číselnou realizací ( $x$ ). Této konvence se budeme držet i my. Z kontextu bude vždy zřejmé, zda se pod označením  $x$  skrývá náhodná veličina nebo její konkrétní číselná hodnota. Střední hodnotu nebudeme značit  $EX$ , ale  $\langle x \rangle$ , případně  $\bar{x}$ .

Tato práce vznikla s cílem některé statistické postupy, používané ve fyzice, převést do formy, která by mohla být použitelná i ve výuce matematické statistiky. Tyto postupy, které jsou ve fyzice součástí kontinuálního výkladu, jsem se snažil vyjádřit ve formě krátkých řešených příkladů. Spíše než o tvorbu sbírky příkladů šlo o záměr rozčlenit výklad na kratší, a tím snad i stravitelnější části. Někde možná tato snaha není úplně na místě, fyzikální koncepce získávají smysl až ve svém celku. Ve formulaci úloh jsem se podle svých možností snažil preferovat více matematicko-statistické hledisko a odhlížet od hlediska fyzikálního, nepokoušel jsem se o napsání nové učebnice statistické fyziky. Je asi zbytečné zmiňovat, že v učebnicích statistické fyziky je fyzikální obsah prvotní.

Číslování rovnic a příkladů je prováděno v každém oddíle nezávisle. Při odkazech na rovnici z jiného oddílu je před číslem uvedeno ještě číslo oddílu. Např. symbol (3) odkazuje na rovnici číslo (3) z téhož oddílu, kdežto symbol (2.3-3) odkazuje na rovnici (3) z oddílu 2.3.

Součástí práce jsou i tři velmi stručné matematické doplňky, uvádějící některé důležité vzorce.

# 1. Diskrétní rozdělení

## 1.1 Binomické rozdělení

Binomické rozdělení je v jistém smyslu „odrazovým můstkem“ k dalším rozdělením, důležitým ve fyzice. Označme pravděpodobnost, že určitý jev nastane v jednom pokusu, symbolem  $p$ . Pak pravděpodobnost toho, že v posloupnosti  $N$  případů (pokusů) nastane tento jev bez ohledu na pořadí právě  $k$  krát (a tedy  $(N-k)$  krát nenastane), je zřejmě

$$P_N(k) = \binom{N}{k} p^k (1-p)^{N-k}, \quad k = 0, 1, 2, \dots, N \quad (1)$$

kde kombinační číslo

$$\binom{N}{k} \equiv \frac{N!}{k!(N-k)!} \quad (2)$$

vyjadřuje počet výběrů  $k$  prvků z celkem  $N$  prvků.

Snadno ověříme, že pravděpodobnost (1) je správně normována k jednotce. Využijeme k tomu binomického rozvoje

$$(x+y)^N = \sum_{k=0}^N \binom{N}{k} x^k y^{N-k}, \quad (3)$$

do kterého dosadíme  $x = p$ ,  $y = 1-p$ . Obdržíme normovací podmínku

$$\sum_{k=0}^N P_N(k) = \sum_{k=0}^N \frac{N!}{k!(N-k)!} p^k (1-p)^{N-k} = 1. \quad (4)$$

### **Příklad 1** (Statistické charakteristiky binomického rozdělení)

Určete střední hodnotu a směrodatnou odchylku binomického rozdělení (1).

#### **Řešení:**

V úloze jde vlastně o výpočet 1. a 2. momentu rozdělení. Začneme výpočtem střední hodnoty:

$$\begin{aligned} \langle k \rangle &= \sum k P_N(k) = \sum_{k=0}^N k \frac{N!}{k!(N-k)!} p^k (1-p)^{N-k} = \\ &= Np \sum_{k=1}^N \frac{(N-1)!}{(k-1)![(N-1)-(k-1)]!} p^{k-1} (1-p)^{(N-1)-(k-1)} \end{aligned} \quad (5)$$

Po přeznačení sčítacího indexu  $k-1 \rightarrow k$  obdržíme rozvoj (4), pouze parametr  $N$  bude nahrazen parametrem  $N-1$ . Suma je tedy rovna jedné a

$$\langle k \rangle = Np, \quad (6)$$

což je očekávaný výsledek: Střední počet výskytů daného jevu, dělený celkovým počtem pokusů, udává pravděpodobnost tohoto jevu.



Směrodatná odchylka je dána vztahem

$$\sigma = \sqrt{\langle k^2 \rangle - \langle k \rangle^2} \quad (7)$$

Střední hodnotu  $\langle k \rangle$  jsme určili již v předchozím kroku, zbývá spočítat střední hodnotu  $\langle k^2 \rangle$ . Použijeme malý trik a místo hodnoty  $\langle k^2 \rangle$  spočítáme nejdříve hodnotu  $\langle k(k-1) \rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle k(k-1) \rangle &= N(N-1)p^2 \sum_{k=2}^N \frac{(N-2)!}{(k-2)![(N-2)-(k-2)]!} p^{k-2}(1-p)^{(N-2)-(k-2)} \\ &= N(N-1)p^2 \end{aligned} \quad (8)$$

Suma v prostředním výrazu představuje binomický rozvoj (3) pro  $x=p$ ,  $y=1-p$  a pro exponent  $N-2$ , je tedy rovna jedné.

Ze středních hodnot  $\langle k \rangle$  a  $\langle k(k-1) \rangle$  již můžeme určit směrodatnou odchylku, resp. disperzi binomického rozdělení:

$$\sigma^2 = \langle k(k-1) \rangle + \langle k \rangle - \langle k \rangle^2 = Np(1-p) \quad (9)$$

■

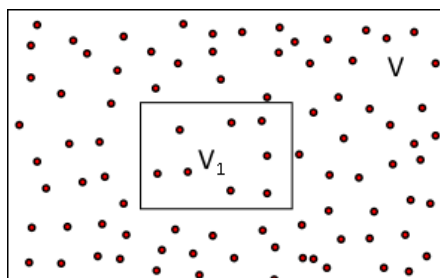
Směrodatná odchylka je ve fyzice často mírou fluktuací nějaké veličiny od střední hodnoty. Obvykle se zajímáme o hodnotu relativní:

$$\delta = \frac{\sigma}{\langle k \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{1-p}{p}} \quad (10)$$

Závislost  $\delta \sim 1/\sqrt{N}$  relativní směrodatné odchylky na velikosti systému je pro fluktuace typická. S rostoucí velikostí systému lze okamžitě, v čase fluktuující hodnoty fyzikálních veličin nahradit středními hodnotami.

### Příklad 2 (Rozdělení molekul plynu v nádobě - 1)

V nádobě o objemu  $V$  se nachází  $N$  molekul plynu. Určete střední počet molekul plynu v části nádoby o objemu  $V_1$ ,  $V_1 < V$ , a velikost fluktuací počtu molekul v tomto objemu. Za míru fluktuací vezměte směrodatnou odchylku počtu molekul od střední hodnoty. Pro jaký objem  $V_1$  dosahují fluktuace svého maxima?



### Řešení:

Pravděpodobnost, že určitá molekula plynu se nachází v objemu  $V_1$  je zřejmě

$$p = \frac{V_1}{V}. \quad (11)$$

Pravděpodobnost, že se v objemu  $V_1$  nachází právě  $k$  molekul je zřejmě dána binomickým rozdělením (1). Odtud

$$\langle k \rangle = N \frac{V_1}{V}, \quad \sigma = \sqrt{N} \frac{\sqrt{V_1(V - V_1)}}{V} \quad (12)$$

Maxima dosáhne směrodatná odchylka pro poloviční objem nádoby,  $V_1 = V/2$ :

$$\sigma_{\max} = \frac{1}{2} \sqrt{N}. \quad (13)$$

### Příklad 3 (Rozdělení molekul plynu v nádobě - 2) ■

$N$  molekul plynu je uzavřeno v nádobě, myšlenkově rozdělené na levou a pravou polovinu.

- Jaká je pravděpodobnost, že v levé části nádoby bude právě  $k$  molekul?
- Jaká je střední hodnota a relativní směrodatná odchylka počtu molekul, nacházejících se v levé části?

### Řešení

Jde o variantu předchozího příkladu s objemem  $V_1 = V/2$  a pravděpodobností  $p = 1/2$ .

a)

$$P_N(k) = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{k!(N-k)!} \quad (14)$$

b)

$$\langle k \rangle = \frac{N}{2}, \quad \delta = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (15)$$

## 1.2 Poissonovo rozdělení ■

Často se setkáváme s binomickým rozdělením pro řídké jevy. Tyto jevy jsou charakterizované nerovnostmi

$$N \gg 1, \quad p \ll 1 \quad (1)$$

Zároveň budeme předpokládat

$$k \ll N \quad (2)$$

Budou-li všechny tyto nerovnosti splněny, lze tvar binomického rozdělení výrazně zjednodušit. Pro větší hodnoty  $k$ , které nesplňují poslední nerovnost, se při tomto zjednodušení sice dopustíme velké relativní chyby, to však nebude vadit, jelikož obě rozdělení – binomické i jeho aproximace – budou pro tyto hodnoty dávat prakticky nulovou pravděpodobnost.

Začneme formálním přepisem vzorce (1.1-1) pro binomické rozdělení:

$$P(k) = \binom{N}{k} p^k (1-p)^{N-k} = \frac{N(N-1)\dots(N-k+1)}{N^k} \frac{N^k p^k}{k!} \frac{(1-p)^N}{(1-p)^k} \quad (3)$$

Jednotlivé členy na pravé straně budeme s využitím nerovností (1,2) postupně upravovat. V souladu s konvencí (viz např. [1]) zavedeme ještě označení střední hodnoty  $Np \rightarrow \lambda$ .

$$\begin{aligned} \frac{N(N-1)\dots(N-k+1)}{N^k} &= 1 \times \left(1 - \frac{1}{N}\right) \times \left(1 - \frac{2}{N}\right) \times \dots \times \left(1 - \frac{k-1}{N}\right) \approx 1 \\ \frac{N^k p^k}{k!} &= \frac{(Np)^k}{k!} \equiv \frac{\lambda^k}{k!} \\ \frac{(1-p)^N}{(1-p)^k} &= \frac{\left(1 - \frac{\lambda}{N}\right)^N}{(1-p)^k} \approx \frac{e^{-\lambda}}{1} \end{aligned} \quad (4)$$

Po dosazení do binomického rozdělení (3) dostaneme jeho aproximaci

$$P(k) = e^{-\lambda} \frac{\lambda^k}{k!}, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (5)$$

Jde o známé Poissonovo rozdělení. Je charakterizované jediným parametrem  $\lambda$ . Zbývá ještě ověřit, že rozdělení je správně normováno:

$$\sum_{k=0}^{\infty} P(k) = e^{-\lambda} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda^k}{k!} = e^{-\lambda} e^{\lambda} = 1, \quad (6)$$

neboť v sumě v prostředním výrazu stojí Taylorův rozvoj čísla  $e^{\lambda}$ .

### **Příklad 1** (Statistické charakteristiky Poissonova rozdělení)

Určete střední hodnotu a směrodatnou odchylku Poissonova rozdělení (5).

#### **Řešení:**

Budeme postupovat analogicky jako v případě binomického rozdělení. Střední hodnota je

$$\langle k \rangle = \sum k P(k) = \sum_{k=0}^{\infty} k e^{-\lambda} \frac{\lambda^k}{k!} = e^{-\lambda} \lambda \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\lambda^{k-1}}{(k-1)!} = \lambda, \quad (7)$$

v souladu s očekáváním.

Pro určení směrodatné odchylky spočítáme nejdříve  $\langle k(k-1) \rangle$  :

$$\langle k(k-1) \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} k(k-1)e^{-\lambda} \frac{\lambda^k}{k!} = e^{-\lambda} \lambda^2 \sum_{k=2}^{\infty} \frac{\lambda^{k-2}}{(k-2)!} = \lambda^2 \quad (8)$$

Po dosazení ze vztahů (7,8) do vzorce (1.1-7) dostaneme směrodatnou odchylku

$$\sigma = \sqrt{\lambda} . \quad (9)$$

### Příklad 2 (Detekce ionizačního záření)

Detektor ionizačního záření zaregistruje za jednotku doby v průměru  $n$  částic.

a) Jaká je pravděpodobnost, že za dobu  $t$  zaregistruje právě  $k$  částic? Předpokládejte, že úroveň radiace zůstává v čase stálá.

b) Detektor je charakterizován tzv. mrtvou dobou  $\tau$ , kterou potřebuje, aby po poslední registraci obnovil svou činnost. Jaká je pravděpodobnost  $Q$ , že detektor během doby  $t = \tau$  nezaregistruje z důvodu mrtvé doby všechny částice, které do něj dopadnou?

#### Řešení:

a) Vzhledem ke stálosti radiace bude střední počet částic růst rovnoměrně s časem, tedy v čase  $t$  bude v průměru registrováno  $\lambda = nt$  částic. Rozdělení pravděpodobnosti se řídí Poissonovým rozdělením

$$P(k) = e^{-nt} \frac{(nt)^k}{k!}, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (10)$$

b) Detektor je během doby  $t = \tau$  schopen zaregistrovat nejvýše jednu částici. Pravděpodobnost, že za tuto dobu do něj dopadnou dvě či více částic, je

$$Q = 1 - [P(0) + P(1)] = 1 - (1 + n\tau)e^{-n\tau} . \quad (11)$$

Poznámka: Zdůvodněme ještě, proč jsme zvolili právě Poissonovo rozdělení. Představme si, že detektor je obklopen  $N$  částicemi, které by během doby  $t$  mohly dospět do detektoru, např. proto, že od detektoru nejsou příliš daleko. Avšak jen jejich nepatrná část bude detektorem skutečně registrována, neboť většina částic detektor mine a některé z těch, které do detektoru dospějí, nebudou registrovány z důvodu jejich malé energie nebo mrtvé doby detektoru. Označme  $p$  střední pravděpodobnost toho, že částice z tohoto souboru bude detektorem v průběhu doby  $t$  registrována. Z fyzikálních důvodů je rozumný předpoklad  $N \gg 1$ ,  $p \ll 1$ . Lze tak uplatnit Poissonovo rozdělení se střední hodnotou  $\lambda = Np$ . Tuto střední hodnotu lze snadno experimentálně stanovit ( $\lambda = nt$ ), aniž bychom k tomu museli znát parametry  $N$ ,  $p$ .

### Příklad 3 (Porovnání binomického a Poissonova rozdělení)

Radioaktivní materiál je tvořený  $N$  atomy, kde  $N \gg 1$  je velké. (Pro ilustraci uveďme, že v jednom molu látky je  $6 \times 10^{23}$  částic.) Pravděpodobnost rozpadu atomu za určitý čas je  $p$ .

Předpokládejme, že tato pravděpodobnost je velmi malá,  $p \ll 1$ . Máme určit pravděpodobnost  $P(k)$ , že se za tentýž čas rozpadne právě  $k$  atomů, dále střední počet rozpadlých atomů  $\langle k \rangle$  a směrodatnou odchylku od této střední hodnoty.

**Řešení:**

Jde zřejmě o binomické rozdělení. „Pokusem“ je zde zjištění, zda se určitý atom za stanovenou dobu rozpadne (pravděpodobnost  $p$ ) či nerozpadne (pravděpodobnost  $1-p$ ). Počet „pokusů“ je roven celkovému počtu atomů  $N$ . Pro pravděpodobnost  $P(k)$  můžeme tedy použít vzorec (1.1-1) binomického rozdělení:

$$P(k) = \binom{N}{k} p^k (1-p)^{N-k}, \quad k = 0, 1, 2, \dots, N \quad (12)$$

Střední hodnota a směrodatná odchylka binomického rozdělení jsou známy,

$$\langle k \rangle = Np, \quad \sigma = \sqrt{Np(1-p)} \quad (13)$$

Avšak přesný výpočet kombinačního čísla je v případě extrémní velikosti čísla  $N$  téměř nemožný. Proto je výhodné aproximovat binomické rozdělení rozdělením Poissonovým:

$$P'(k) = e^{-\lambda} \frac{\lambda^k}{k!}, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (14)$$

kde  $\lambda = \langle k \rangle = Np$ .

Směrodatná odchylka  $\sigma' = \sqrt{\lambda}$  přechází pro malé hodnoty pravděpodobnosti  $p$  do směrodatné odchylky  $\sigma$  binomického rozdělení:

$$\frac{\sigma'}{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{1-p}} \approx 1 \quad (15)$$

■

## 2 Kvantové statistiky

### 2.1 Pojmy mikrostav a makrostav

Pro pochopení toho, jak statistická fyzika přistupuje k popisu stavů, jsou klíčovými pojmy mikrostav a makrostav.

Systémy z mnoha částic (termodynamické systémy) jsou charakterizovány obrovským počtem stupňů volnosti. Soubor všech jejich hodnot („souřadnic“) určuje tzv. mikrostav.

Např. mikrostav ideálního plynu, tvořeného  $N$  bezstrukturními částicemi (hmotnými body), je v klasické fyzice definován jako soubor poloh a rychlostí všech jeho částic. Symbolicky zapsáno:

$$\text{klasický mikrostav} = \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}_3, \dots, \vec{v}_N\}$$

Mikrostav můžeme v tomto případě reprezentovat jedním bodem v  $6N$  dimenzionálním prostoru poloh a rychlostí (tzv. fázový prostor).

Pokud mají částice (např. molekuly) vnitřní strukturu, jsou s ní spojené další stupně volnosti, popisující např. rotace či vnitřní vibrace jednotlivých molekul. Dimenze fázového prostoru o tyto vnitřní charakteristiky částic vzroste.

V kvantové fyzice je popis mikrostavu složitější. Může být určen vlnovou funkcí nebo souborem kvantových čísel, vztahujícím se buď k jednotlivým částicím, nebo k celému systému. Symbolicky zapsáno,

$$\text{kvantový mikrostav} = \{i_1, i_2, i_3, \dots\}$$

Přítom kvantových čísel je řádově tolik co částic, tedy opět obrovské množství.

Je zřejmé, že popisovat stav systému z mnoha částic na úrovni mikrostavů nepřipadá reálně v úvahu. Obrovský počet souřadnic není experimentálně dostupný, s nimi spojené pohybové rovnice nejsou prakticky řešitelné. Na druhé straně popis na úrovni mikrostavů zahrnuje značné množství pro nás zbytečné informace. Nezajímáme se o to, kde se jednotlivé atomy systému v daném okamžiku konkrétně nacházejí a jakou mají rychlost. Vystačíme s několika málo parametry, jako je hmotnost systému, jeho objem, tlak, teplota atd. Těchto několik málo parametrů charakterizuje termodynamický stav systému, zvaný makrostav. Symbolicky

$$\text{makrostav} = \{m, V, p, T, \dots\}$$

Každý makrostav je tvořen jistou množinou mikrostavů. Mikrostav bychom v matematické statistice mohli přirovnat k elementárnímu jevu, makrostavům by odpovídala jistá („makroskopická“) úroveň složených jevů.

V klasické teorii pravděpodobnosti často předpokládáme, že všechny elementární jevy jsou stejně pravděpodobné. Ve statistické fyzice podobně postulujeme, že všechny mikrostavy o stejné energii (a samozřejmě slučitelné s vnějšími podmínkami, ve kterých systém existuje) jsou stejně pravděpodobné, tj. systém jimi prochází stejně často. Tato tzv. ergodická hypotéza je potvrzována nepřímo důsledky, k nimž tento předpoklad stejné pravděpodobnosti vede. V duchu této koncepce je rovnovážný stav ztotožněn s makrostavem, který je nejpravděpodobnější, čili který se realizuje největším počtem mikrostavů a v němž tedy systém během času setrvává nejdéle.

Pojmy mikrostav a makrostav se tak týkají různé úrovně popisu stavu systému. Zaměníme-li např. polohy dvou částic, dojde v rámci klasické fyziky ke změně mikrostavu, z makroskopického hlediska ale k žádné změně nedojde. Přechod od popisu na úrovni mikrostavu k popisu na úrovni makrostavu je úkolem statistické fyziky.

## 2.2 Rozlišitelnost a nerozlišitelnost stejných částic

V klasické fyzice jsou i naprosto stejné částice *rozlišitelné*. Tyto **klasické částice** mají své vlastní individuální stavy, např. vlastní trajektorie. Záměna dvou stejných částic v termodynamické soustavě tvořené z mnoha částic nevede ke změně jejího makrostavu – z termodynamického hlediska se „nic nestane“. Z mikroskopického hlediska ovšem ke změně dojde.

V kvantové fyzice stejné částice nemají své vlastní individuální stavy, smysl má pouze celkový stav soustavy. Částice jsou principiálně *nerozlišitelné*. Neexistují např. vlnové funkce jednotlivých částic, existuje pouze vlnová funkce celého souboru částic. Záměna dvou stejných částic nevede ke změně vlnové funkce a tedy ani ke změně mikrostavu.

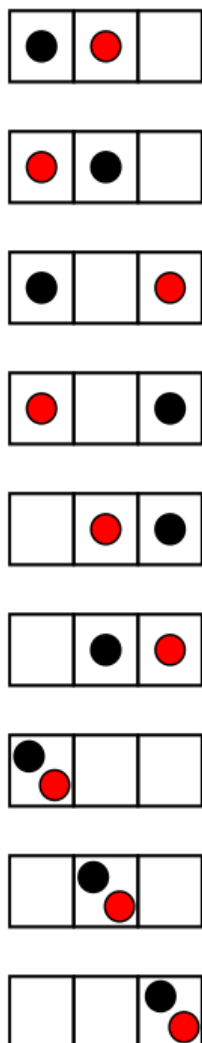
Z hlediska tzv. kvantových statistik je nutné ještě rozlišovat fermiony a bosony.

**Fermiony** mají poločíselný spin  $s = 1/2, 3/2, \dots$ . Patří mezi ně elektrony, protony a neutrony. Platí pro ně Pauliův vylučovací princip: V jednom kvantovém stavu smí být *nejvýše* jedna částice. Nemá přitom smysl specifikovat, která konkrétní částice v daném stavu je, tato otázka nemá v kvantovém světě místo.

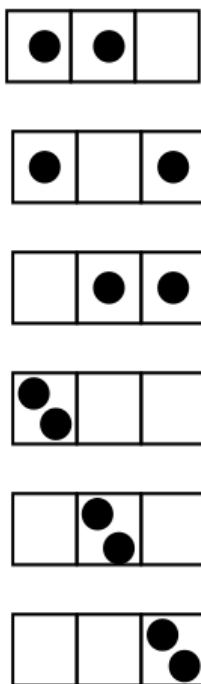
**Bosony** mají celočíselný spin  $s = 0, 1, 2, \dots$ . Pauliův vylučovací princip pro ně neplatí, v jednom kvantovém stavu smí být libovolný počet částic. Mezi bosony patří např. fotony, gluony, dále např. piony či jádra hélia 4.

Počet možných rozdělení částic do jednotlivých kvantových stavů závisí na druhu částic. Klasické částice se řídí statistikou Maxwella-Boltzmannova (M-B), fermiony statistikou Fermiho-Diraca (F-D) a bosony statistikou Boseho-Einsteina (B-E). Rozdíly v těchto „statistikách“ nejlépe pochopíme na jednoduché kombinatorické úloze, kolika způsoby lze dvě stejné částice umístit do tří kvantových stavů. Částice si můžeme představovat jako kuličky, kvantové stavy jako přihrádky. Počet možných rozdělení uvádíme v celé práci symbolem  $\Omega$ .

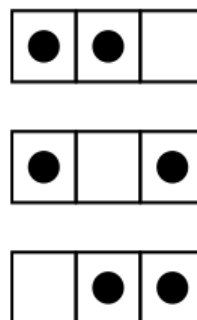
Maxwell-Boltzmann  
 $\Omega = 9$



Bose-Einstein  
 $\Omega = 6$



Fermi-Dirac  
 $\Omega = 3$



Následující úloha ukazuje roli rozlišení či nerozlišení na příkladu zcela nefyzikálním.

**Příklad 1** (Vliv rozlišující informace na výpočet pravděpodobnosti)

a) Paní Nováková má dvě děti. Jedním z nich je chlapec. Jaká je pravděpodobnost, že druhé dítě je děvče?

b) Paní Nováková má dvě děti. Vyšší z nich je chlapec. Jaká je pravděpodobnost, že druhé dítě je děvče?

**Řešení**

a) Uvedeme výčet možností (děti uspořádáme jakkoli, např. podle věku):

- 1) chlapec, chlapec
- 2) chlapec, děvče
- 3) děvče, chlapec

Pravděpodobnost, že druhé dítě je děvče, je  $2/3$ .



b) Ve výčtu možností uspořádáme děti podle výšky:

1) chlapec, chlapec

2) chlapec, děvče

Pravděpodobnost, že druhé dítě je děvče, je  $1/2$ .

■

**Příklad 2** (Celkový počet mikrostavů pro případ statistik M-B, F-D a B-E)

Kolika mikrostavy lze realizovat stav, definovaný libovolným umístěním  $N$  stejných částic do  $K$  kvantových stavů?

Formulace bez fyzikální terminologie: Kolika způsoby lze umístit  $N$  stejných kuliček do  $K$  přihrádek?

Uvažujte všechny tři statistiky. U fermionů předpokládejte  $K > N$ .

### Řešení

a) Statistika Maxwellova-Boltzmannova.

Kuličky jsou rozlišitelné a do každé přihrádky můžeme umístit jejich libovolný počet. Kuličky si očíslováme indexy  $1, 2, \dots, N$ . První kuličku můžeme do některé z přihrádek umístit  $K$  různými způsoby. To platí i pro ostatní kuličky. Odtud

$$\Omega_{\text{MB}} = K^N \quad (1)$$

b) Statistika Fermiova-Diracova

Do každé přihrádky smíme umístit nejvýše jednu kuličku, přitom kuličky nerozlišujeme. Počet rozdělení je dán počtem způsobů, kterými lze z  $K$  přihrádek vybrat  $N$  přihrádek, do nichž kuličky umístíme:

$$\Omega_{\text{FD}} = \binom{K}{N} = \frac{K!}{N!(K-N)!} \quad (2)$$

c) Statistika Boseova-Einsteinova

Rozdělení bosonů je o něco složitější, nicméně jde o standardní úlohu na kombinace s opakováním. Můžeme si představit  $N + K - 1$  objektů, uspořádaných v řadě. Z nich vybereme  $K - 1$  objektů, které budou představovat oddělovací stěny mezi  $K$  přihrádkami. Objekty mezi stěnami budeme pokládat za kuličky, umístěnými v těchto přihrádkách.

$$\Omega_{\text{BE}} = \binom{N+K-1}{K-1} = \frac{(N+K-1)!}{(K-1)!N!} \quad (3)$$

■

Předchozí srovnávací úloha se zabývala všemi možnými mikrostavy bez ohledu na to, jakým makrostavům odpovídaly. Makrostav můžeme vymežit posloupností obsazovacích čísel  $(N_1, N_2, N_3, \dots)$ , kde nezáporné celé číslo  $N_j$  udává počet částic v  $j$ -tém kvantovém stavu. Pro klasické částice a bosony mohou obsazovací čísla nabývat libovolných hodnot, pro fermiony

jsou rovna nule nebo jedné. Přitom ani u makrostavů klasických částic nerozlišujeme, které konkrétní částice se nacházejí v jednotlivých kvantových stavech, makrostav je vymezen pouze jejich počty. Druh statistiky má vliv pouze na počet mikrostavů, které daný makrostav realizují.

Po této úvodní části se budeme zabývat jednotlivými rozděleními podrobněji. Začneme rozlišitelnými částicemi, tj. částicemi, řídicími se Maxwellovou-Boltzmannovou statistikou. Ve snaze přiblížit se co matematickému pojetí můžeme v některých úlohách částice nahrazovat kuličkami a (kvantové) stavy přihrádkami.

### 2.2.1 Maxwellova – Boltzmannova statistika

**Příklad 3** (Náhodné rozdělení rozlišitelných částic do dvou stavů)

Do dvou kvantových stavů (přihrádek) je zcela náhodně rozmístěno  $N$  částic (kuliček). Určete pravděpodobnost, že v prvním stavu se bude nacházet právě  $n$  (libovolných) částic. Jaká je střední hodnota a směrodatná odchylka daného rozdělení? Odhadněte, jak se rozdělení pravděpodobnosti bude měnit pro  $N$  rostoucí nade všechny meze.

#### Řešení

Jde o binomické rozdělení s pravděpodobností jevu (umístění kuličky do levé přihrádky)  $p = 1/2$ . Použijeme vzorce z kapitoly 1.1 pro binomické rozdělení:

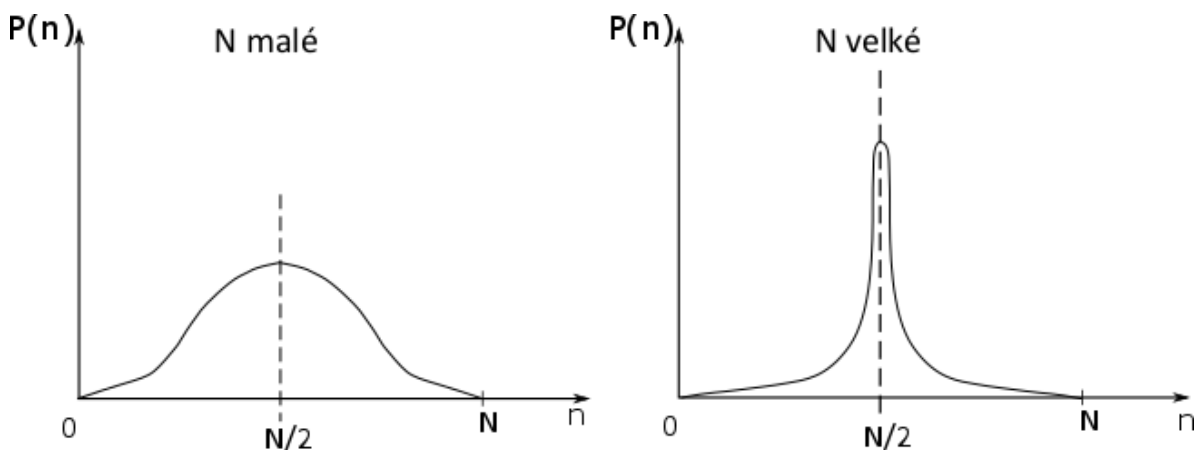
$$P(n) = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{n!(N-n)!}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, N, \quad (4)$$

$$\langle n \rangle = \frac{N}{2}, \quad (5)$$

$$\sigma = \frac{\sqrt{N}}{2}, \quad (6)$$

$$\delta \equiv \frac{\sigma}{\langle n \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (7)$$

U termodynamických systémů s obrovským počtem částic  $N$  bude relativní odchylka  $\delta$  od střední hodnoty velmi malá. Soustava se tedy po většinu času bude vyskytovat v makrostavech v nejbližším okolí rovnoměrného rozdělení  $n \approx N/2$ , které jsou nejpravděpodobnější. Situaci zachycuje schematicky obrázek.



■

Předchozí úloha demonstrovala rozdíl mezi mikrostavem (konkrétním rozdělením částic do dvou stavů) a makrostavem (počtem částic v jednom stavu bez ohledu na jejich výběr). Pravděpodobnost makrostavu byla dána součinem pravděpodobnosti  $1/2^N$  pro jeden určitý mikrostav a počtem mikrostavů  $N!/[n!(N-n)!]$ , které daný makrostav realizovaly.

Příklad modeluje fyzikální realitu jen částečně. Vrátime-li se k molekulám plynu v nádobě, pak mikrostav není dán jen celkovým počtem molekul v levé a v pravé polovině nádoby, to by byl příliš hrubý popis stavu, ale také tím, jak jsou molekuly v těchto částech rozmístěny – zda rovnoměrně, zda se budou více soustřeďovat ve spodní části atd. Realističtějšího popisu bychom dosáhli rozdělením celého objemu na menší buňky. Proto si předchozí úlohu ještě zopakujeme v poněkud obecnější formulaci, pro větší počet stavů, resp. pro větší počet prostorových buněk.

**Příklad 4** (Počet mikrostavů M-B rozdělení, realizujících daný makrostav)

$N$  rozlišitelných částice je náhodně rozmístěno do  $K$  stejně pravděpodobných kvantových stavů. Pro daný makrostav, daný obsazovacími čísly  $(N_1, N_2, \dots, N_K)$ , kde  $\sum N_j = N$ , udejte počet mikrostavů  $\Omega(N_1, N_2, \dots, N_K)$ , které jej realizují.

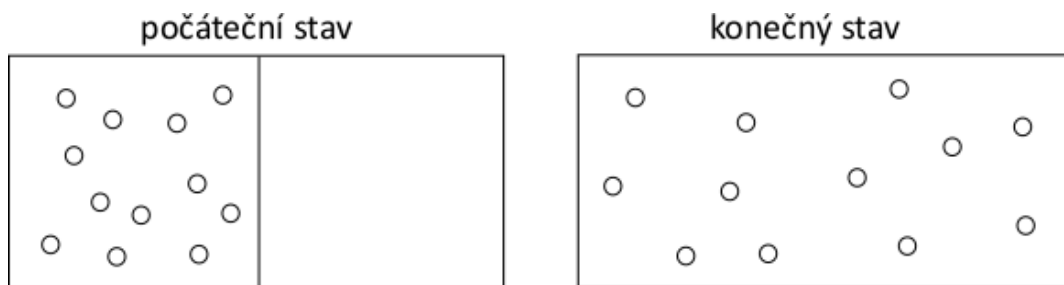
**Řešení**

Rozlišitelné částice můžeme uspořádat celkem  $N!$  způsoby do uspořádané posloupnosti. Z toho prvních  $N_1$  částic připadne do prvního kvantového stavu, dalších  $N_2$  částic připadne do druhého stavu atd. Záměna částic v jednotlivých kvantových stavech (uvnitř „příhrádek“) nevede k novým mikrostavům, tudíž

$$\Omega(N_1, N_2, \dots, N_K) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_K!} \tag{8}$$

■

Jak už bylo dříve řečeno, z hlediska statistické fyziky ztotožňujeme rovnovážné termodynamické stavy se stavy, které se na mikroskopické úrovni realizují nejvíce způsoby a v nichž tedy systém setrvává nejdelší dobu. Podstatu si vysvětlíme na příkladu plynu, uzavřeného v nádobě.



Na počátku se všechny molekuly plynu nacházejí v levé polovině nádoby, oddělené od její pravé poloviny přepážkou. Po odstranění přepážky vyplní molekuly rovnoměrně celou nádobu. V průběhu času, jak se molekuly v nádobě budou přeskupovat, bude se měnit i stav plynu na mikroskopické úrovni. Na makroskopické (termodynamické) úrovni, kdy se nezajímáme o konkrétní polohy molekul, bude docházet jen k nepatrným změnám – molekuly budou v nádobě po celou dobu téměř rovnoměrně rozloženy, v každé polovině nádoby se bude nacházet přibližně polovina molekul. Fluktuace budou tento stav krátkodobě narušovat, ale čím více bude molekul (čím větší bude termodynamický systém), tím menší budou relativní odchylky od tohoto rovnovážného stavu. Pokud bude molekul hodně (např. jeden mol), pak pravděpodobnost, že by se všechny molekuly po určité době opět náhodně shromáždily v levé polovině nádoby, bude sice nenulová, ale velmi malá. Naopak pro několik málo molekul, např. dvě, bude pravděpodobnost, že se všechny molekuly náhodně sejdou v levé polovině nádoby, poměrně velká.

Pro větší názornost nahradíme v následující úloze částice kuličkami a kvantové stavy přihrádkami.

**Příklad 5** (Rozdělení pravděpodobnosti pro počet rozlišitelných částic v daném kvantovém stavu)

Do  $K$  přihrádek je zcela náhodně rozmístěno  $N$  kuliček.

- Určete pravděpodobnost, že v první přihrádce se bude nacházet  $n$  libovolně vybraných kuliček. Jaká je střední hodnota a směrodatná odchylka daného rozdělení?
- Předchozí rozdělení vhodně zjednodušte za předpokladu, že počet kuliček  $N$  a počet přihrádek  $K$  poroste nade všechny meze. Přitom se podíl  $N/K$  (průměrný počet kuliček, připadajících na jednu přihrádku) bude v limitě blížit pevné hodnotě  $\lambda$ .

### Řešení

- Jde o binomické rozdělení s pravděpodobností jevu (umístění kuličky do první přihrádky)  $p = 1/K$ . Místo odkazu na binomické rozdělení si alternativně toto rozdělení odvodíme přímou úvahou [2]. Počet všech možných rozdělení  $N$  kuliček do  $K$  přihrádek je zřejmě

$$\Omega_{\text{tot}} = K \times K \times \dots \times K = K^N. \quad (9)$$

Počet všech rozdělení, při nichž je v první přihrádce  $n$  částic, je dán vztahem

$$\Omega(n) = \binom{N}{n} (K-1)^{N-n}, \quad (10)$$

přičemž první činitel na pravé straně této identity představuje počet způsobů, kterými lze z  $N$  kuliček vybrat  $n$  kuliček do první přihrádky, a druhý činitel vyjadřuje počet způsobů, kterými lze zbylých  $N-n$  kuliček rozmístit do zbývajících  $K-1$  přihrádek.

Všechna možná rozdělení („mikrostavy“)  $N$  kuliček do  $K$  přihrádek jsou stejně pravděpodobná. Hledaná pravděpodobnost, že v první přihrádce bude právě  $n$  kuliček, je tedy

$$P(n) = \frac{\Omega(n)}{\Omega_{\text{tot}}} = \binom{N}{n} \frac{(K-1)^{N-n}}{K^N} = \binom{N}{n} \left(\frac{1}{K}\right)^n \left(1 - \frac{1}{K}\right)^{N-n} \quad (11)$$

Výpočet střední hodnoty a směrodatné odchylky již provádět nebudeme a odvoláme se na vzorce (1.1-6,9,10) pro obecné binomické rozdělení s parametry  $N$  a  $p=1/K$ :

$$\langle n \rangle = \frac{N}{K}, \quad (12)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{N}{K} \left(1 - \frac{1}{K}\right)} \quad (13)$$

$$\delta \equiv \frac{\sigma}{\langle n \rangle} = \sqrt{\frac{K-1}{N}} \quad (14)$$

b) Jelikož jsou splněny předpoklady pro řídké jevy ( $N \gg 1$ ,  $p=1/K \ll 1$ ), můžeme předchozí rozdělení aproximovat rozdělením Poissonovým (1.2-5) s parametrem  $\lambda = N/K$ . Abychom se nemuseli odkazovat na tento obecný vzorec, odvodíme si toto rozdělení ještě jednou přímo z binomického rozdělení ve tvaru (11):

$$\begin{aligned} P(n) &= \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{1}{K}\right)^n \left(1 - \frac{1}{K}\right)^{N-n} = \frac{1}{n!} \frac{N(N-1)\dots(N-n+1)}{(K-1)^n} \left(1 - \frac{1}{K}\right)^N = \\ &= \frac{1}{n!} \frac{N/K (N/K - 1/K) (N/K - 2/K) \dots (N/K - (n-1)/K)}{(1-1/K)^n} \left(1 - \frac{N/K}{N}\right)^N \end{aligned} \quad (15)$$

V limitě  $K \rightarrow \infty$  je  $1/K \rightarrow 0$  a  $N/K \rightarrow \lambda$ . S využitím známé limity  $(1 - \lambda/N)^N \rightarrow e^{-\lambda}$  obdržíme Poissonovo rozdělení (1.2-5). ■

## 2.2.2 Fermiova-Diracova statistika

Připomeňme si, že u (neinteragujících) fermionů je mikrostav (elementární jev) jednoznačně určen posloupností obsazovacích čísel  $(N_1, N_2, \dots, N_K)$ , přičemž  $K$  je počet dostupných kvantových stavů,  $N_i$  je počet částic v  $i$ -tém kvantovém stavu a  $N = \sum N_i$  je celkový počet částic. Na rozdíl od předchozího M-B rozdělení není mikrostav určen konkrétním výběrem

částic do těchto stavů, částice jsou nerozlišitelné. S ohledem na Pauliův vylučovací princip smí být v jednom kvantovém stavu nejvýše jedna částice, tedy  $N_i = 0$  nebo  $N_i = 1$ .

**Příklad 6** (Rozdělení pravděpodobnosti pro počet fermionů v daném kvantovém stavu)

$N$  fermionů je náhodně rozděleno do  $K$  kvantových stavů,  $K > N$ . Určete pravděpodobnost, že počet částic v určitém stavu je roven danému číslu  $n$ , přičemž toto obsazovací číslo může v každém kvantovém stavu nabývat pouze hodnot 0 a 1. Jaká je střední hodnota a směrodatná odchylka rozdělení počtu fermionů v jednom určitém stavu?

### Řešení

Opět pro větší názornost nahradíme částice kuličkami (tentokrát nerozlišitelnými) a kvantové stavy přihrádkami.

Celkový počet možností, jak rozdělit  $N$  nerozlišitelných kuliček do  $K$  přihrádek, přičemž v jedné přihrádce smí být nejvýše jedna kulička, je roven počtu způsobů, kterými lze z celkového počtu  $K$  přihrádek vybrat  $N$  přihrádek, které budou obsazeny:

$$\Omega_{\text{tot}} = \binom{K}{N}. \quad (16)$$

Je-li daná přihrádka neobsazena, nachází se všech  $N$  kuliček ve zbývajících  $K - 1$  přihrádkách. Odtud

$$\Omega(0) = \binom{K-1}{N}, \quad P(0) = \frac{\Omega(0)}{\Omega_{\text{tot}}} = 1 - \lambda. \quad (17)$$

Zavedli jsme zde nový parametr  $\lambda \equiv N / K$ .

Je-li naopak přihrádka obsazena, připadá na zbývajících  $K - 1$  přihrádek pouze  $N - 1$  kuliček:

$$\Omega(1) = \binom{K-1}{N-1}, \quad P(1) = \frac{\Omega(1)}{\Omega_{\text{tot}}} = \lambda. \quad (18)$$

Rozdělení, definované ve vztazích (17,18), představuje tzv. alternativní rozdělení [3], popisující náhodnou veličinu, nabývající pouze dvou stavů, v tomto případě hodnot 0 a 1.

Střední hodnota a směrodatná odchylka tohoto rozdělení jsou zřejmě:

$$\langle n \rangle = 0 \times P(0) + 1 \times P(1) = \lambda, \quad (19)$$

$$\langle n^2 \rangle = 0^2 \times P(0) + 1^2 \times P(1) = \lambda \quad (20)$$

$$\sigma = \sqrt{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2} = \sqrt{\lambda(1-\lambda)}$$

■

### 2.2.3 Boseova-Einsteinova statistika

Stejně jako pro fermiony je u (neinteragujících) bosonů kvantový stav jednoznačně určen posloupností obsazovacích čísel  $(N_1, N_2, \dots, N_K)$ , kde  $K$  je počet dostupných kvantových stavů,  $N_i$  je počet částic v  $i$ -tém kvantovém stavu a  $N = \sum N_i$  je celkový počet částic. Na rozdíl od fermionů Pauliův vylučovací princip pro bosony neplatí, počet bosonů v jednom kvantovém stavu není omezen.

#### Příklad 7 (Náhodné rozdělení bosonů do dvou stavů)

$N$  nerozlišitelných kuliček je náhodně rozděleno do dvou přihrádek. Jaká je pravděpodobnost, že v první přihrádce bude právě  $n$  kuliček? Určete střední hodnotu a směrodatnou odchylku tohoto rozdělení.

#### Řešení

V tomto případě je mikrostav (elementární jev) charakterizován rozkladem čísla  $N$  na sčítance  $n$  a  $N - n$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots, N$ . Tento rozklad lze zřejmě provést  $N + 1$  způsoby. Za předpokladu, že všechny mikrostavy jsou stejně pravděpodobné, je pravděpodobnost, že v první přihrádce je  $n$  kuliček,

$$P(n) = \frac{1}{N+1}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, N \quad (21)$$

Jde o rovnoměrné rozdělení. Jeho střední hodnota je

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{n=0}^N n}{N+1} = \frac{N(N+1)}{2(N+1)} = \frac{N}{2} \quad (22)$$

K určení směrodatné odchylky potřebujeme ještě hodnotu  $\langle n^2 \rangle$  :

$$\langle n^2 \rangle = \frac{\sum_{n=0}^N n^2}{N+1} = \frac{N(N+1)(2N+1)}{6(N+1)} = \frac{N(2N+1)}{6} \quad (23)$$

(Vzorec pro součet druhých mocnin přirozených čísel lze nalézt např. v [4].) Směrodatná odchylka rozdělení je

$$\sigma = \sqrt{\frac{N^2 + 2N}{12}}, \quad (24)$$

a pro velká  $N$  je podle očekávání úměrná  $\sqrt{N}$ .

■

**Příklad 8** (Rozdělení pravděpodobnosti pro počet bosonů v daném kvantovém stavu)

Do  $K$  rovnocenných kvantových stavů je zcela náhodně rozmístěno  $N$  částic, řídících se rozdělením B-E.

a) Určete pravděpodobnost, že v určitém stavu se bude nacházet právě  $n$  částic.

b) Předchozí rozdělení vhodně zjednodušte za předpokladu, že počet částic  $N$  a počet stavů  $K$  poroste nade všechny meze, přičemž se podíl  $N/K$  (průměrný počet částic, připadajících na jeden stav) bude v limitě blížit pevné hodnotě  $\lambda$ .

**Řešení** [2]

a) Pro větší názornost se opět budeme zabývat ekvivalentní úlohou rozmístění  $N$  nerozlišitelných kuliček do  $K$  přihrádek. Počet všech možných rozdělení je dán vzorcem

$$\Omega_{\text{tot}} = \binom{N+K-1}{K-1}, \quad (25)$$

viz (3). Počet všech rozdělení, při nichž je v první přihrádce právě  $n$  částic, určíme následující úvahou: Nejdříve do první přihrádky umístíme  $n$  částic, poté zbylých  $N' = N - n$  částic umístíme jakkoli do ostatních  $K' = K - 1$  přihrádek. Odtud

$$\Omega(n) = \binom{N'+K'-1}{K'-1} = \binom{N-n+K-2}{K-2} \quad (26)$$

Pravděpodobnost, že v první přihrádce je právě  $n$  kuliček, je tak

$$P(n) = \frac{\Omega(n)}{\Omega_{\text{tot}}} = \frac{\binom{N-n+K-2}{K-2}}{\binom{N+K-1}{K-1}} \quad (27)$$

Speciálně pro dvě přihrádky ( $K = 2$ ) obdržíme vzorec (21) z předchozí úlohy.

b) Pravděpodobnost (27) nejdříve rozepíšeme pomocí faktoriálů a vykrátíme společné členy v čitateli a jmenovateli:

$$P(n) = \frac{(N-n+K-2)! (K-1)! N!}{(K-2)! (N-n)! (N+K-1)!} = \frac{(K-1)(N-0)(N-1)\dots(N-(n-1))}{(N+K-1)(N+K-2)\dots(N+K-(n+1))} \quad (28)$$

V čitateli a jmenovateli stojí stejný počet  $n+1$  součinitelů. Jednotlivé členy v čitateli i jmenovateli vykrátíme ještě  $K$  a za podíly  $N/K$  dosadíme asymptotickou hodnotu  $\lambda$ , členy  $1/K, 2/K, \dots, (n+1)/K$  v limitě vymizí. Obdržíme

$$P(n) \approx \frac{1 \times \lambda^n}{(\lambda+1)^{n+1}} = \frac{1}{\lambda+1} \left( \frac{\lambda}{\lambda+1} \right)^n \quad (29)$$

Jde o geometrickou řadu s počátečním členem  $a_0 = 1/(\lambda+1)$  a kvocientem  $q = \lambda/(\lambda+1)$ . Na základě vzorce pro součet geometrické řady snadno ověříme, že pravděpodobnosti (29) jsou normovány k jednotce,  $\sum P(n) = 1$ .



Z rozdělení (29) spočítejme ještě střední počet kuliček v první přihrádce (resp. v původní formulaci střední počet bosonů v daném kvantovém stavu):

$$\langle n \rangle = \sum n P(n) = a_0 \sum n q^n = a_0 q \sum n q^{n-1} = a_0 q \frac{d}{dq} \sum q^n = a_0 q \frac{d}{dq} (1-q)^{-1} \quad (30)$$

Po provedení derivace a dosazení  $a_0 = 1/(\lambda + 1)$  a  $q = \lambda/(\lambda + 1)$  obdržíme očekávaný výsledek  $\langle n \rangle = \lambda = N/K$ .

■

### 2.3 Kvantové statistiky s vazbami mezi obsazovacími čísly

Zatím jsme uvažovali, že všechny kvantové stavy (všechny přihrádky pro kuličky) jsou rovnocenné, tj. mají stejnou pravděpodobnost obsazení některou částicí. Ukazuje se, že tento předpoklad platí pouze pro stavy o stejné energii. Nyní přistoupíme k realističtější fyzikální situaci, kdy různé stavy mohou mít různé energie. Za tím účelem si energetické spektrum jedné částice rozdělíme na intervaly (energetické buňky, hladiny)  $(E_i - \Delta E_i / 2, E_i + \Delta E_i / 2)$ . V tomto intervalu necht' se nachází  $K_i$  různých kvantových stavů. Šířku intervalu  $\Delta E_i$  zvolíme dostatečně malou, abychom částicím z tohoto úseku spektra mohli přiřadit jedinou hodnotu energie  $E_i$ , a přitom natolik velkou, aby počet kvantových stavů  $K_i$  i počet částic  $N_i$  v každé takovéto buňce byl dostatečně velký a my mohli jejich faktoriály, resp. logaritmy těchto faktoriálů, aproximovat Stirlingovou formulí z Doplnku A. Stavy z jedné buňky budeme pokládat za fyzikálně rovnocenné – záměna částic v jedné buňce nepovede ke změně mikrostavu.

Mikrostav bude opět dán konkrétním rozdělením částic do jednotlivých kvantových stavů, kdežto makrostav bude dán pouze počtem částic v jednotlivých buňkách, bez ohledu na to, jak jsou jednotlivé kvantové stavy uvnitř buněk obsazeny. Makrostav je tedy definován posloupností obsazovacích čísel  $(N_1, N_2, N_3, \dots)$ , kde  $N_i$  udává počet částic v  $i$ -té energetické buňce, tj. počet částic o (přibližné) energii  $E_i$ .

V této části práce se budeme zabývat pouze rovnovážnými makrostavy. Z mikroskopického hlediska jde o makrostavy, které se realizují nejvíce způsoby a jejichž obsazovací čísla jsou tudíž určena z podmínky  $\Omega(N_1, N_2, N_3, \dots) = \max$ . Z matematického hlediska bude výhodnější hledat rovnovážné stavy z maxima funkce

$$H(N_1, N_2, N_3, \dots) \equiv \ln \Omega(N_1, N_2, N_3, \dots), \quad (1)$$

neboť logaritmy faktoriálů lze pro dostatečně velká obsazovací čísla  $N_i$  aproximovat Stirlingovou formulí a na proměnné  $N_i$  poté hledět jako na (téměř) spojité veličiny. Později funkci  $H$  ztotožníme – až na nepodstatnou multiplikativní konstantu – s entropií systému.

U izolovaných systémů nejsou obsazovací čísla na sobě nezávislá, ale splňují dvě vazebné podmínky: zákon zachování celkového počtu částic a zákon zachování celkové energie:

$$\begin{aligned} N_1 + N_2 + N_3 + \dots &= N \\ N_1 E_1 + N_2 E_2 + N_3 E_3 + \dots &= E \end{aligned} \quad (2)$$

Celkový počet částic  $N$  a celková energie  $E$  systému jsou konstantní.

Jedna z možností, jak hledat maximum funkce  $H$ , spočívá v eliminaci dvou proměnných z vazbových podmínek, např.  $N_1$  a  $N_2$ , a poté v hledání maxima funkce  $H$  v závislosti na nezávislých zbylých proměnných, např.  $N_3, N_4, \dots$ . Takový postup je těžkopádný a navíc má estetický nedostatek – je nesymetrický, neboť preferuje dvě proměnné na úkor zbývajících. V tomto případě je lépe hledat maximum funkce, jejíž proměnné jsou svázány dodatečnými podmínkami, metodou Lagrangeových neurčitých součinitelů z Doplňku B.

Jednotlivým statistikám se opět budeme věnovat samostatně.

### 2.3.1 Maxwellovo – Boltzmannovo rozdělení

Předpokládejme, že v izolované soustavě, sestávající z  $N$  rozlišitelných částic o celkové energii  $E$ , může každá částice obsadit některou z hladin energie  $E_i$ . (V našem původním modelu kuliček v nádobě by kvantovým stavům odpovídala představa rozdělení objemu nádoby na malé buňky o stejném objemu, přitom v každé buňce by kulička mohla mít jinou energii.) Částice jsou do jednotlivých hladin (buněk) rozděleny sice náhodně, ale tak, aby přitom byly současně splněny vazbové podmínky (2). Makrostav (tj. termodynamický stav) systému je obecně určen posloupností obsazovacích čísel  $N_i$ , udávajících počet částic v  $i$ -té buňce. Naším úkolem je určit rovnovážné rozdělení částic do buněk.

Počet všech možných rozdělení částic do jednotlivých energetických hladin je určen nám již známým vztahem (2.2-8),

$$\Omega(N_1, N_2, N_3, \dots) = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} \quad (3)$$

Hledáme maximum funkce  $\Omega$ , resp. funkce  $H = \ln \Omega$ . Jelikož jednotlivá obsazovací čísla  $N_i$  jsou podle předpokladu značně velká, lze jejich faktoriály aproximovat Stirlingovou formulí (A-3). (Ve skutečnosti budou pro velké energie mnohá obsazovací čísla nutně malá nebo dokonce nulová, a Stirlingova aproximace pro ně tedy nebude použitelná. Jelikož však celkový počet částic v těchto stavech bude ve srovnání s celkovým počtem částic  $N$  v systému zanedbatelný, bude zanedbatelný i jejich příspěvek do funkce  $H$ .) S pomocí Stirlingovy formule dostáváme

$$H = \ln N! - \sum_i \ln N_i! \approx N(\ln N - 1) - \sum_i N_i(\ln N_i - 1) = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i \quad (4)$$

Rovnovážné hodnoty obsazovacích čísel budou tuto veličinu maximalizovat. Naším úkolem je tak najít maximum funkce

$$H(N_1, N_2, N_3, \dots) = N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i \quad (5)$$

jejíž proměnné  $N_i$  jsou svázány vztahy (2). Na obsazovací čísla  $N_i$  lze vzhledem k jejich předpokládané značné velikosti (pro představu např.  $N_i \sim 10^{20}$ ) nahlížet jako na spojitě veličiny a při hledání extrému tak využít prostředků matematické analýzy.

Úlohu na vázaný extrém budeme řešit metodou Lagrangeových neurčitých součinitelů z Doplnku B: K funkci  $H$  přičteme  $\lambda_1$ -násobek první podmínky a  $\lambda_2$ -násobek druhé vazbové podmínky. Nutná podmínka pro extrém je podle (B-8)

$$\frac{\partial(H + \lambda_1 \sum N_k + \lambda_2 \sum N_k E_k)}{\partial N_i} = -\ln N_i - 1 + \lambda_1 + \lambda_2 E_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots$$

tj.

$$N_i = A e^{-\beta E_i}, \quad i = 1, 2, \dots \quad (6)$$

V tomto vztahu jsme od původních konstant  $\lambda_1$  a  $\lambda_2$  přešli k novým konstantám  $A$  a  $\beta$  vztahy  $e^{\lambda_1 - 1} \equiv A$ ,  $\lambda_2 \equiv -\beta$ . I tyto konstanty jsou určeny vazbovými podmínkami. Konkrétně z první podmínky v (2) vyplývá

$$\sum_i N_i = N \Rightarrow A = \frac{N}{Z}, \quad (7)$$

kde jsme zavedli tzv. partiční funkci

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}, \quad (8)$$

která, jak uvidíme později, hraje ve vztazích statistické fyziky velice důležitou roli.

Fyzikální interpretace konstanty  $\beta$ , jejíž hodnota je určena z druhé vazbové podmínky, je poměrně složitá, vyžaduje konfrontaci důsledků rozdělení (6) se známými termodynamickými vztahy. Tato konfrontace by ukázala, že neurčitý součinitel  $\beta$  má význam převrácené hodnoty termodynamické teploty [5],

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (9)$$

Hodnota konstanty  $k$  závisí na volbě teplotní stupnice. Pro teplotu měřenou v kelvinech je  $k = k_B = 1,38 \times 10^{-23}$  J/K tzv. Boltzmannova konstanta [6].

Pravděpodobnost nalezení částice v  $i$ -tém stavu je zřejmě

$$P_i = \frac{N_i}{N} = \frac{1}{Z} e^{-E_i/kT}. \quad (10)$$

Vzhledem k zavedení konstanty  $Z$  vztahem (8) splňují tyto pravděpodobnosti normovací podmínku  $\sum P_i = 1$ . Obdrželi jsme *Maxwellovo-Boltzmannovo* rozdělení pro rozlišitelné částice v izolované soustavě, nacházejících se v termodynamické rovnováze.

Zkoumání druhých derivací funkce  $H$  by ukázalo, že řešení (6) skutečně odpovídá maximu této funkce a tedy také maximu funkce  $\Omega$ .

Předchozímu vztahu (10) pro rozdělení pravděpodobností lze dát ještě jinou interpretaci. Systém o teplotě  $T$ , tvořený jednotlivými částicemi, můžeme v předchozích úvahách nahradit termodynamickým „supersystémem“, jehož částmi („částicemi“) jsou v tepelném kontaktu se nacházející identické makroskopické systémy. Předchozí vztah pak určuje pravděpodobnost, že se určitý systém nachází ve svém  $i$ -tém kvantovém stavu o energii  $E_i$ . Kvantový stav  $i$  a jemu odpovídající energie  $E_i$  se nyní netýkají jedné částice, ale celého systému.

Na rozdíl od částic, které mohou být rozlišitelné i nerozlišitelné, jsou makroskopické systémy vždy rozlišitelné. Proto je platnost rozdělení (10) pro termodynamický systém, nacházející se v tepelném kontaktu se svým okolím (v tomto případě tvořeným zbývajícími  $N - 1$  systémy, to však nehraje roli), absolutní. K tomuto rozdělení dospějeme jiným způsobem v oddíle 3.3.

### 2.3.2 Fermiovo-Diracovo rozdělení

Předpokládejme opět, že na  $i$ -tou energetickou buňku připadá  $K_i$  různých kvantových stavů. Počet způsobů, kterými lze  $N_i$  fermionů, rozmístit do jednotlivých kvantových stavů, nacházejících se v této buňce, je dán vztahem (2.2-2):

$$\Omega_i = \binom{K_i}{N_i}. \quad (11)$$

Přitom samozřejmě musí být počet částic menší nebo roven počtu kvantových stavů. Celkový počet mikrostavů, kterými se realizuje makrostav  $(N_1, N_2, N_3, \dots)$ , je dán součinem čísel  $\Omega_i$ ,

$$\Omega(N_1, N_2, N_3, \dots) = \prod_i \Omega_i = \prod_i \frac{K_i!}{N_i!(K_i - N_i)!}. \quad (12)$$

Pomocí Stirlingovy formule (A-3) vyjádříme funkci  $H = \ln \Omega$ , příslušející tomuto makrostavu:

$$H(N_1, N_2, N_3, \dots) = \sum_i [K_i \ln K_i - N_i \ln N_i - (K_i - N_i) \ln(K_i - N_i)]. \quad (13)$$

Rovnovážný bude odpovídat maximum  $\Omega$ , resp.  $H$ . Přitom je opět nutné vzít v potaz vazbové podmínky (2) mezi obsazovacími čísly. Metodou Lagrangeových neurčitých součinitelů dostaneme nutné podmínky pro maximum funkce  $H$  ve tvaru:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_j [-N_j \ln N_j - (K_j - N_j) \ln(K_j - N_j) + \lambda_1 N_j + \lambda_2 N_j E_j] = \\ = \ln \left( \frac{K_i - N_i}{N_i} \right) + \lambda_1 + \lambda_2 E_i = 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Zde  $\lambda_1$  a  $\lambda_2$  jsou Lagrangeovy koeficienty, odpovídající vazbovým podmínkám (2). Pro rovnovážné počty  $N_i$  částic odsud dostaneme

$$N_i = \frac{K_i}{A e^{\beta E_i} + 1}. \quad (15)$$

Konstanty  $A \equiv e^{-\lambda_1}$  a  $\beta \equiv -\lambda_2$  je nutné dodatečně určit z vazbových podmínek. Opět platí, že na odкрытие jejich fyzikálního významu již pouhé matematické úpravy nestačí, je nutné porovnat důsledky tohoto rozdělení se známými termodynamickými zákony [5]. Obdrželi bychom

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad A = e^{-\mu/kT}. \quad (16)$$

Stejně jako pro případ M-B rozdělení značí i zde  $T$  termodynamickou teplotu a  $k$  Boltzmannovu konstantu. Nově zavedená veličina  $\mu$  představuje chemický potenciál.

Průměrný počet částic  $n_i = N_i / K_i$ , připadajících na jeden kvantový stav o energii  $E_i$ , je

$$n_i = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{kT}} + 1}. \quad (17)$$

Dospěli jsme k F-D rozdělení, kterým se např. řídí rozdělení elektronů v kovech do jednotlivých kvantových stavů. Reálné číslo  $n_i$  vždy leží někde mezi nulou a jedničkou. V každém okamžiku je daný stav buď neobsazen,  $n_i = 0$ , nebo obsazen,  $n_i = 1$ , přičemž v průběhu doby se toto obsazovací číslo v důsledku fluktuací neustále mění. Předchozí vztah vyjadřuje jeho průměrnou hodnotu.

### 2.3.3 Boseovo-Einsteinovo rozdělení

Úvahy jsou obdobné jako u Fermiova-Diracova rozdělení. Počet způsobů, kterými lze  $N_i$  bosonů rozmístit do buňky, která má  $K_i$  kvantových stavů, je tentokrát dán kombinačním číslem (2.2-3):

$$\Omega_i = \binom{N_i + K_i - 1}{K_i - 1}. \quad (18)$$

Celkový počet mikrostavů, realizujících makrostav  $(N_1, N_2, N_3, \dots)$ , je tudíž

$$\Omega(N_1, N_2, N_3, \dots) = \prod_i \Omega_i = \prod_i \frac{(N_i + K_i - 1)!}{N_i! (K_i - 1)!}. \quad (19)$$

Tomu odpovídá funkce  $H$ :

$$H(N_1, N_2, N_3, \dots) = \sum_i [(N_i + K_i - 1) \ln(N_i + K_i - 1) - N_i \ln N_i - (K_i - 1) \ln(K_i - 1)] \quad (20)$$

Rovnovážný stav odpovídá maximu této funkce s uvážením vazbových podmínek (2):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial N_i} \sum_j [(N_j + K_j - 1) \ln(N_j + K_j - 1) - N_j \ln N_j + \lambda_1 N_j + \lambda_2 N_j E_j] = \\ = \ln \left( \frac{N_i + K_i - 1}{N_i} \right) + \lambda_1 + \lambda_2 E_i = 0. \end{aligned} \quad (21)$$

$\lambda_1$  a  $\lambda_2$  jsou Lagrangeovy koeficienty, příslušné vazbovým podmínkám (2). Pro rovnovážné počty  $N_i$  částic odsud dostáváme

$$N_i = \frac{K_i - 1}{Ae^{\beta E_i} - 1} \approx \frac{K_i}{Ae^{\beta E_i} - 1}. \quad (22)$$

V posledním výrazu jsme zanedbali jedničku vůči  $K_i$ , neboť dle předpokladu  $K_i \gg 1$ . Konstanty  $A \equiv e^{-\lambda_1}$  a  $\beta \equiv -\lambda_2$  opět souvisí s teplotou  $T$  a chemickým potenciálem  $\mu$  vztahy (16).

Uřídíme ještě průměrný počet částic  $n_i = N_i / K_i$ , které připadají na jeden kvantový stav o energii  $E_i$ ,

$$n_i = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} - 1}. \quad (23)$$

Obdrželi jsme B-E rozdělení. Čísla  $n_i$  nejsou nyní shora omezena. Aby předchozí výraz měl smysl, musí chemický potenciál splňovat nerovnost  $\mu < E_i$  pro všechny hladiny energie  $E_i$ .

#### 2.3.4 Shrnutí

F-D a B-E rozdělení částic do jednotlivých kvantových stavů lze shrnout do jediného výrazu

$$n_i = \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}} + \sigma}, \quad (24)$$

kde parametr  $\sigma$  nabývá hodnoty +1 pro fermiony a -1 pro bosony. Pokud je navíc splněna nerovnost

$$\frac{E_i - \mu}{k_B T} \gg 1 \quad (25)$$

pro všechny energie  $E_i$ , lze ve jmenovateli výrazu (24) zanedbat člen  $\sigma = \pm 1$  oproti exponenciále. Obě kvantová rozdělení pak přejdou do společného rozdělení

$$n_i \approx \frac{1}{e^{\frac{E_i - \mu}{k_B T}}} \sim e^{-E_i / k_B T}, \quad (26)$$

což je ve skutečnosti M-B rozdělení (6). Podrobná fyzikální analýza by ukázala, že nerovnost (25) je splněna, pokud je celkový počet částic mnohem menší než počet dostupných kvantových stavů. Je přirozené, že rozdíly mezi statistikami F-D a B-E by se mohly výrazněji projevit jen tehdy, pokud by ve statisticky významném počtu případů na jeden kvantový stav připadaly dvě a více částic. Existence více částic v jednom kvantovém stavu je u bosonů přípustná, u fermionů nikoli. Převyšuje-li však počet kvantových stavů výrazně počet částic, může k těmto „kolizím“

docházet jen velmi zřídka, většinou budou stavy neobsazeny nebo obsazeny jedinou částicí. Rozdíly mezi oběma statistikami se tak setřou.

Obecná formule (24) tak zahrnuje všechny tři statistiky. Pro  $\sigma = +1$  dává F-D rozdělení, pro  $\sigma = -1$  dává B-E rozdělení a pro  $\sigma = 0$  dává M-B rozdělení jako společnou limitu předchozích dvou rozdělení.

### 3 Princip maxima entropie

#### 3.1 Termodynamické zavedení pojmu entropie

Funkce  $H$ , zavedená v předchozích oddílech, má úzký vztah k významné termodynamické veličině – entropii. Dříve než tuto souvislost objasníme, podíváme se na pojem entropie z čistě termodynamického hlediska. Tento pojem je úzce spojen s druhým zákonem termodynamiky, který má několik jen zdánlivě nesouvisejících formulací [7]. Zde si připomeneme alespoň dvě nejznámější:

*Teplu nemůže při styku dvou těles různých teplot samovolně přecházet z tělesa chladnějšího na těleso teplejší (Clausius 1854).*

*Nelze sestrojít periodicky pracující tepelný stroj, který by trvale konal práci pouze tím, že by ochlazoval jedno těleso, a k žádné další změně v okolí by nedocházelo (Thomson 1851).*

V těchto formulacích sice pojem entropie explicitně nevystupuje, existují však i formulace druhého zákona, které k pojmu entropie vedou přímo (R. Clausius, 1865). Abychom se vyhnuli některým matematickým partiím teorie diferenciálních forem, které jsou k pochopení těchto formulací nezbytné [8], uvedeme si zjednodušeně pouze některé skutečnosti.

Systém, který při vratném ději převezme od okolního prostředí malé množství tepla  $\delta Q$ , zvětší podle další formulace 2. zákona termodynamiky svou entropii  $S$  o hodnotu

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (1)$$

kde  $T$  je termodynamická teplota. Významný je v tomto zápisu rozdíl mezi diferenciály  $dS$  a  $\delta Q$ , který jsme reflektovali rozdílným značením  $d$  a  $\delta$ .  $dS$  je úplný diferenciál nějaké stavové funkce  $S$ , kdežto  $\delta Q$  je diferenciálem neúplným, čímž se rozumí diferenciální forma, která není přírůstkem (resp. jeho lineární aproximací) žádné stavové funkce  $Q$ . Přesně vzato 2. termodynamický zákon v jedné ze svých formulací říká, že teplo  $\delta Q$  každého termodynamického systému je integrabilní diferenciální formou. Integrabilní diferenciální forma po vynásobení vhodnou funkcí – tzv. integračním faktorem – přejde do úplného diferenciálu nějaké stavové funkce. Z diferenciální formy  $\delta Q$  nějakého termodynamického systému vyplývá tak funkční závislost jeho entropie  $S$  a dokonce i termodynamická teplota  $T$  jakožto převrácená hodnota integračního faktoru.

Pro nevratné děje přejde předchozí vztah do nerovnosti

$$dS > \frac{\delta Q}{T}. \quad (2)$$

Důsledkem této nerovnosti je termodynamická nevratnost. Skutečně, pro časově obrácený děj (film, puštěný pozpátku) by změna entropie a tok tepla měly opačné znaménko,  $dS' = -dS$ ,  $\delta Q' = -\delta Q$ , a tedy

$$dS' < \frac{\delta Q'}{T}, \quad (3)$$



v rozporu s 2. zákonem termodynamiky (2).

Vnitřní nevratné procesy (vyrovnávání teplot a tlaků, chemické reakce, ...) v izolovaném systému, tj. v systému, do nějž není zvnějška nijak zasahováno, probíhají bez přísunu či odvodu tepla, tj. pro  $\delta Q = 0$ . V důsledku nerovnosti (2) mohou tyto procesy probíhat pouze ve směru, ve kterém celková entropie roste,

$$dS > 0. \quad (4)$$

Po dosažení maxima entropie vnitřní procesy ustanou a systém se dostane do termodynamické rovnováhy.

### **Příklad 1** (Tepelná výměna a růst entropie)

Izolovaný termodynamický systém sestává ze dvou těles o různých teplotách  $T_1$  a  $T_2$ , které jsou v tepelném kontaktu. Dokažte, že podle 2. zákona termodynamiky ve formulaci (4) bude teplo samovolně přecházet z tělesa teplejšího na těleso chladnější.

### **Řešení**

Výměna tepla musí probíhat tak, aby celková entropie spojené soustavy rostla. Předpokládejme, že  $T_1 > T_2$ , tj. první těleso má vyšší teplotu než druhé. Necht' malé množství tepla  $\delta Q$  přejde z prvního tělesa na druhé. (Je-li velikost tepla v absolutní hodnotě dostatečně malá, nemusíme v průběhu jeho přenosu počítat se změnou teplot obou těles.) Jinak řečeno druhé těleso získá teplo  $\delta Q_2 = \delta Q$  a první těleso totéž teplo ztratí, tedy „přijme“ teplo  $\delta Q_1 = -\delta Q$ . Tomu odpovídá celková změna entropie systému

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \delta Q. \quad (5)$$

V důsledku nerovnosti  $T_1 > T_2$  je výraz v závorce kladný. Aby celková entropie rostla, musí současně být kladné i přenesené teplo,  $\delta Q > 0$ , což znamená, že tok tepla skutečně směřuje od tělesa teplejšího ke chladnějšímu. Při obráceném toku tepla ( $\delta Q < 0$ ) by entropie v rozporu s 2. termodynamickým zákonem klesala.

Po určité době entropie dosáhne maxima a výměna tepla ustane, systém se dostane do stavu termodynamické rovnováhy. Současně dojde i k vyrovnání teplot – v opačném případě by entropie při pokračujícím toku tepla z tělesa teplejšího na chladnější mohla nadále růst v rozporu s předpokladem, že již dosáhla svého maxima. ■

## **3.2 Statistická interpretace entropie izolovaného systému**

V předchozím oddíle jsme se seznámili s tím, že v izolovaném systému probíhají děje tak, aby entropie rostla. Z druhé strany, z hlediska statistického, očekáváme, že tyto děje probíhají od stavů méně pravděpodobných ke stavům více pravděpodobným. Že existuje souvislost mezi entropií a pravděpodobností si poprvé uvědomil L. Boltzmann roku 1887. Pro izolované systémy navrhl vztah  $S \sim \ln \Omega$ , kde  $\Omega$  je počet mikrostavů, které danému makrostavu odpovídají. Tato veličina je nám již důvěrně známá z předchozí kapitoly. Konstanta úměrnosti

závisí na volbě jednotky pro teplotu. Měříme-li teplotu v kelvinech, je onou konstantou úměrnosti Boltzmannova konstanta. Tedy

$$S = k_B \ln \Omega, \quad k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}. \quad (1)$$

Na rozdíl od prvního zákona termodynamiky (zákon zachování energie), který je absolutně platný, získává v tomto pojetí druhý zákon termodynamiky statistický charakter. Např. teplo může samovolně přejít z tělesa studenějšího na teplejší, pouze bude tento proces mnohem méně pravděpodobný než proces k němu opačný.

Během času prochází izolovaný termodynamický systém o dané energii náhodně různými mikrostavy, které této energii odpovídají. Podle apriorního předpokladu (ergodické hypotézy) jsou všechny tyto stavy stejně pravděpodobné. Nejdéle tedy setrvává v tom makrostavu (termodynamickém stavu), který se na mikroskopické úrovni realizuje nejvíce způsoby. Tento makrostav definujeme jako rovnovážný. Ostatní makrostavy, které jsou realizovány menším počtem mikrostavů, se vyskytují méně často, jsou méně pravděpodobné, striktně zakázané ale nejsou. Pravděpodobnosti jejich výskytu velice rychle klesají s velikostí odchylky od rovnovážného stavu. Tyto náhodné odchylky od rovnovážného stavu představují fluktuace.

Připomeňme si, že molekuly plynu v nádobě se zcela náhodně rozmístí v její levé a pravé polovině, přičemž nejpravděpodobnější je jejich rozdělení půl na půl. Častá jsou i rozdělení, která jsou tomuto rovnovážnému rozdělení blízka, ale větší odchylky od rovnovážného stavu jsou velice málo pravděpodobné. Tak pravděpodobnost, že všech  $N$  molekul se náhodně shromáždí v levé polovině nádoby, je  $1/2^N$ . Jev sice není vyloučen, ale již pro  $N \sim 10^{20}$  molekul (toto množství odpovídá vcelku malé hmotnosti několika setin gramu) je tato pravděpodobnost tak nepředstavitelně malá, že ani doba existence našeho vesmíru by nestačila k tomu, abychom se této vzácné události dočkali.

Na závěr tohoto úvodu si odvodíme rozdělení pravděpodobnosti pro jednotlivé mikrostavy. V izolovaném systému se nutně zachovává  $E$ . Stavy  $i$ , které mají energii  $E_i = E$ , jsou podle předpokladu stejně pravděpodobné. Počet těchto stavů značíme  $\Omega$ . Stavy  $j$  o jiné energii  $E_j \neq E$  jsou nedostupné. Odtud

$$\begin{aligned} P_i &= \frac{1}{\Omega}, & E_i &= E, \\ P_j &= 0, & E_j &\neq E. \end{aligned} \quad (2)$$

Toto triviální rozdělení pravděpodobnosti mikrostavů pro izolované systémy se ve statistické fyzice nazývá mikrokanonické.

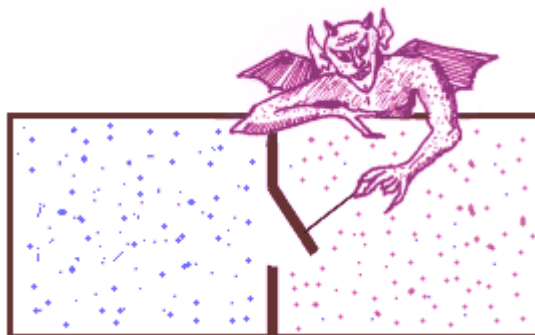
Entropie je pokládána za míru neuspořádanosti v systému. Rovnovážný stav, tedy stav s maximální entropií, se zároveň ztotožňuje se stavem maximálně neuspořádaným. Ostatně je dobře známo i z běžného života, že pořádek se realizuje podstatně méně způsoby než nepořádek. Máme-li studijní pomůcky na stole rozmístěny dle Bronštejnovy metody (film „Jak básníci přicházejí o iluze“, 1984) a přemístíme-li poznámkový blok ze sektoru B5 do sektoru A3, uspořádání na stole (makrostav) se výrazně změní. Budou-li pomůcky na stole rozmístěny zcela chaoticky (rovnovážný stav), nebude mít přemístění bloku z jednoho místa na druhé na stav uspořádání žádný vliv.

V souvislosti s principem maxima entropie jsou spojeny dva populární paradoxy.

Roku 1867 předložil J.C. Maxwell myšlenkový pokus, který zdánlivě dokazoval, že inteligence či nějaký důvtipný mechanismus může působit proti 2. zákonu termodynamiky. Uvažoval plyn v nádobě, která je přepážkou rozdělena na dvě poloviny. V každé polovině nádoby se nacházejí molekuly o různých rychlostech. Jak ještě uvidíme v oddíle 4.3, toto rozdělení molekul podle rychlostí je v úzkém vztahu k teplotě plynu. Plyn má na začátku po obou stranách přepážky stejnou teplotu.

V přepážce je malý otvor, opatřený dvířky. Tato dvířka ovládá inteligentní bytost – Maxwellův démon. Pokud se z levé poloviny nádoby blíží ke dvířkům molekula plynu o velké rychlosti, otevře démon dvířka a molekulu propustí do pravé poloviny. Pomalým molekulám dvířka neotevře. Naopak pro molekuly z levé poloviny nádoby postupuje opačně: Pomalé propustí do pravé části, rychlým ponechá dvířka zavřená.

Po určité době se v levé části nahromadí pomalé molekuly, kdežto v pravé části se shromáždí molekuly rychlé, viz obrázek. Dojde tak k rozdělení teplot původně rovnovážného systému, k jeho většímu uspořádání a ke snížení jeho entropie. Ostatně podobný proces třídění, doprovázený zdánlivým snižováním entropie, známe dobře z pohádky o Popelce. Tam ovšem tuto činnost vykonávají holuby.



Převzato z: <http://uterky.fjfidecin.cz/prednasky/stroje-na-ziskavani-energie-z-niceho>

Řešení není vůbec jednoduché. Až v roce 1929 se objevil článek Leó Szilárda s názvem „Snížení entropie v termodynamickém systému vlivem inteligentní bytosti“. Podstata řešení, stručně řečeno, spočívá v tom, že ani informace „nejsou zadarmo“. Jejich získání a zpracování vede k tomu, že celková entropie soustavy „plyn + démon + zařízení k měření rychlosti molekul“ nutně vzroste. Představme si např., že si démon na molekuly svítí klasickou žárovkou. Fotony z horkého vlákna žárovky jsou po odrazu od molekul plynu zachyceny na studenější sítnici démonova oka. Dochází tím k přechodu tepla od tělesa teplejšího k chladnějšímu, a tento děj, jak víme z oddílu 3.1, je doprovázen růstem entropie.

Problém nevyřeší ani přechod od již zakázaných žárovek k úspornějším zdrojům světla, např. k LED diodám. Použití příliš „studeného“ světla totiž démonu neumožní rozlišit tyto fotony od fotonů tepelného záření, které představuje přirozené elektromagnetické pozadí plynu v nádobě. Démon nic nevidí.

Podrobněji se s problémem Maxwellova démona lze seznámit např. v populární publikaci [9], str. 91-121. Mnoho zdrojů k tomuto tématu je na internetu, za všechny uvedme alespoň článek [10].

Jiný zdánlivý paradox je spojený s existencí života. Organismy totiž představují vysoce organizované systémy s nízkou entropií a jejich vývoj tak jde zdánlivě proti 2. zákonu termodynamiky.

V roce 1944 publikoval k tomuto tématu E. Schrödinger vlivný esej „Co je život“ [11], ve kterém se objevila koncepce negativní entropie, později nazvaná negentropií. Podstata řešení je v tom, že živé organismy netvoří izolovaný systém, jsou v kontaktu s okolním prostředím, a svou entropii tak snižují na jeho úkor. Celková entropie organismů a jejich prostředí opět roste. Pokusme se to zjednodušeně vyjádřit takto: Význam potravy nespočívá jen v tom, co jejím prostřednictvím získáváme (energií), ale také v tom, čeho se jejím prostřednictvím zbavujeme (entropie).

Z mnoha zdrojů, dostupných na internetu, uvádíme k tomuto tématu filozofické pojednání [12].

### 3.3 Entropie systému v tepelném kontaktu s termostatem

Uvažujme makroskopický systém z mnoha částic, který se nachází v tepelném kontaktu s prostředím – termostatem – o teplotě  $T$ . Mezi systémem a termostatem neustále probíhá náhodná výměna energie. Předpokládáme přitom, že termostat je natolik velký, aby výměna tepla se systémem prakticky neovlivnila jeho termodynamický stav. Jelikož energie systému není konstantní, nebudou již všechny jeho dostupné mikrostavy stejně pravděpodobné.

Předpokládejme ještě, že kvantové stavy (mikrostavy) našeho systému jsou diskrétní a můžeme je tedy popsat souborem kvantových čísel (multiindexem – souborem indexů)  $i$ . Jde pouze o technickou stránku, rozdělení spojitě se měnících stavů by se matematicky popisovalo obtížněji. Naším úkolem je najít pravděpodobnost, že se systém nachází v  $i$ -tém kvantovém stavu. Předpokládejme ještě, že tato pravděpodobnost je funkcí pouze energie  $E_i$  tohoto stavu,  $P_i = P(E_i)$ . (S tímto fundamentálním předpokladem – axiomem – jsme se setkali již v předchozí kapitole. Dva různé kvantové stavy o stejné energii budou stejně pravděpodobné.)

Abychom tuto funkční závislost pravděpodobnosti na energii pravděpodobnosti našli, představme si složený termodynamický systém  $AB$ , složený ze dvou podsystémů  $A$  a  $B$ . Oba podsystémy jsou v tepelném kontaktu s tímž termostatem, a – abychom vyloučili jejich statistickou závislost – necht' jsou od sebe fyzicky odděleny. Je-li podsystém  $A$  v kvantovém stavu  $i$  o energii  $E_i^A$  a podsystém  $B$  v kvantovém stavu  $j$  o energii  $E_j^B$ , je složený systém  $AB$  v kvantovém stavu  $ij$  o energii  $E_{ij}^{AB} = E_i^A + E_j^B$ . Vzhledem ke statistické nezávislosti obou podsystémů platí pro jejich pravděpodobnosti

$$P^{AB}(E_i^A + E_j^B) = P^A(E_i^A)P^B(E_j^B). \quad (1)$$

Hledáme tedy funkce, vyhovující funkcionální rovnici

$$P^{AB}(x + y) = P^A(x)P^B(y), \quad (2)$$

v níž jsme kvůli lepší přehlednosti proměnné energie přeznačili na  $x$  a  $y$ . Intuitivně je z této identity zřejmé, že pravděpodobnosti mohou na svých proměnných záviset pouze exponenciálně. Abychom tuto domněnku matematicky odvodili, zderivujme obě strany identity postupně podle proměnných  $x$  a  $y$ :

$$\begin{aligned} (P^{AB})'(x+y) \times \frac{\partial(x+y)}{\partial x} &= (P^A)'(x) P^B(y) \\ (P^{AB})'(x+y) \times \frac{\partial(x+y)}{\partial y} &= P^A(x) (P^B)'(y). \end{aligned} \quad (3)$$

Čárkou zde označujeme derivaci funkce jedné proměnné. Levé strany těchto identit jsou si rovny, rovny si proto budou i jejich pravé strany:

$$(P^A)'(x) P^B(y) = P^A(x) (P^B)'(y). \quad (4)$$

Po vydělení obou stran součinem  $P^A(x) P^B(y)$  obdržíme

$$\frac{(P^A)'(x)}{P^A(x)} = \frac{(P^B)'(y)}{P^B(y)}. \quad (5)$$

Levá strana nezávisí na proměnné  $y$ , pravá naopak nezávisí na proměnné  $x$ . Oba podíly jsou tak rovny nějaké společné konstantě, kterou označíme  $-\beta$ :

$$\frac{(P^A)'(x)}{P^A(x)} = \frac{(P^B)'(y)}{P^B(y)} = -\beta. \quad (6)$$

Řešením těchto rovnic jsou exponenciální funkce

$$P^A(x) = C^A e^{-\beta x}, \quad P^B(y) = C^B e^{-\beta y}, \quad (7)$$

kde  $C^A$ , resp.  $C^B$  jsou integrační konstanty.

V dalším se zaměříme pouze na jeden systém, např.  $A$ . Vrátime se k původnímu značení energie, rozlišovací index  $A$  u všech veličin vynecháme a konstantu úměrnosti  $C$  přeznačíme na  $1/Z$ . Pravděpodobnost, že se systém nachází v  $i$ -tém kvantovém stavu o energii  $E_i$ , bude v tomto značení

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}. \quad (8)$$

Dospěli jsme ke známému M-B rozdělení (2.3-6), resp. (2.3-10), avšak s jedním podstatným rozdílem: Index  $i$  a pravděpodobnosti  $P_i$  se v úvahách oddílu (2.3-1) vztahovaly ke kvantovému stavu jedné (rozlišitelné) částice, kdežto nyní se vztahují k termodynamickému systému, který je v tepelném kontaktu s termostatem, s nímž si může vyměňovat energii. Termodynamické systémy jsou ze své podstaty rozlišitelné a rozdělení (8), na rozdíl stejného rozdělení pro jednu částici, platí bez ohledu na charakter částic, které systém tvoří. Rozdělení (8) nazýváme kanonické nebo Boltzmannovo.

Parametry  $Z$  a  $\beta$  tohoto rozdělení se stanovují stejně jako v oddíle 2.3.1. První parametr, nazývaný partiční funkce nebo partiční suma, je určen z podmínky pro součet pravděpodobností:

$$\sum_i P_i = 1 \Rightarrow Z = \sum_i e^{-\beta E_i}. \quad (9)$$

Z vyjádření této konstanty je zřejmé, proč jsme od původní konstanty  $C$  přešli k převrácené hodnotě  $Z = 1/C$ . Také je zřejmé, proč jsme společnou konstantu v rovnicích (6) volili se znaménkem mínus. Při této volbě znaménka musí být parametr  $\beta$  kladný, aby nekonečná řada pro partiční funkci konvergovala.

I zde platí, že k určení konstanty  $\beta$  je nutná konfrontace rozdělovací funkce (8) s nějakými z ní vyplývajícími fyzikálními důsledky. A opět z této konfrontace s termodynamickými zákony vyplyne, že [5]

$$\beta = \frac{1}{k_B T}, \quad (10)$$

kde  $k_B$  je Boltzmannova konstanta.

Souvislost parametru  $\beta$  s teplotou částečně vyplývá z vyjádření pravděpodobností (7) pro dva různé a na sobě nezávislé systémy  $A$  a  $B$ , které ale přitom mají parametr  $\beta$  společný. Nyní již víme, že jde o odraz toho, že jsou oba v tepelném kontaktu s tepelnou lázní (termostatem) o téže teplotě  $T$ .

### 3.4 Souvislost partiční funkce s termodynamickými veličinami

Ukazuje se, že partiční funkce představuje jakýsi most mezi statistickou fyzikou a termodynamikou. Ilustrujme si tuto skutečnost na několika příkladech.

#### **Příklad 1** (Souvislost partiční funkce s vnitřní energií)

Vyjáďte z partiční funkce  $Z$  a z jejích derivací podle parametru  $\beta$  vnitřní energii  $U$  termodynamického systému, který se nachází v tepelném kontaktu s okolím o teplotě  $T$ .

#### **Řešení**

Systém v tepelném kontaktu prochází vlivem fluktuací různými mikrostavy s pravděpodobnostmi danými vzorcem (3.3-8), s parametry  $Z$  a  $\beta$  tohoto rozdělení definovanými ve vztazích (3.3-9) a (3.3-10). Je přirozené ztotožnit vnitřní energii systému se statistickou střední hodnotou jeho energie:

$$U = \langle E \rangle = \sum_i E_i P_i = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{Z}. \quad (1)$$

Abychom tento vztah upravili, zderivujeme  $Z$  podle parametru  $\beta$ :

$$\frac{dZ}{d\beta} = \frac{d}{d\beta} \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_i (-E_i) e^{-\beta E_i}. \quad (2)$$

Po dosazení do vztahu (1) dostaneme

$$U = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = -\frac{d(\ln Z)}{d\beta}. \quad (3)$$

Tento vztah tvoří pomyslný most mezi statistickou fyzikou, zastoupenou partiční funkcí  $Z$ , a termodynamikou, zde zastoupenou vnitřní energií  $U$  termodynamického systému. ■

Poznamenejme, že v předchozích derivacích jsme předpokládali, že energie  $E_i$  jednotlivých kvantových stavů jsou konstantní. Přitom energetické spektrum závisí na vnitřních i vnějších silových polích. Vnitřní interakce jsou pro každý termodynamický systém pevně dány povahou částic, které jej tvoří. K vnějším silovým polím patří např. pole gravitační či elektrické, a také objem. Nemají-li se hladiny energie měnit, musí tato vnější pole – včetně objemu – zůstat konstantní. Pro jednoduchost budeme proto vždy předpokládat, že vnější parametry systému se nemění a termodynamické veličiny jsou tak funkcí pouze teploty  $T$ , resp. parametru  $\beta$ .

Před řešením dalších úloh si odvodíme obecný vztah mezi derivacemi libovolné termodynamické veličiny  $F$  podle proměnných  $\beta$  a  $T$ :

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dT} &= \frac{dF(\beta(T))}{dT} = \frac{dF}{d\beta} \frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{kT^2} \frac{dF}{d\beta} = -k\beta^2 \frac{dF}{d\beta}, \\ \frac{dF}{d\beta} &= -kT^2 \frac{dF}{dT}. \end{aligned} \quad (4)$$

V předchozím vztahu jsme jediným symbolem  $F$  značili funkci proměnné  $\beta$  i funkci proměnné  $T$ . Tento úzus je ve fyzice běžný. Pevně daným symbolem se značí určitá veličina, např. energie, která ale může být funkcí různých proměnných, např. času nebo polohy. S jakými proměnnými v dané chvíli pracujeme, je zřejmé z kontextu. Rigorózní zavádění různých symbolů pro různé funkce by značně znepráhlednilo zápisy matematických výrazů.

### **Příklad 2** (Souvislost partiční funkce s fluktuacemi vnitřní energie)

a) Z partiční funkce  $Z$  odvoďte směrodatnou odchylku fluktuací energie termodynamického systému kolem její střední hodnoty. Systém se nachází v tepelném kontaktu s okolím o teplotě  $T$ .

b) Z tzv. ekvipartičního teoremu vyplývá, že ideální plyn tvořený  $N$  atomy a o teplotě  $T$  má vnitřní energii

$$U = N \frac{3}{2} kT \quad (5)$$

(viz též Příklad 5 z oddílu 4.3). Určete pro tento speciální případ velikost fluktuací energie a jejich relativní hodnotu. Jak velké fluktuace energie vykazuje systém o látkovém množství 1 mol?

## Řešení

a) Rozptyl (variance) energie je  $\sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$ . Střední hodnotu energie jsme určili v předchozím příkladu, zbývá spočítat střední hodnotu jejího kvadrátu. Výpočet bude analogický výpočtu střední hodnoty energie:

$$\langle E^2 \rangle = \sum_i E_i^2 P_i = \frac{1}{Z} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z} \frac{d^2}{d\beta^2} \sum_i e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d\beta^2}. \quad (6)$$

Odtud

$$\sigma_E^2 = \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{d\beta^2} - \left( -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} \right)^2 = \frac{d}{d\beta} \left( \frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} \right). \quad (7)$$

Avšak, jak vyplývá z již odvozeného vztahu (3), je výraz v poslední závorce roven záporně vzaté vnitřní energii  $U$ . Parametr  $\beta$  nahradíme ještě teplotou  $T$  (viz (4)):

$$\sigma_E^2 = -\frac{dU}{d\beta} = kT^2 \frac{dU}{dT}. \quad (8)$$

Je otázkou, zda by tento elegantní termodynamický vztah pro fluktuace energie mohl být odvozen jen v rámci termodynamiky, bez asistence statistické fyziky. Pravděpodobně nikoli.

b) Pro atomární plyn dosadíme za vnitřní energii do předchozího vyjádření vzorec (5). Obdržíme

$$\sigma_E = kT \sqrt{\frac{3N}{2}}, \quad \delta = \frac{\sigma_E}{\langle E \rangle} = \sqrt{\frac{2}{3N}}. \quad (9)$$

Pro 1 mol ( $N = 6 \times 10^{23}$  částic) dostaneme neměřitelnou hodnotu  $\sigma_E \approx 10^{-12} \langle E \rangle$ . Naopak pro malý počet částic, např.  $N \sim 10$ , mohou fluktuace energie dosáhnout stejného řádu jako je její střední hodnota. Ta pak nemůže zastupovat okamžitou energii systému. To je důvod, proč termodynamické systémy musí být makroskopické, tj. proč musí obsahovat dostatečně velký počet částic. Jedině tehdy mohou být fluktuace veličin kolem jejich středních hodnot zanedbány.

■

V předchozích dvou úlohách jsme pomocí statistické fyziky charakterizovali termodynamickou energii. Je možný i opačný postup, ve kterém termodynamickým veličinám dáme naopak statistickou interpretaci. Jednou z takových důležitých veličin je entropie. Za předpokladu, že vnější silová pole – včetně silového pole vymezujícího objem systému – zůstávají konstantní a systém tedy nekoná práci,  $\delta W = 0$ , lze tuto veličinu jakožto funkci teploty určit z kombinace 1. a 2. termodynamického zákona [8]:



$$\begin{aligned}
T dS &= \delta Q, \\
\delta Q &= dU + \delta W, \\
\delta W &= 0 \quad \Rightarrow \quad T dS = dU.
\end{aligned}
\tag{10}$$

Po vydělení posledního vztahu mezi diferenciály  $dS$  a  $dU$  diferenciálem teploty  $dT$  obdržíme diferenciální rovnici pro entropii  $S(T)$ :

$$\frac{dS}{dT} = \frac{1}{T} \frac{dU}{dT}.
\tag{11}$$

### Příklad 3 (Souvislost partiční funkce s entropií)

Z termodynamického vztahu (11) vyjádřete entropii pomocí partiční funkce  $Z$ .

#### Řešení

Od derivací přes proměnnou  $T$  ve vztahu (11) přejdeme s využitím (4) k derivacím přes proměnnou  $\beta$ , se kterou se nám bude lépe pracovat. Vnitřní energii  $U$  vyjádříme ještě ze vztahu (3):

$$-k\beta^2 \frac{dS}{d\beta} = k\beta \left( -k\beta^2 \frac{dU}{d\beta} \right) = k^2 \beta^3 \frac{d^2 \ln Z}{d\beta^2}.
\tag{12}$$

Po úpravě dostaneme rovnici

$$\frac{dS}{d\beta} = -k\beta \frac{d^2 \ln Z}{d\beta^2} = -k \left[ \frac{d}{d\beta} \left( \beta \frac{d \ln Z}{d\beta} \right) - \frac{d \ln Z}{d\beta} \right] = -k \frac{d}{d\beta} \left[ \beta \frac{d \ln Z}{d\beta} - \ln Z \right],
\tag{13}$$

kterou již snadno integrujeme:

$$S = k \left( \ln Z - \beta \frac{d \ln Z}{d\beta} \right) + C.
\tag{14}$$

Libovolnou integrační konstantu  $C$  můžeme položit rovnou nule.

To, že se nám pomocí partiční funkce podařilo vyjádřit i entropii, jenom potvrzuje význam partiční funkce jakožto spojnice mezi statistickou fyzikou a termodynamikou. ■

### Příklad 4 (Vyjádření entropie jako funkce pravděpodobností $P_i$ )

Vyjádřete entropii pomocí pravděpodobností

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}
\tag{15}$$

kanonického rozdělení.

## Řešení

Vztah mezi entropií  $S$  termodynamického systému a pravděpodobnostmi  $P_i$ , že se systém bude nacházet v  $i$ -tém kvantovém stavu o energii  $E_i$ , patří ve statistické fyzice k těm klíčovým. Jeho odvození je poněkud trikové. Definujme si funkci

$$H(P_1, P_2, \dots) = -k \sum_i P_i \ln P_i, \quad (16)$$

do které dosadíme  $\ln P_i = -\ln Z - \beta E_i$  :

$$H = k \sum_i P_i \ln Z + k\beta \sum_i P_i E_i. \quad (17)$$

Součet všech pravděpodobností v první sumě je roven jedné. Ve druhé sumě poznáváme střední energii systému, kterou ztotožňujeme s termodynamickou energií (viz (1) a (3)). Nakonec dostáváme

$$H = k \ln Z + k\beta U = k \left( \ln Z - \beta \frac{d \ln Z}{d\beta} \right). \quad (18)$$

Avšak pravá strana tohoto výrazu je rovna entropii  $S$  z vyjádření (14):

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i. \quad (19)$$

Jak uvidíme v oddíle 3.7, tuto funkci nazval C. Shannon v jiné souvislosti informační entropií. Předchozí vztah byl sice odvozen pro případ kanonického rozdělení (15), tedy pro systém, který se nachází v tepelném kontaktu s termostatem, platí však i pro entropii izolovaného systému, řídicího se rozdělením mikrokanonickým. Skutečně, dosadíme-li za  $P_i$  mikrokanonické rozdělení (3.2-2), obdržíme

$$-k \sum_i P_i \ln P_i = -k \sum_{i=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k \ln \Omega, \quad (20)$$

což je entropie (3.2-1) izolovaného systému. (Pro nulové pravděpodobnosti je nutné položit  $0 \ln 0 = \lim (x \ln x) = 0$ , kde  $x \rightarrow 0$ .)

■

### 3.5 Princip maxima entropie a rozdělení pravděpodobností

Z podmínky maxima entropie (19), chápané nyní jako funkce proměnných  $P_i$ , je možné zpětně určovat pravděpodobnosti jednotlivých kvantových stavů – mikrostavů. Tímto se kruh úvah uzavírá – od nejpravděpodobnějšího rozdělení jsme dospěli k entropii rovnovážného stavu a nyní od pojmu entropie dospějeme k nejpravděpodobnějšímu rozdělení. Probereme dva nám již známé případy. První se týká systému, izolovaného od okolí, u něhož jsou dostupné ty kvantové stavy  $i$ , jejichž energie  $E_i$  je rovna pevně dané hodnotě  $E \equiv U$ . Druhý se týká systému,

nacházejícího se v tepelné rovnováze s termostatem o stálé teplotě. V důsledku tepelné výměny s termostatem mohou energie  $E_i$  systému fluktuovat kolem své střední hodnoty  $\langle E \rangle = U$ , pevně určené teplotou termostatu. Vnější parametry systému, jako je např. objem nebo gravitace, předpokládáme konstantní.

### Příklad 1 (Mikrokanonické rozdělení z podmínky maxima entropie)

Pro izolovaný systém je dostupných  $\Omega$  kvantových stavů,  $i = 1, 2, \dots, \Omega$ , majících tutěž energii  $E$ . Z podmínky maxima entropie (19) určete pravděpodobnosti  $P_i$  těchto stavů a hodnotu entropie.

### Řešení

Z matematického hlediska jde o určení maxima funkce

$$S(P_1, P_2, \dots, P_\Omega) = -k \sum_{i=1}^{\Omega} P_i \ln P_i, \quad (1)$$

na jejíž proměnné je kladena jediná vazba

$$\sum_{i=1}^{\Omega} P_i = 1. \quad (2)$$

(Jelikož všech  $\Omega$  kvantových stavů má podle předpokladu tutěž energii, je vazbová podmínka pro energii splněna triviálně.)

Maximum budeme hledat metodou Lagrangeova neurčitého součinitele. Vazebnou podmínku (2) vynásobíme činitelem  $\lambda k$  a přičteme ji k funkci  $S$ . Po této proceduře můžeme na proměnné hledět jako by byly nezávislé. Podmínky pro maximum

$$\frac{\partial}{\partial P_j} \left( -k \sum_{i=1}^{\Omega} P_i \ln P_i + \lambda k \sum_{i=1}^{\Omega} P_i \right) = 0, \quad j = 1, 2, \dots, \Omega \quad (3)$$

vedou k jednoduchým rovnicím

$$\ln P_j = \lambda - 1 \Rightarrow P_j = \text{konst.} \quad (4)$$

Hodnotu společné konstanty určuje normovací podmínka (2):

$$P_j = \frac{1}{\Omega}, \quad j = 1, 2, \dots, \Omega, \quad (5)$$

$$S = -k \sum_{i=1}^{\Omega} \frac{1}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k \ln \Omega.$$

■

### Příklad 2 (Kanonické rozdělení z podmínky maxima entropie)

Systém je v tepelném kontaktu s okolím o dané teplotě  $T$ . Stanovte pravděpodobnosti  $P_i$  jednotlivých kvantových stavů z podmínky maxima entropie (19).

## Řešení

Systém nyní může v průběhu fluktuací procházet kvantovými stavy o různých energiích, které, na rozdíl od předchozího příkladu, budou mít rozdílné pravděpodobnosti. Hledáme maximum funkce

$$S(P_1, P_2, \dots) = -k \sum_i P_i \ln P_i, \quad (6)$$

jejíž proměnné jsou podrobené vazbám

$$\begin{aligned} \sum_i P_i &= 1, \\ \sum_i E_i P_i &= U = \text{konst.} \end{aligned} \quad (7)$$

Druhá podmínka vyjadřuje, že ačkoli systém vlivem fluktuací svou energii mění, její střední hodnota je jednoznačně určena společnou teplotou termostatu a systému.

Lagrangeovy neurčité součinitele nyní od samého počátku zavedeme ve tvaru, který bude předjímat výsledné kanonické rozdělení. První vazbovou podmínku v (7) vynásobíme Lagrangeovým součinitelem  $\lambda_1 = k(1 - \ln Z)$ , druhou podmínku součinitelem  $\lambda_2 = -k\beta$ , a obě tyto funkce přičteme k funkci  $S$  v (6). Konstanty  $Z$  a  $\beta$  jsou zatím neurčené. Podmínky pro extrém jsou nyní

$$\frac{\partial}{\partial P_j} \left( -k \sum_i P_i \ln P_i + k(1 - \ln Z) \sum_i P_i - k\beta \sum_i E_i P_i \right) = 0, \quad (8)$$

odkud dostáváme nám již dobře známý výsledek

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}, \quad (9)$$

ovšem tentokrát odvozený z požadavku maxima funkce (6), podrobené vazbám (7).

Lagrangeovy konstanty  $Z$  a  $\beta$  jsou určeny vazbovými podmínkami a termodynamickými důsledky rozdělení (9):

$$Z \equiv \sum_i e^{-\beta E_i}, \quad \beta \equiv \frac{1}{kT}. \quad (10)$$

. ■

### 3.6 Statistický model dvouhladinového systému

Ve většině případů může systém nabývat nekonečně mnoha kvantových stavů, přičemž energetické spektrum není shora omezeno,  $E_i \rightarrow \infty$  pro  $i \rightarrow \infty$ . Aby suma pro partiční funkci  $Z$  v těchto případech konvergovala (tj. aby součet pravděpodobností mohl být normován k jednotce), musí parametr  $\beta$  (a tedy i teplota  $T$ ) nabývat pouze kladných hodnot. Zvykli jsme si brát za samozřejmé, že záporné termodynamické teploty neexistují, resp. nejsou dosažitelné. Ve skutečnosti existují „exotické“ kvantové soustavy, které mají jen konečný počet možných

kvantových stavů. Jelikož v těchto případech partiční funkce sestává jen z konečného počtu sčítanců, problémy s její konvergencí nejsou ani pro záporné hodnoty parametru  $\beta$ .

V následující úloze budeme vlastnosti těchto systémů podrobně studovat na nejjednodušším systému, sestávajícím pouze ze dvou kvantových stavů.

### Příklad 1 (Kanonické rozdělení dvouhladinového systému)

Nechť jsou pro kvantový systém dostupné pouze dva stavy  $i = 1, 2$  o energiích  $E_1$  a  $E_2$ , přičemž předpokládáme  $E_2 > E_1$ . Systém se nachází v tepelné rovnováze s okolím o teplotě  $T$ . Vlivem tepelných fluktuací může tak náhodně přecházet z jednoho stavu do druhého.

a) Určete střední energii systému a její směrodatnou odchylku.

b) Předchozí kvantový systém ztotožněte s jedním elektronem, jehož energie (např. v závislosti na orientaci spinu) může nabývat pouze dvou hodnot. Uvažujte složenou soustavu, sestávající z  $N$  takovýchto elektronů. Kolik elektronů se bude v průměru nacházet na jednotlivých energetických hladinách? Jaká bude termodynamická energie celé soustavy?

c) Výsledky z části b) znázorněte graficky v závislosti na teplotě nebo jiném vhodném parametru a interpretujte je.

### Řešení

a) Nejdříve si vypíšeme jednotlivé pravděpodobnosti

$$P_1 = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_1}, \quad P_2 = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_2}, \quad (1)$$

kde

$$Z \equiv e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} \quad \text{a} \quad \beta \equiv \frac{1}{kT}. \quad (2)$$

Střední hodnota (první obecný moment) energie je

$$\langle E \rangle = E_1 P_1 + E_2 P_2. \quad (3)$$

Střední hodnota kvadrátu (druhý obecný moment) energie je

$$\langle E^2 \rangle = E_1^2 P_1 + E_2^2 P_2. \quad (4)$$

Rozptyl (druhý centrální moment) energie je tedy

$$\sigma^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = E_1^2 P_1 + E_2^2 P_2 - (E_1 P_1 + E_2 P_2)^2. \quad (5)$$

S uvažováním identity  $P_1 + P_2 = 1$  poslední vztah zjednodušíme:

$$\sigma^2 = (E_2 - E_1)^2 P_1 P_2. \quad (6)$$

Těmito vztahy je otázka a) zodpovězena.

Dříve, než přistoupíme k řešení zbývajících dvou otázek, dáme předchozím vztahům poněkud kompaktnější formu přechodem od proměnných  $E_1$  a  $E_2$  k novým proměnným

$$E_0 \equiv \frac{E_1 + E_2}{2}, \quad \varepsilon \equiv \frac{E_2 - E_1}{2}. \quad (7)$$

Pak

$$E_1 = E_0 - \varepsilon, \quad E_2 = E_0 + \varepsilon \quad (8)$$

a

$$P_1 = \frac{e^{\beta\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}}, \quad P_2 = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}}. \quad (9)$$

Pro střední hodnotu a směrodatnou odchylku energie obdržíme v těchto nových proměnných po menších algebraických úpravách vztahy:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= E_0 - \varepsilon \tanh \beta\varepsilon, \\ \sigma &= \frac{\varepsilon}{\cosh(\beta\varepsilon)}. \end{aligned} \quad (10)$$

V zápisu jsme použili hyperbolické funkce

$$\cosh x = \frac{e^x + e^{-x}}{2}, \quad \tanh x = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}. \quad (11)$$

b) Střední počet elektronů v jednotlivých kvantových stavech je obecně určen vztahy  $N_i / N = P_i$ . Konkrétně pro náš dvouhladinový systém dostáváme

$$N_1 = \frac{Ne^{\beta\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}}, \quad N_2 = \frac{Ne^{-\beta\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}}. \quad (12)$$

Poměr počtu elektronů na druhé hladině k počtu elektronů na první hladině je

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-2\beta\varepsilon} = e^{-(E_2 - E_1)/kT}. \quad (13)$$

Poměr počtu elektronů, vyskytujících se na obou hladinách, je tedy určován teplotou systému. Tuto interpretaci můžeme obrátit a z poměru počtu elektronů na obou hladinách určit teplotu, která danému obsazení hladin formálně odpovídá:

$$T = \frac{E_2 - E_1}{k \ln(N_1 / N_2)}. \quad (14)$$

Termodynamickou energii složené soustavy ztotožníme s její střední energií

$$U = N \langle E \rangle = N(E_0 - \varepsilon \tanh \beta \varepsilon). \quad (15)$$

c) Je zřejmé, že předchozí vztahy pro dvouhladinový systém připouštějí hodnotu  $\beta$  nejen kladnou, ale i nulovou a dokonce zápornou. Jelikož nulové hodnotě parametru  $\beta$  odpovídá společná teplota  $T = \pm\infty$ , bude tento parametr pro zobrazení vhodnější než původní teplota. Přesněji, namísto teploty zvolíme v grafech za nezávisle proměnnou parametr

$$\alpha = \beta \varepsilon = (E_2 - E_1) / 2kT. \quad (16)$$

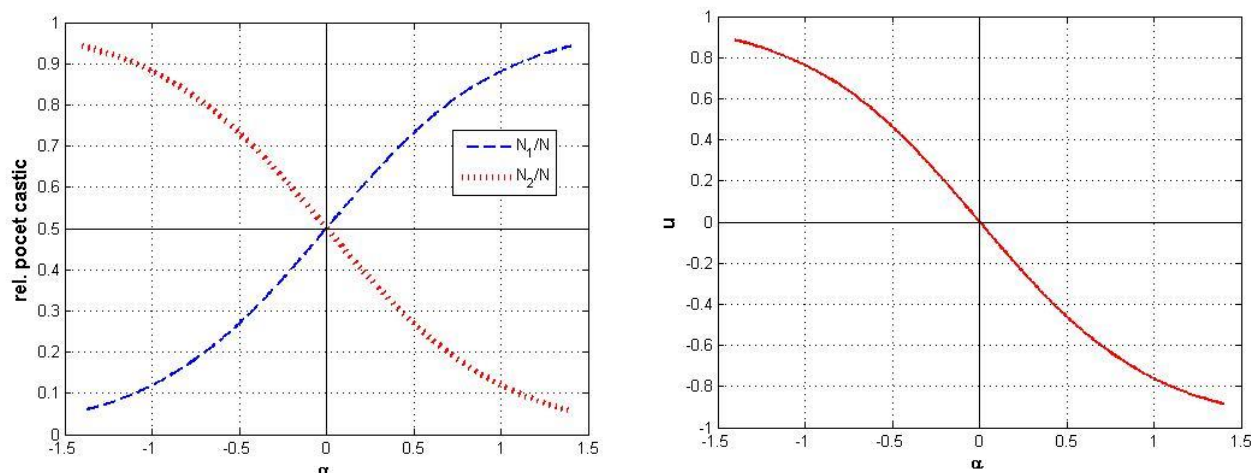
Přitom budeme mít na paměti, že teplotě odpovídá převrácená hodnota tohoto parametru,  $T \sim 1/\alpha$ .

Místo absolutního počtu částic budeme do grafů vynášet bezrozměrné pravděpodobnosti (relativní četnosti) obsazení hladin:

$$\frac{N_1}{N} = \frac{e^\alpha}{e^\alpha + e^{-\alpha}}, \quad \frac{N_2}{N} = \frac{e^{-\alpha}}{e^\alpha + e^{-\alpha}}. \quad (17)$$

Podobně místo termodynamické energie  $U$  vyneseme do grafu její „redukovanou“ hodnotu

$$u \equiv \frac{U/N - E_0}{\varepsilon} = -\tanh \alpha. \quad (18)$$



Z prvního obrázku je zřejmé, že pro kladné hodnoty  $\alpha$ , tedy pro kladné teploty, je počet částic na nižší energetické hladině (modrá křivka) vyšší než na hladině vyšší (červená křivka), přičemž s klesající hodnotou parametru  $\alpha$ , tedy s rostoucí teplotou  $T$ , se tento rozdíl v obsazení hladin rychle snižuje. To odpovídá běžným poměrům. Pro nulovou hodnotu  $\alpha$ , které odpovídá nekonečná teplota  $T = \pm\infty$ , se počet částic na obou hladinách vyrovná. Pro záporné hodnoty  $\alpha$ , odpovídající záporným termodynamickým teplotám, se obsazení hladin vymění, dochází k tzv. inverzní populaci [13].

Graf názorně podává statistickou interpretaci teploty jakožto parametru, který řídí rozdělení částic do jednotlivých energetických hladin.

Druhý graf ukazuje, jak se s teplotou mění termodynamická energie. Ta je klesající funkcí parametru  $\alpha$ . Přejdeme-li od tohoto parametru k teplotě, pak energie soustavy roste s teplotou,

kteřá kontinuálně přechází od kladných hodnot přes nekonečno do hodnot záporných! Záporné teploty se paradoxně jeví jako hodnoty, které se nenacházejí pod nulou, ale nad nekonečnem. ■

Inverzní obsazení hladin, kdy na vyšší hladině se nachází více částic (elektronů) než na hladině nižší, je podstatou činnosti laserů. Dosáhnout této inverze však není jednoduché, vyžaduje si to některé „triky“, systém má přirozenou tendenci preferovat kladné teploty. Není ovšem nutné mít z laserů kvůli „záporným“ teplotám obavy. Záporná hodnota se týká statistického popisu obsazení pouze dvou určitých kvantových hladin. Obsazení ostatních hladin odpovídá již teplotám kladným, kdy se na nižších hladinách vyskytuje více částic než na hladinách vyšších. O fyzikální podstatě laserů, vycházející z jevu tzv. indukované emise, jakož i o metodách dosahování inverzních populací, se lze dočíst v každé vysokoškolské učebnici optiky, např. [14], str. 295-303, a samozřejmě také na internetu [15].

S předchozími úvahami souvisí i Curieův zákon pro paramagnetika [16]. Paramagnetika jsou látky, jejichž magnetizace  $M$  (hustota magnetického dipólového momentu) je úměrná magnetickému poli  $B$ . Pierre Curie v roce 1895 experimentálně objevil, že konstanta úměrnosti mezi magnetizací a magnetickým polem je nepřímo úměrná termodynamické teplotě,

$$M = \frac{C}{T} B, \quad (19)$$

kde  $C$  je konstanta, závislá pouze na látce.

Uveďme si stručně fyzikální podstatu paramagnetického jevu. Nechť nějaký atom paramagnetické látky má magnetický moment  $\vec{m}$ . Magnetizace je definována vztahem

$$\vec{M} = N \langle \vec{m} \rangle, \quad (20)$$

kde  $N$  je hustota atomů v látce a  $\langle \vec{m} \rangle$  je střední hodnota atomárního magnetického momentu.

Bez přítomnosti magnetického pole jsou magnetické momenty jednotlivých atomů vlivem tepelného pohybu orientovány chaoticky všemi směry, takže střední hodnota magnetického momentu a tedy i magnetizace jsou rovny nule.

Jinak se magnetické momenty budou chovat v magnetickém poli. Energie magnetického dipólu v magnetickém poli je dána skalárním součinem  $E_{\text{dip}} = -\vec{m} \cdot \vec{B} = -mB \cos \theta$ , kde  $\theta$  je úhel mezi oběma vektory. Dipóly budou mít tendenci orientovat se do směru pole ( $\theta = 0$ ), kdy budou mít nejmenší možnou potenciální energii,  $E_{\text{dip}} = -mB$ . Naopak při orientaci proti směru pole ( $\theta = \pi$ ) bude jejich energie maximální,  $E_{\text{dip}} = +mB$ . V případě úplného uspořádání všech dipólů do směru pole dosáhne magnetizace své maximální hodnoty  $M = Nm$ . Vlivem tepelného pohybu však budou dipóly částečně rozděleny do obou kvantových stavů a skutečná magnetizace bude nižší.

Curieův zákon si odvodíme za speciálního předpokladu, že magnetický moment  $\vec{m}$  jednoho atomu je dán jedním nevykompenzovaným spinem elektronu v atomu. (Elektrony s opačnými spiny mají tendenci se párovat a své spiny tak navzájem kompenzovat.) Spin elektronu může v libovolném směru nabývat pouze dvou hodnot  $\pm \hbar/2$ , kde  $\hbar$  je redukovaná Planckova



konstanta. Dvěma hodnotám spinu odpovídají dva možné magnetické momenty ve směru pole,  $m = \mp \mu_B$ , kde  $\mu_B$  je Bohrov magneton. Horní znaménko odpovídá orientaci spinu ve směru pole, dolní orientaci proti směru pole. (Vzhledem k zápornému náboji elektronu je orientace magnetického momentu opačná, než je orientace spinu.) Dvěma možným kvantovaným hodnotám magnetického momentu ve směru pole odpovídají dvě možné hladiny energie:

$$E_2 = +\mu_B B \quad (\text{spin orientován ve směru pole}), \quad (21)$$

$$E_1 = -\mu_B B \quad (\text{spin orientován proti směru pole}). \quad (22)$$

### Příklad 2 (Odvození Curieova zákona pro paramagnetika)

Magnetický moment atomu paramagnetické látky, mající svůj původ v orientaci spinu lichého elektronu v tomto atomu, nabývá v libovolném směru pouze dvou možných hodnot  $m = \pm \mu_B$ . Ve vnějším magnetickém poli  $B$  tento atom v závislosti na orientaci magnetického momentu získává energii  $E = -mB = \mp \mu_B B$ . V jednotce objemu paramagnetické látky se nachází  $N$  atomů.

a) Určete střední hodnotu magnetického momentu jednoho atomu v magnetickém poli a magnetizaci látky v závislosti na magnetickém poli.

b) Magnetizaci v závislosti na magnetickém poli znázorněte graficky. Diskutujte její průběh pro silná a pro slabá magnetická pole.

### Řešení

a) Dvouhadinovým systémem jsme se podrobně zabývali v předchozí úloze, do vzorců (9) stačí dosadit  $\varepsilon = \mu_B B$ . Pro pravděpodobnosti jednotlivých orientací magnetického momentu vzhledem k magnetickému poli tak máme

$$P_1 = \frac{e^{\beta\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}} \quad (\text{moment } +\mu_B), \quad (23)$$

$$P_2 = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{e^{\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon}} \quad (\text{moment } -\mu_B). \quad (24)$$

Tomuto rozdělení odpovídá střední hodnota magnetického momentu a magnetizace

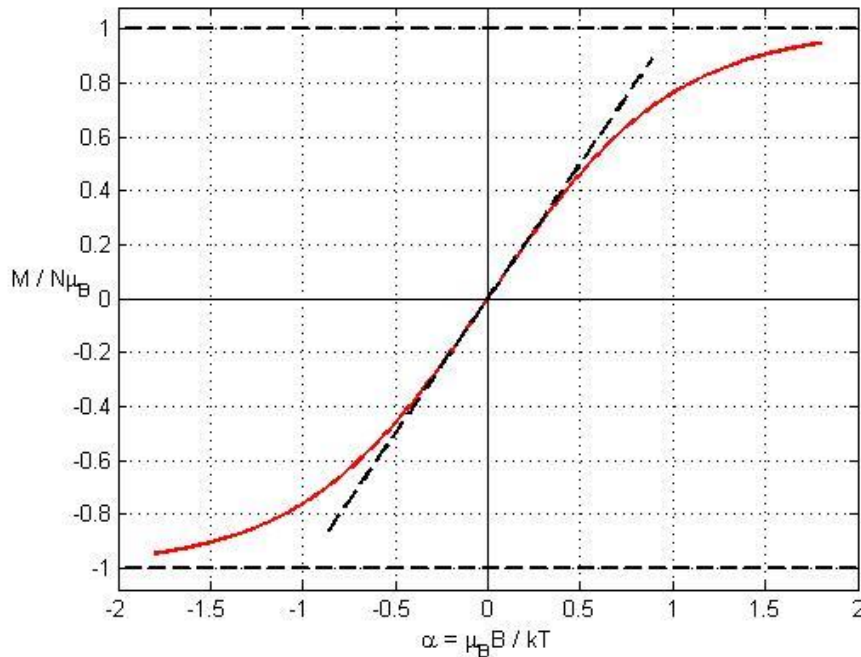
$$\begin{aligned} \langle m \rangle &= (+\mu_B) P_1 + (-\mu_B) P_2 = \mu_B \tanh \beta\varepsilon, \\ M &= N \langle m \rangle = N\mu_B \tanh \frac{\mu_B B}{kT}. \end{aligned} \quad (25)$$

b) Průběh magnetizace v závislosti na parametru  $\alpha = \mu_B B / kT$  udává následující obrázek. Je-li splněna nerovnost  $B > kT / \mu_B$ , dochází k téměř stoprocentní orientaci magnetických momentů do směru pole a magnetizace dosahuje téměř svého maxima  $N\mu_B$ . Říkáme, že je saturována.

Avšak běžná pole za běžných teplot splňují opačnou nerovnost,  $|B| \ll kT / \mu_B$ . V tomto případě lze v přiblížení  $\tanh \alpha \approx \alpha$  vztah pro magnetizaci linearizovat:

$$M = \frac{N\mu_B^2 B}{kT}. \quad (26)$$

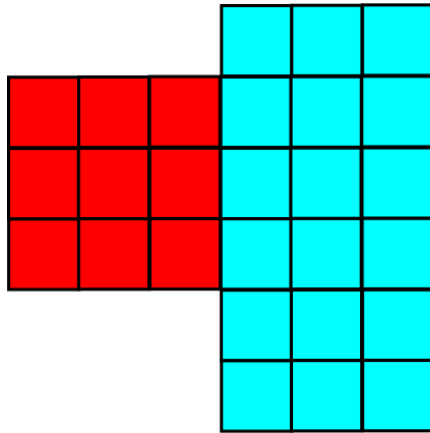
Dospěli jsme ke Curieově zákonu (19) s konstantou úměrnosti  $C = N\mu_B^2 / k$ . Ta byla odvozena za předpokladu, že magnetický moment atomu má svůj původ v orientaci spinu jediného nepárovaného elektronu. Pro jiný mechanismus tvorby magnetických momentů bychom dostali jinou hodnotu této konstanty, viz např. [17].



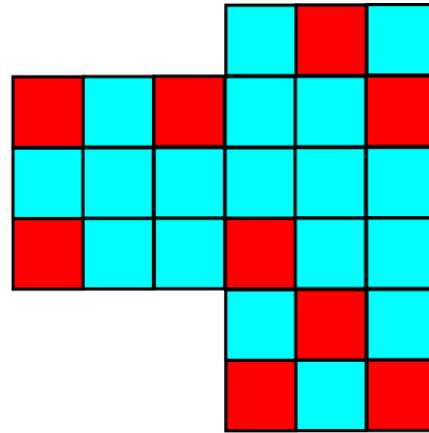
V oddíle 3.1 jsme z termodynamického hlediska studovali vyrovnávání teplot mezi systémy o různých teplotách, které se nacházejí v tepelném kontaktu. Je poučné podívat se na stejný problém z hlediska statistické fyziky. Následující příklad vznikl úpravou modelu tzv. Boltzmannova démona z publikace [18].

### Příklad 3 (Statistický model vyrovnávání teplot)

Nechť se izolovaný termodynamický systém skládá ze dvou soustav, které jsou v tepelném kontaktu. První soustava je tvořena  $N_1 = 9$  atomy, druhá soustava je tvořena  $N_2 = 18$  atomy. Každý atom se může nacházet pouze v základním stavu o energii  $\varepsilon_1$  nebo v excitovaném stavu o energii  $\varepsilon_2$ . V počátečním okamžiku se všechny atomy první soustavy nacházejí v excitovaném stavu a všechny atomy druhé soustavy jsou v základním stavu, jak zobrazuje následující obrázek a).



a) počáteční stav



b) rovnovážný stav

Excitace se mohou volně přenášet z atomu na libovolný jiný atom, samotné atomy přitom zůstávají fixované na svých místech. Mikrostav každé soustavy je dán konkrétními atomy, které se nacházejí v základním a excitovaném stavu, makrostav je dán pouze celkovými počty těchto atomů bez ohledu na jejich výběr.

a) V průběhu času se přeneslo  $n$  excitací z první soustavy do druhé,  $n = 0, 1, 2, \dots, 9$ . Určete pro každé  $n$  počet mikrostavů první a druhé soustavy i celého systému. Do grafu vynesete entropie jednotlivých soustav. Entropii definujte zjednodušeně jako  $S = \ln \Omega$ , kde  $\Omega$  je počet mikrostavů, které realizují daný makrostav. Pro jaké  $n$  dosáhne entropie svého maxima?

b) Rovnovážený makrostav odpovídá maximu celkové entropie systému, tedy maximu počtu mikrostavů  $\Omega$ , které jej realizují. Podle termodynamických představ by přitom mělo dojít k vyrovnání teplot. Na základě jakých příznaků můžeme z našeho modelu usuzovat, že teploty obou soustav se ve stavu s maximální entropií skutečně vyrovnaly?

c) Z poměru počtu atomů, nacházejících se v základním a excitovaném stavu, stanovte termodynamickou teplotu.

### Řešení

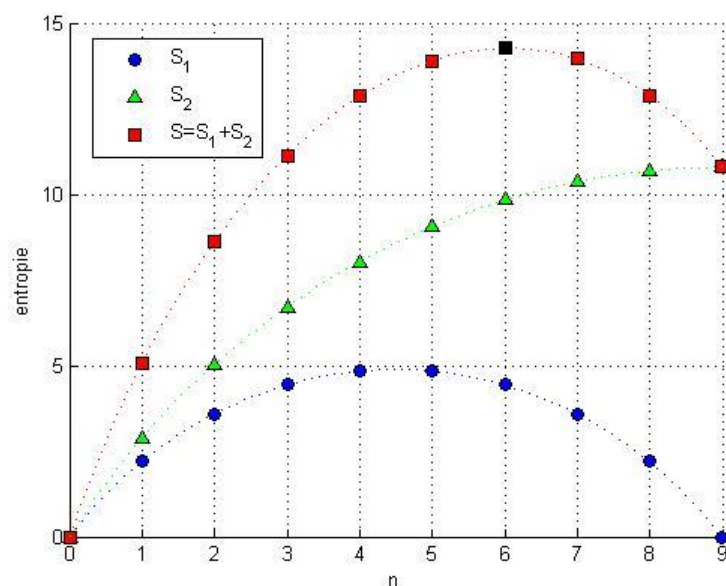
a) Předpokládejme, že na počátku přejde jedna excitace ze soustavy 1 do soustavy 2. V tomto případě bude počet mikrostavů první soustavy  $\Omega_1 = 9$  (jeden atom z devíti bude v základním stavu), počet mikrostavů druhé soustavy bude  $\Omega_2 = 18$  (jeden atom z osmnácti bude v excitovaném stavu) a celkový počet mikrostavů složeného termodynamického systému bude  $\Omega = \Omega_1 \Omega_2 = 162$ . Tomu odpovídající entropie budou  $S_1 = 2,20$ ,  $S_2 = 2,89$  a  $S = 5,09$ . Obecně pro makrostavy, charakterizované přenosem  $n$  excitací z první soustavy do druhé, bude

$$\Omega_1 = \binom{9}{n}, \quad \Omega_2 = \binom{18}{n}, \quad \Omega = \Omega_1 \Omega_2, \quad (27)$$

$$S_1 = \ln \Omega_1, \quad S_2 = \ln \Omega_2, \quad S = \ln(\Omega_1 \Omega_2) = S_1 + S_2.$$

Číselné hodnoty jsou uvedeny v tabulce, entropie jsou zároveň vyneseny do grafu.

$n$	$\Omega_1$	$\Omega_2$	$\Omega$	$S_1$	$S_2$	$S$
0	1	1	1	0	0	0
1	9	18	162	2.20	2.89	5.09
2	36	153	5 508	3.58	5.03	8.61
3	84	816	68 544	4.43	6.70	11.14
4	126	3 060	385 560	4.84	8.03	12.86
5	126	8 568	1 079 568	4.84	9.06	13.89
6	84	18 564	<b>1 559 376</b>	4.43	9.83	<b>14.26</b>
7	36	31 824	1 145 664	3.58	10.37	13.95
8	9	43 758	393 822	2.20	10.69	12.88
9	1	48 620	48 620	0	10.79	10.79



Entropie první soustavy narůstá z počáteční nuly, dosahuje maximální hodnoty v bodech 4 a 5, poté klesá znovu k nule. Makrostav, v němž jsou všechny atomy excitovány nebo jsou naopak všechny v základním stavu, je realizován jediným způsobem; makrostav, v němž polovina atomů je v základním a polovina v excitovaném stavu, se realizuje největším počtem mikrostavů.

Entropie druhé soustavy monotónně roste od nuly (všechny atomy v základním stavu) do maxima v bodě  $n=9$  (polovina atomů excitovaných).

Zajímavý je průběh celkové entropie systému. Ta dosahuje svého lokálního maxima v bodě  $n=6$ . Stav systému, ve kterém se nachází 3 excitované atomy v první soustavě a 6 excitovaných atomů ve druhé soustavě, se realizuje nejvíce způsoby –  $\Omega = 1\,559\,376$ .

b) Podívejme se, jaká je v termodynamické rovnováze koncentrace excitovaných atomů v obou soustavách (obr. b)). V první soustavě jsou 3 atomy excitované a 6 atomů je v základním stavu, ve druhé soustavě je 6 atomů excitovaných a zbylých 12 je v základním stavu. V obou případech je poměr excitovaných a neexcitovaných atomů stejný:  $3/6 = 6/12$ . Toto rovnoměrné rozdělení excitovaných a neexcitovaných atomů v systému intuitivně očekáváme jako konečný stav

v důsledku náhodného přenášení excitací z atomu na atom. Stejně termodynamické teplotě obou soustav odpovídá v našem modelu stejné relativní zastoupení excitovaných atomů.

c) Abychom pojem teploty v našem modelu vymezili přesněji, připomeneme si vzorec (14) z Příkladu 1, vyjadřující teplotu z obsazení energetických hladin v dvouhladinového systému. Obecně je termodynamická teplota určena až na libovolnou škálovací konstantu. Pokud nebudeme požadovat, aby jeden dílek naší teplotní stupnice byl totožný s jedním kelvinem, můžeme tuto škálovací konstantu ve vzorci (14) vybrat libovolně. Speciálně za míru teploty můžeme v našem modelu vzít hodnotu

$$T = \frac{1}{\ln(n_1/n_2)}, \quad (28)$$

kde  $n_1$  je počet atomů v základním stavu a  $n_2$  je počet atomů v excitovaném stavu. V našem modelu je v rovnovážném stavu poměr počtu atomů v základním a excitovaném stavu roven 2. Tomuto stavu přiřadíme teplotu  $T = 1/\ln 2 = 1,44$ .

■

### 3.7 Shannonova míra informace

V roce 1948 publikoval americký matematik C.E. Shannon dva články, ve kterých založil nový obor – teorii informace. Za míru neurčitosti informace zvolil funkci, která se ukázala být shodnou s entropií ve statistické fyzice. Abychom si tuto koncepci přiblížili, uvažujme častý příklad hodu kostkou. Je-li kostka poctivá, pak pravděpodobnost, že padne libovolné číslo od jedné do šesti, je  $1/6$ . Je-li kostka falešná (např. má posunutě těžiště), může být pravděpodobnost, že padne některé číslo od jedné do pěti,  $1/50$ , a pravděpodobnost, že padne šestka,  $9/10$ . Je zřejmé, že v nějakém smyslu je neurčitost výsledku hodu větší v prvním případě než ve druhém.

Pokud hodíme obě kostky – poctivou a falešnou – najednou, dostaneme novou situaci s větší neurčitostí, protože výsledkem hodu je nyní dvojice čísel od jedné do šesti. Jelikož jde o nezávislé jevy, je výsledná pravděpodobnost pro každou dvojici dána součinem pravděpodobností pro jednotlivá čísla.

Místo o míře neurčitosti informace můžeme také mluvit o míře informace. Před hodem kostky nevíme, co padne, výsledek pokusu je neurčitý; po provedení hodu získáme informaci, za jejíž míru můžeme pokládat předchozí míru neurčitosti.

Abychom míru neurčitosti informace mohli specifikovat kvantitativně, uvedeme nejdříve vlastnosti, které od ní očekáváme. Zcela přitom odhlédneme od sémantického obsahu informace. Předpokládejme, že může nastat celkem  $n$  událostí, přičemž pravděpodobnosti  $P_i$  jednotlivých událostí jsou předem známé. Za kvantitativní míru neurčitosti informace budeme pokládat funkci  $H(P_1, P_2, \dots, P_n)$ , která má následující vlastnosti [19]:

- Funkce  $H$  závisí na svých argumentech spojitě a symetricky. (Prohození pravděpodobností dvou událostí, např. událostí „padne jednička“ a „padne šestka“, nemá na hodnotu funkce  $H$  vliv.)
- Maximální hodnoty dosáhne funkce  $H$ , jsou-li všechny události stejně pravděpodobné,  $P_i = 1/n$ . V případě stejných pravděpodobností bude funkce  $H$  rostoucí funkcí počtu událostí  $n$ .

- Neurčitost složeného jevu, sestávajícího ze dvou nezávislých jevů, je dána součtem neurčitostí dílčích jevů.

Těmto požadavkům vyhovuje funkce

$$H(P_1, P_2, \dots, P_n) = -k \sum_{i=1}^n P_i \ln P_i, \quad (1)$$

a je poněkud překvapivé, že jde shodou náhod o stejný vzorec jako pro entropii.

Logaritmy pravděpodobností jsou záporné, proto znaménko mínus ve vzorci (1) zajišťuje kladnou hodnotu funkce  $H$ . Kladná konstanta  $k$  není předchozími podmínkami určena a může být volena zcela libovolně. Ve fyzice za ni dosazujeme Boltzmannovu konstantu  $k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ , která odpovídá teplotní stupnici, měřené v kelvinech. V teorii informace se naopak volí hodnota  $k = 1 / \ln 2$ . Pak totiž

$$H(P_1, P_2, \dots, P_n) = - \sum_{i=1}^n P_i \log_2 P_i. \quad (2)$$

Hodnota veličiny  $H$  se v tomto případě – byť je ve skutečnosti bezrozměrná – udává v bitech. V následujících úlohách se zaměříme na čistě matematické pojetí „informační neurčitosti“ (resp. „míry informace“), jak je definovaná předchozím vztahem.

### **Příklad 1** (Míra neurčitosti volby ze stejně pravděpodobných jevů)

Předpokládejme, že výsledkem pokusu může být některý z  $n$  stejně pravděpodobných jevů. Jaká je neurčitost možného výsledku? Nebo jinými slovy, jakou míru informace sebou nese uskutečnění konkrétního jevu?

### **Řešení**

Do vztahu (2) dosadíme  $P_i = 1/n$ . Dostaneme

$$H = \log_2 n. \quad (3)$$

To koresponduje s Boltzmannovým vztahem pro entropii  $S = k_B \ln \Omega$  (viz (3.2-1)), kde  $\Omega$  představuje počet mikrostavů, které realizují daný makrostav izolovaného systému. ■

### **Příklad 2** (Maximum Shannonovy entropie)

Najděte maximum funkce  $H(P_1, P_2, \dots, P_n)$ .

### **Řešení**

Jde o vázaný extrém, přičemž jedinou vazbou mezi proměnnými  $P_i$  je normovací podmínka

$$\sum_i P_i = 1. \quad (4)$$

Úlohu jsme již řešili v Příkladu 1 z oddílu 3.5 metodou Lagrangeova neurčitého součinitele. Zde alternativně zvolíme metodu eliminace jedné proměnné, např.  $P_n$ . Hledáme maximum

funkce  $H(P_1, P_2, \dots, P_{n-1}, 1 - \sum_{i=1}^{n-1} P_i)$  z podmínek

$$\frac{\partial H}{\partial P_i} + \frac{\partial H}{\partial P_n} \frac{\partial P_n}{\partial P_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n-1. \quad (5)$$

Po dosazení za funkci  $H$  ze vztahu (2) a po převedení binárních logaritmů do logaritmů přirozených obdržíme

$$\ln P_i + 1 + (\ln P_n + 1) \cdot (-1) = \ln \frac{P_i}{P_n} = 0, \quad (6)$$

tj.  $P_i = P_n$ . S ohledem na normovací podmínku je  $P_i = 1/n$ . Největší neurčitost tedy nastane, budou-li všechny možné výsledky stejně pravděpodobné.

Pro úplnost bychom měli ještě ověřit, zda nalezené řešení je skutečně maximum. Je možné dokázat, že elementy Hessovy matice  $\partial^2 H / \partial P_i \partial P_j$  ve stacionárním bodě skutečně splňují Sylvestrovu podmínku pro maximum [20].

■

Předchozí příklad byl možná po matematické stránce komplikovanější, všechny výpočty se však stanou triviální pro  $n = 2$ . V tomto případě snadno vyšetříme celý průběh funkce  $H$ .

### **Příklad 3** (Průběh Shannonovy entropie pro dva možné výsledky)

Určete průběh informační entropie pro pokus se dvěma možnými výstupy.

#### **Řešení**

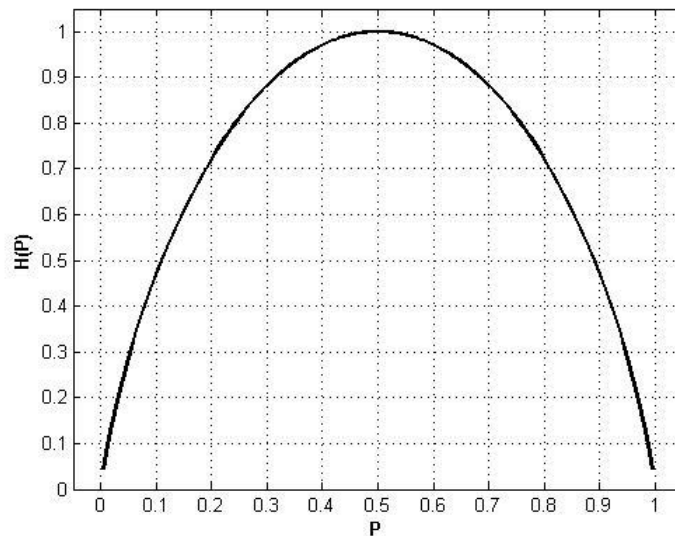
Označme pravděpodobnosti výstupů  $P_1 = P$ ,  $P_2 = 1 - P$ , kde  $0 < P < 1$ . Hledáme průběh funkce

$$H(P) = -P \log_2 P - (1 - P) \log_2 (1 - P) = -\frac{1}{\ln 2} [P \ln P + (1 - P) \ln(1 - P)] \quad (7)$$

na intervalu (0,1). Začneme výpočtem její první a druhé derivace:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dP} &= -\frac{1}{\ln 2} \ln \frac{P}{1-P} = \log_2 \frac{1-P}{P}, \\ \frac{d^2 H}{dP^2} &= -\frac{1}{\ln 2} \frac{1}{P(1-P)}. \end{aligned} \quad (8)$$

Z derivací vyplývá, že funkce  $H$  má maximum v bodě  $P = 1/2$  a je v celém intervalu konkávní. V maximu nabývá hodnoty 1, v krajních bodech 0 a 1 nabývá limitně hodnoty 0 ( $x \ln x \rightarrow 0$  pro  $x \rightarrow 0$ ). Její graf zachycuje obrázek.



Již víme, že v případě stejné pravděpodobnosti dvou jevů (např. panna nebo orel při hodu mincí) je neurčitost informace před pokusem (resp. míra získané informace po provedení pokusu) maximální, v tomto případě je rovna jednomu bitu. S rostoucí asymetrií neurčitost klesá a v případě krajní asymetrie ( $P$  je rovno nule nebo jedničce) je neurčitost dokonce nulová – víme předem, jaký jev nastane.

■

Jeden bit informace můžeme reprezentovat jedničkou nebo nulou, nebo odpovědí „ano“ nebo „ne“. Ilustrujme si tuto souvislost na známé hře, kterou pracovně nazveme „Mysli si číslo“. Jeden z účastníků hry si myslí celé číslo od 1 do nějaké maximální hodnoty  $n$ , druhý má toto číslo uhádnout co nejmenším počtem otázek. První účastník může na každou otázku dát odpověď pouze ve formě „ano“ nebo „ne“. Existuje jistě více strategií, jakým způsobem klást otázky. Zde se budeme zabývat dvěma krajními variantami. V první variantě se tazající ptá na konkrétní číslo. Pokud číslo neuhádne, vyloučí jej ze seznamu a ptá se na číslo, náhodně vybrané ze zbývajících skupiny. Ve druhé variantě si dotazující rozdělí množinu čísel na dvě stejné skupiny (nebo přibližně stejné, je-li počet čísel lichý) a ptá se, zda je hledané číslo v dané skupině. Skupinu, kde se číslo nachází, opět rozdělí na dvě (přibližně) stejné části a tak pokračuje, až dospěje k danému číslu. Uvedeme konkrétní příklad, ve kterém máme najít číslo od 1 do 8. Dotazy a odpovědi mohou být následující:

Je číslo menší než 5? Ne. (5 – 8)

Je číslo menší než 7? Ano. (5 – 6)

Je číslo menší než 6? Ne. (Jde o číslo 6)

Pokud je číslo  $n$  mocninou 2,  $n = 2^k$ , kde  $k$  je celé, bude počet otázek roven  $k = \log_2 n$ . Pokud  $2^k < n < 2^{k+1}$ , bude někdy potřeba položit  $k$  otázek, někdy  $k+1$ , v průměru  $\langle k \rangle = \log_2 n$  otázek. Střední počet odpovědí typu ano-ne, který můžeme pokládat za kvantitativní vyjádření míry získané informace, je tak roven Shannonově entropii (3).



**Příklad 4** (Hra „Mysli si číslo“ se strategií dotazů na konkrétní hodnoty)

Ve hře „Mysli si číslo“ pokládá hádající účastník dotaz na konkrétní číslo, např. „Je to číslo 1?“ Určete střední počet otázek, vedoucích k určení daného celého čísla v rozsahu od 1 do  $n$ .

**Řešení**

Pravděpodobnost, že hádající číslo 1 uhádne na první dotaz („je to číslo 1?“) je  $P_1 = 1/n$ . Pravděpodobnost, že číslo uhádne na druhý pokus („je to číslo 2?“) je zřejmě  $P_2 = (1 - P_1) \cdot 1/(n-1) = 1/n$ . Pravděpodobnost uhádnutí čísla ve třetím kroku je  $P_3 = (1 - P_1 - P_2) \cdot 1/(n-2) = 1/n$  atd. Výjimkou ze vzorce  $P_k = 1/n$  je pravděpodobnost v kroku  $n-1$ , ve kterém tazající vybírá z posledních dvou čísel. Předpokládáme totiž, že po případné negativní odpovědi na otázku „je to číslo  $n-1$ ?“ se již nebude zbytečně ptát na číslo  $n$ . Pravděpodobnost uhádnutí čísla v tomto posledním kroku je proto  $P_{n-1} = 2/n$ . Tomuto rozložení pravděpodobností odpovídá střední počet dotazů

$$\langle k \rangle = \sum_{k=1}^{n-1} k P_k = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n-2} k + \frac{2}{n} (n-1) = \frac{(n-1)(n+2)}{2n}. \quad (9)$$

K vyjádření pravděpodobností lze dospět i jinak a rychleji. Předpokládejme, že se tazatel bude na čísla ptát postupně ve vzestupném pořadí, od čísla 1 po číslo  $n$ . Každé číslo má stejnou pravděpodobnost  $1/n$ , že bude myšleno. Pokud je myšleno číslo 1, uhádne jej tazatel hned první otázkou, tedy pravděpodobnost uhádnutí čísla první otázkou je  $P_1 = 1/n$ , pokud 2, uhádne jej druhou otázkou, tedy  $P_2 = 1/n$ , atd. Případná  $n-1$  otázka rozhodne mezi čísly  $n-1$  a  $n$ , přičemž pravděpodobnost, že se myšlené číslo nachází v této dvojici, je  $2/n$ .

Snadno ověříme, že střední hodnota (9) je pro  $n > 2$  větší než  $\log_2 n$ , přičemž tento rozdíl s rostoucím  $n$  rychle narůstá. Je to tím, že takto kladených otázek je více než odpovídá skutečné míře informace, kterou jejich prostřednictvím získáme. Pro  $n = 2$  stačí v obou strategiích jediná otázka. ■

**Příklad 5** (Aditivnost Shannonovy entropie pro nezávislé jevy)

Ověřte, že pro dvojici nezávislých náhodných jevů (např. pro hod dvěma kostkami) je výsledná hodnota Shannonovy entropie (resp. informace) dána součtem entropií (informací) jednotlivých jevů.

**Řešení**

Uvažujme dvě náhodné a navzájem nezávislé veličiny  $X$  a  $Y$  s rozděleními  $P(X = x_i) = p_i$ ,  $P(Y = y_j) = q_j$ . Složený jev  $XY$  o rozdělení  $P(X = x_i, Y = y_j) = p_i q_j$  má entropii

$$H(XY) = -\sum_{i,j} p_i q_j \log_2(p_i q_j) = -\sum_{i,j} p_i q_j \log_2 p_i - \sum_{i,j} p_i q_j \log_2 q_j. \quad (10)$$

Součet dílčích pravděpodobností  $p_i$  a  $q_j$  dá jednotku, odkud

$$H(XY) = -\sum_i p_i \log_2 p_i - \sum_j q_j \log_2 q_j = H(X) + H(Y). \quad (11)$$

■  
Poznamenejme, že pro závislé náhodné veličiny platí nerovnost  $H(XY) < H(X) + H(Y)$ .  
Odvození této nerovnosti a některé další vlastnosti funkce  $H$  lze nalézt např. v [19].

## 4 Spojitá rozdělení

### 4.1 Matematický popis rozdělení spojitých veličin

Spojitá rozdělení se týkají spojitě se měnících veličin, ve fyzice to je často poloha či rychlost částice. V případě jednorozměrných náhodných veličin pracujeme s infinitezimálně malými pravděpodobnostmi

$$dP(\xi, \xi + d\xi) = \rho(\xi) d\xi, \quad (1)$$

kde  $\xi$  je náhodná veličina, nabývající hodnot z nějaké oblasti (intervalu)  $J$ ,  $\rho(\xi)$  je hustota pravděpodobnosti, a  $dP(\xi, \xi + d\xi)$  je pravděpodobnost nabytí hodnoty náhodné veličiny z intervalu  $(\xi, \xi + d\xi)$ .

Se spojitými veličinami se pracuje stejně jako s veličinami diskrétními, pouze je nutné sumy přes diskrétní hodnoty nahradit příslušnými integrály. Tak normovací podmínka pro hustotu pravděpodobnosti je

$$\int_J dP \equiv \int_J \rho(\xi) d\xi = 1. \quad (2)$$

Z teoretických úvah obvykle dostáváme tvar funkce  $\rho$  až na škálovací konstantu, kterou je nutné dodatečně určit z normovací podmínky (2). Pokud je již hustota pravděpodobnosti normována k jednotce, můžeme určovat další statistické charakteristiky rozdělení, např. střední hodnotu a směrodatnou odchylku (či disperzi) veličiny  $\xi$ :

$$\begin{aligned} \langle \xi \rangle &= \int_J \xi \rho(\xi) d\xi, \\ \langle \xi^2 \rangle &= \int_J \xi^2 \rho(\xi) d\xi, \\ \sigma^2 &= \langle \xi^2 \rangle - \langle \xi \rangle^2. \end{aligned} \quad (3)$$

Zobecnění na případ vícesložkových náhodných veličin (např. vektor rychlosti, mající tři složky) je přímočaré.

Ačkoli, jak již bylo řečeno v úvodu, se v této práci nebudeme zabývat pravděpodobnostmi kvantové fyziky, uvedeme si pro ilustraci spojitých rozdělení alespoň jeden příklad z této oblasti.

Na rozdíl od klasické fyziky, v níž jsou fundamentální zákony přírody formulovány striktně deterministicky, zavádí kvantová fyzika do fundamentálních zákonů pravděpodobnostní aspekt. Ujasněme si postavení pravděpodobnostního popisu v klasické a kvantové fyzice na příkladu hodu kostkou. V rámci klasické fyziky, pokud bychom znali **přesně** podmínky hodu (rychlost a polohu kostky těsně po vypuštění z dlaně, její tvar a polohu těžiště, drsnost desky stolu, viskozitu vzduchu atd.), mohli bychom teoreticky stanovit, jaké číslo padne. Protože podmínky hodu přesně neznáme, popisujeme výsledek jazykem pravděpodobnosti: pravděpodobnost, že padne šestka, je  $1/6$ , tedy po tisíci hodech šestka padne v průměru 167krát atd.

Zmenšováním kostky na atomární rozměry bychom dostali kostku „kvantovou“, pro kterou platí zcela jiné zákony. Na rozdíl od klasické fyziky není již pravděpodobnostní popis důsledkem neznalosti přesných podmínek nebo projevem snahy obejít složité výpočty, ale je principiální součástí fundamentálních fyzikálních zákonů. Dopad kostky na stůl je věcí absolutní náhody.

Jen pro zajímavost, na vzniku kvantové fyziky se významně podílel Albert Einstein (kvantování elektromagnetického pole 1905, kvantová teorie tepelných kapacit 1907, podpoření teorie Louise de Broglieho 1924 a další příspěvky). Jakmile však do kvantové teorie vstoupil pravděpodobnostní aspekt, stal se jeho výrazným odpůrcem.

Kvantový stav částice, jejíž pohyb je omezený na osu  $x$ , můžeme popsat obecně komplexní funkcí  $\psi(x)$  jedné reálné proměnné. Tato funkce bezprostředně souvisí s hustotou pravděpodobnosti pro polohu  $x$ :  $\rho(x) = |\psi(x)|^2$ . Zdůrazněme ještě, že proměnná  $x$  není přímo polohou částice, tu částice v kvantovém stavu  $\psi$  nemá definovanu. Poloha se definuje teprve v procesu měření jako jeho výsledek.

### Příklad 1 (Pravděpodobnostní interpretace vlnové funkce)

Kvantový stav elektronu, volně se pohybujícího v oblasti  $0 \leq x \leq L$ , je v určitém okamžiku popsán funkcí

$$\begin{aligned} \psi(x) &= 0 && \text{pro } x < 0 \text{ nebo } x > L \\ \psi(x) &= C \cdot x \cdot \sqrt{L-x} && \text{pro } 0 \leq x \leq L \end{aligned} \quad (4)$$

- Najděte normovací konstantu  $C$  a hustotu pravděpodobnosti  $\rho(x)$  pro polohu částice v místě  $x$ .
- Měření polohy na kvantovém stavu  $\psi$  bylo mnohokrát opakováno, pokaždé s jiným výsledkem, poté byla data statisticky vyhodnocena. Nalezněte střední hodnotu a směrodatnou odchylku těchto měření.
- S jakou pravděpodobností bude elektron nalezen v intervalu  $(0, L/2)$ ?

### Řešení

a) Hustota pravděpodobnosti  $\rho(x) = |\psi(x)|^2$  musí splňovat normovací podmínku (2):

$$\int_0^L \rho(x) dx = C^2 \int_0^L x^2 (L-x) dx = 1. \quad (5)$$

Odtud

$$C^2 = \frac{12}{L^4}, \quad \rho(x) = \frac{12}{L^4} x^2 (L-x). \quad (6)$$

b)

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_0^L x \rho(x) dx = \frac{3}{5} L, \\ \langle x^2 \rangle &= \int_0^L x^2 \rho(x) dx = \frac{2}{5} L^2, \\ \sigma &= \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \frac{1}{5} L. \end{aligned} \quad (7)$$

c)

$$P\left(0, \frac{L}{2}\right) = \int_0^{L/2} \rho(x) dx = \frac{12}{L^4} \int_0^{L/2} x^2 (L-x) dx = \frac{5}{16}. \quad (8)$$

■

Určitě neznámějším a také nejdůležitějším spojitým rozdělením je rozdělení normální neboli Gaussovo [22]. Jeho význam spočívá v tom, že za určitých podmínek aproximuje jiná rozdělení. To je obsahem centrální limitní věty [23]. Mj. se tímto rozdělením řídí rozdělení chyb za předpokladu, že jsou součtem velkého množství nezávislých elementárních chyb. Jeho hustota pravděpodobnosti má obecný tvar

$$\rho(\xi) = C \cdot e^{-\lambda(\xi-\mu)^2}, \quad -\infty < \xi < +\infty, \quad (9)$$

kde  $\xi$  je náhodná veličina,  $\lambda$  a  $\mu$  jsou volitelné parametry a konstanta  $C$  je určena normovací podmínkou (2).

### Příklad 2 (Parametry normálního rozdělení)

S pomocí vzorců (C-5) doplňku určete konstantu  $C$  normálního rozdělení (9). Poté stanovte jeho střední hodnotu a směrodatnou odchylku.

### Řešení

Substitucí  $x = \xi - \mu$  převedeme potřebné integrály na integrály z doplňku:

$$\begin{aligned} C \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda x^2} dx &= C \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} = 1 \Rightarrow C = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \\ \langle \xi \rangle &= \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} (x + \mu) e^{-\lambda x^2} dx = \mu \\ \langle \xi^2 \rangle &= \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} (x^2 + 2\mu x + \mu^2) e^{-\lambda x^2} dx = \frac{1}{2\lambda} + \mu^2 \\ \sigma &= \sqrt{\langle \xi^2 \rangle - \langle \xi \rangle^2} = \sqrt{\frac{1}{2\lambda}} \end{aligned} \quad (10)$$

Hustotu normálního rozdělení můžeme tedy zapsat ve tvaru

$$\rho(\xi) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-(\xi-\mu)^2/2\sigma^2}, \quad -\infty < \xi < +\infty, \quad (11)$$

kde  $\mu$  je střední hodnota a  $\sigma$  směrodatná odchylka rozdělení. ■

## 4.2 Exponenciální rozdělení

Exponenciální rozdělení se týká jevů „bez paměti“. Co je tímto tvrzením myšleno ozřejmí následující dva fyzikálně důležité příklady:

- Pravděpodobnost, že se radioaktivní atom v nejbližším okamžiku rozpadne, nezávisí na délce jeho předchozí doby existence.
- Dráha, kterou molekula plynu od daného okamžiku urazí do příští srážky s jinou molekulou, není statisticky ovlivněna délkou dráhy, kterou molekula již urazila od předchozí srážky.

### Příklad 1 (Radioaktivní rozpad atomu)

Najděte tvar pravděpodobnosti  $P(t)$  toho, že se radioaktivní atom za dobu  $t$  nerozpadne.

### Řešení

Úlohu budeme řešit dvěma způsoby.

a) Jelikož atom „nestárne“, je pravděpodobnost, že se nerozpadne v intervalu délky  $t_1 + t_2$ , dána součinem pravděpodobností, že k rozpadu nedojde v intervalech o délkách  $t_1$  a  $t_2$ :

$$P(t_1 + t_2) = P(t_1)P(t_2) \quad (1)$$

Tento klíčový vztah doplníme počáteční podmínkou

$$P(0) = 1, \quad (2)$$

neboť atom byl podle předpokladu v počátečním okamžiku nerozpadlý.

Standardní postup řešení funkcionální rovnice (1) spočívá v jejím derivování postupně podle proměnných  $t_1$  a  $t_2$ :

$$\begin{aligned} P'(t_1 + t_2) &= P'(t_1)P(t_2), \\ P'(t_1 + t_2) &= P(t_1)P'(t_2). \end{aligned} \quad (3)$$

Z rovnosti pravých stran dostaneme

$$\frac{P'(t_1)}{P(t_1)} = \frac{P'(t_2)}{P(t_2)}. \quad (4)$$

Okamžiky  $t_1$  a  $t_2$  jsou zcela libovolné, proto podíly musí být rovny konstantě, nezávislé na čase. Označme tuto konstantu symbolem  $-\lambda$  :

$$\frac{P'(t)}{P(t)} = -\lambda . \quad (5)$$

Řešení diferenciální rovnice (5) s uvážením počáteční podmínky (2) je

$$P(t) = e^{-\lambda t} . \quad (6)$$

Z řešení je zřejmý důvod volby záporného znaménka u konstanty  $\lambda$  na pravé straně rovnice (5): Jelikož pravděpodobnost „přežití“ musí klesat v čase a být menší než 1, je při této volbě znaménka konstanta  $\lambda$  kladná. Tato tzv. rozpadová konstanta je charakteristická pro každý prvek.

Ještě poznamenejme, že jsme funkcionální rovnici (1) mohli řešit i zcela intuitivně: Jediné funkce, kde se při násobení sčítají argumenty, jsou funkce exponenciální:  $e^{x+y} = e^x e^y$ . Za  $x$  nyní stačí dosadit  $-\lambda t$ .

b) Uvedeme si ještě alternativní odvození, které je založeno na koncepci „pravděpodobnosti za jednotku doby“. Pravděpodobnost  $dQ$ , že se atom *rozpadne* za dostatečně krátký časový interval  $dt$  (vyhýbáme se pojmu nekonečně malé veličiny), bude zřejmě úměrná tomuto intervalu:  $dQ = \lambda dt$ . Konstanta úměrnosti  $\lambda$ , charakterizující rychlost rozpadu, se nazývá „pravděpodobností za jednotku doby“. Fakticky představuje hodnotu derivace zatím neznámé funkce  $Q(t)$  v bodě  $t = 0$ .

Pravděpodobnost  $dP$ , že se atom za čas  $dt$  *nerozpadne*, je tak  $dP = 1 - \lambda dt$ . Další úvaha je již stejná jako v části a). Pravděpodobnost, že se atom nerozpadne po dobu  $t + dt$ , je

$$P(t + dt) = P(t) P(dt) = P(t) (1 - \lambda dt) . \quad (7)$$

Po úpravě

$$\frac{P(t + dt) - P(t)}{dt} = -\lambda P(t) , \quad (8)$$

což je ve skutečnosti diferenciální rovnice (5). ■

### **Příklad 2** (Hustota pravděpodobnosti exponenciálního rozdělení)

Určete rozdělení pravděpodobnosti pro okamžik radioaktivního rozpadu atomu.

#### **Řešení**

Z předchozí úlohy již známe pravděpodobnost  $P(t) = e^{-\lambda t}$ , že se atom v intervalu  $(0, t)$  nerozpadne. Pravděpodobnost  $dQ$ , že se atom v intervalu  $(t, t + dt)$  rozpadne, je dána součinem pravděpodobnosti, že se v intervalu  $(0, t)$  *nerozpadne*, s pravděpodobností, že se v intervalu  $(t, t + dt)$  *rozpadne*:

$$dQ = P(t) (1 - P(dt)) . \quad (9)$$

Pro malé časové intervaly je  $P(dt) = e^{-\lambda dt} \approx 1 - \lambda dt$ . Po dosazení do předchozí rovnice dostáváme

$$dQ = \lambda e^{-\lambda t} dt . \quad (10)$$

Tomu odpovídá hustota pravděpodobnosti

$$\rho(t) = \lambda e^{-\lambda t}, \quad t \geq 0 . \quad (11)$$

Obdrželi jsme *exponenciální rozdělení* [24].

V matematické statistice by zřejmě před touto ve fyzice zcela běžnou manipulací s diferenciály bylo preferováno řešení, vycházející z distribuční funkce

$$Q(t) = 1 - e^{-\lambda t} \quad (12)$$

pro pravděpodobnost, že se atom v intervalu  $(0, t)$  rozpadne. Obecně je hustota pravděpodobnosti dána derivací příslušné distribuční funkce,  $\rho(t) = Q'(t)$ .

■

### **Příklad 3** (Statistické charakteristiky exponenciálního rozdělení)

Ověřte, že exponenciální rozdělení, definované hustotou pravděpodobnosti (11), je normováno na jednotku. Poté určete jeho střední hodnotu a směrodatnou odchylku.

#### **Řešení**

Při řešení použijeme vzorec  $\int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx = n!$  ( $n$ -krát integrace per partes) a substituci  $x = \lambda t$ .

$$\begin{aligned} \int dQ &= \int_0^{\infty} \lambda e^{-\lambda t} dt = 1 \\ \langle t \rangle &= \int_0^{\infty} t \lambda e^{-\lambda t} dt = \frac{1}{\lambda} \\ \langle t^2 \rangle &= \int_0^{\infty} t^2 \lambda e^{-\lambda t} dt = \frac{2}{\lambda^2} \\ \sigma &= \sqrt{\langle t^2 \rangle - \langle t \rangle^2} = \frac{1}{\lambda} \end{aligned} \quad (13)$$

■

Často je v exponenciálním rozdělení parametr  $\lambda$  nahrazen převrácenou hodnotou  $\tau \equiv 1/\lambda$ . Hustota exponenciálního rozdělení se pak píše ve tvaru

$$\rho(t) = \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}, \quad t \geq 0, \quad (14)$$



přičemž

$$\langle t \rangle = \tau, \quad \langle t^2 \rangle = 2\tau^2, \quad \sigma = \tau. \quad (15)$$

#### **Příklad 4** (Rozpadový zákon)

V počátečním okamžiku  $t = 0$  obsahoval radioaktivní vzorek  $N_0$  atomů o rozpadové konstantě  $\lambda$ . Určete jejich střední počet  $N(t)$  v čase  $t > 0$  a vyjádřete jej pomocí poločasu rozpadu  $T_{1/2}$ . (Poločas rozpadu je definován jako doba, za kterou se rozpadne polovina všech atomů.)

#### **Řešení**

Pravděpodobnost, že se určitý atom ze souboru za dobu  $t$  nerozpadne, je dána formulí (6). Podle statistické definice pravděpodobnosti platí, že pro dostatečně velký počet pokusů lze pravděpodobnost určitého jevu vyjádřit jako podíl počtu pokusů, pro něž daný jev nastal, k počtu všech pokusů. V našem případě je tímto jevem rozpad atomu a počet všech pokusů je dán celkovým počtem atomů  $N_0$ :

$$N(t)/N_0 = e^{-\lambda t} \Rightarrow N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (16)$$

Poločas rozpadu určíme z podmínky  $N(T_{1/2}) = N_0/2$ :

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}. \quad (17)$$

Odtud

$$N(t) = N_0 \exp\left(-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} t\right) = N_0 \left(\frac{1}{2}\right)^{t/T_{1/2}}. \quad (18)$$

■

Poznámka 1: K rozpadovému zákonu (16) lze dospět i bez exponenciálního rozdělení, na základě jednoduché úvahy. Pro větší názornost budeme tuto úvahu provádět pro konkrétní hodnotu  $\lambda$ , např.  $\lambda = 1/1000 \text{ s}^{-1}$ . To tedy znamená, že z každého 1000 atomů se za sekundu průměrně rozpadne 1 atom. Z celkového počtu  $N$  atomů se tak za sekundu v průměru rozpadne  $N/1000 = \lambda N$  atomů.

Podívejme se ještě, jak bude úbytek atomů záviset na čase. Z tisíce atomů se první sekundu v průměru rozpadne 1 atom, druhou sekundu se v průměru rozpadne  $999/1000 \approx 1$  atom, třetí sekundu  $998/1000 \approx 1$  atom atd. Pro nevelké časy  $dt$  je tak úbytek atomů úměrný rovněž  $dt$ . Celková změna počtu atomů je  $dN = -\lambda N dt$ , přičemž znaménko mínus ve výrazu značí úbytek celkového počtu atomů. Řešením  $N(t)$  této diferenciální (vlastně diferenční) rovnice dospějeme k rozpadovému zákonu (16).

Poznámka 2: Provedme podrobnější statistický rozbor radioaktivního rozpadu. Na proces budeme nahlížet jako na  $N_0$  nezávislých pokusů s dvěma možnými výsledky: 1) daný atom se

během doby  $t$  nerozpadne, 2) daný atom se během doby  $t$  rozpadne. Pravděpodobnosti  $P(N)$ , že se v čase  $t$  nerozpadne právě  $N$  atomů, jsou tedy dány binomickým rozdělením,

$$P(N) = \binom{N_0}{N} p^N (1-p)^{N_0-N}, \quad N = 0, 1, 2, \dots, N_0, \quad (19)$$

přičemž pravděpodobnost „přežití“ atomu je  $p = e^{-\lambda t}$ . Po dosazení této funkce do vztahů pro binomické rozdělení dostaneme statistické charakteristiky počtu nerozpadlých atomů v závislosti na čase:

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= N_0 p = N_0 e^{-\lambda t}, \\ \sigma &= \sqrt{N_0 p \cdot (1-p)} = \sqrt{N_0 e^{-\lambda t} \cdot (1-e^{-\lambda t})}, \\ \delta &= \frac{1}{\sqrt{N_0}} \sqrt{\frac{1-p}{p}} = \sqrt{\frac{e^{\lambda t} - 1}{N_0}}. \end{aligned} \quad (20)$$

Jak je z posledního vztahu patrné, relativní fluktuace počtu nerozpadlých atomů s rostoucím časem (a tedy s ubývajícím počtem nerozpadlých atomů) exponenciálně narůstá.

Pro dostatečně velké časy je pravděpodobnost  $p = e^{-\lambda t}$  „přežití“ atomu malá a binomické rozdělení je možné nahradit rozdělením Poissonovým.

### **Příklad 5** (Model pohybu elektronů v kovu vlivem elektrického pole)

Volné elektrony v kovu podle klasické fyziky vykonávají tepelný pohyb s obrovskými rychlostmi. Tyto tepelné rychlosti jsou zcela nahodilé a jejich střední hodnota je proto nulová. V elektrickém poli elektrony navíc vykonávají uspořádaný pohyb ve směru elektrického pole s rychlostí, jež je sice o mnoho řádů menší než rychlost tepelná, ale její střední hodnota je nenulová. Tuto střední hodnotu, kterou nazýváme rychlostí driftovou (unášivou), máme určit z modelu náhodných srážek elektronu s poruchami krystalové mříže. Předpokládáme přitom, že při každé srážce elektron svou driftovou rychlost ztratí a že je známa střední doba mezi dvěma srážkami  $\tau$ .

### **Řešení**

Označme intenzitu elektrického pole v kovu  $E$ , náboj elektronu  $e$  a jeho hmotnost  $m$ . Jak vyplývá z Newtonova pohybového zákona, elektron se pod vlivem elektrické síly  $eE$  pohybuje se zrychlením

$$a = \frac{eE}{m}. \quad (21)$$

Mezi dvěma srážkami je elektron rovnoměrně urychlován. Je-li doba mezi dvěma po sobě jdoucími srážkami  $t$ , roste v tomto intervalu rychlost elektronu lineárně od nuly do maximální hodnoty  $at$ , poté elektron nabytou rychlost zase ztratí. Mezi srážkami se tak bude pohybovat průměrnou rychlostí  $\langle v \rangle = at/2$  a urazí dráhu  $s = \langle v \rangle t = at^2/2$ . Tyto vztahy jsou dobře známé ze středoškolské fyziky.

Další postup skrývá v sobě jisté úskalí. Při výpočtu výsledné průměrné rychlosti musíme vzít v potaz, že časový interval mezi srážkami se náhodně mění. Označme symbolem  $t_k$  dobu mezi srážkou  $k-1$  a  $k$ , kde  $k=1,2,\dots,N$  je pořadí srážek a  $N \rightarrow \infty$ . Uvedeme si nejdříve řešení, které se v učebnicích fyziky objevuje poměrně často (např. [25], str. 448), ale není úplně korektní. Chyba spočívá ve způsobu středování, neboť určuje driftovou rychlost  $v_d$  jako střední hodnotu dílčích rychlostí  $\langle v_k \rangle = at_k/2$  mezi dvěma srážkami:

$$v_d = \frac{\frac{1}{2}at_1 + \frac{1}{2}at_2 + \dots + \frac{1}{2}at_N}{N} = \frac{a}{2} \cdot \frac{t_1 + t_2 + \dots + t_N}{N} = \frac{eE}{2m} \tau. \quad (22)$$

Takto ovšem nelze průměrnou rychlost počítat! (Připomeňme si v této souvislosti typickou úlohu ze základní školy: Automobil jede 3 hodiny rychlostí 50 km/h a 1 hodinu rychlostí 90 km/h. Jaká je jeho průměrná rychlost? Odpověď zní 60 km/h, nikoli 70 km/h.) Střední rychlost se počítá správně ze vztahu

$$v_d = \frac{\frac{1}{2}at_1^2 + \frac{1}{2}at_2^2 + \dots + \frac{1}{2}at_N^2}{t_1 + t_2 + \dots + t_N} = \frac{a}{2} \cdot \frac{\frac{t_1^2 + t_2^2 + \dots + t_N^2}{N}}{\frac{t_1 + t_2 + \dots + t_N}{N}} = \frac{a}{2} \cdot \frac{\langle t^2 \rangle}{\langle t \rangle}. \quad (23)$$

Pokud bychom nyní ztotožnili  $\langle t^2 \rangle$  s  $\langle t \rangle^2$ , obdrželi bychom vztah (22). To by ovšem bylo možné jen pro rozdělení bez disperze, tj. pro rozdělení, ve kterém by doby mezi srážkami byly stejné. K přesnému určení vztahu mezi středními hodnotami  $\langle t^2 \rangle$  a  $\langle t \rangle$  potřebujeme znát rozdělení, jímž se intervaly mezi srážkami řídí. Jelikož pravděpodobnost příští srážky elektronu není ovlivněna dobou, která uplynula od jeho minulé srážky, jde o rozdělení exponenciální. S využitím vztahů  $\langle t \rangle = \tau$ ,  $\langle t^2 \rangle = 2\tau^2$  pro exponenciální rozdělení (viz (15)) dostáváme pro driftovou rychlost hodnotu dvojnásobnou:

$$v_d = \frac{a}{2} \cdot \frac{2\tau^2}{\tau} = \frac{a}{2} 2\tau = \frac{eE}{m} \tau. \quad (24)$$

Pokusme se tento vztah zdůvodnit přímo, bez odkazu na exponenciální rozdělení. Elektron se *těsně po srážce* v průměru znovu srazí za dobu  $\tau$ . Protože ale doba do příští srážky není ovlivněna dobou od minulé srážky, platí i pro *ostatní* elektrony v kovu, že se v průměru srazí za dobu  $\tau$ . Tato úvaha platí i směrem do minulosti. Průměrná doba od předchozí srážky pro právě se srážející elektron je  $\tau$  stejně jako pro každý jiný elektron v daném okamžiku. Průměrná rychlost všech elektronů v daném okamžiku je proto  $\langle at \rangle = a\tau$ . Střední hodnotu je nutné počítat z rychlostí všech elektronů v daném okamžiku, není možné toto středování zúžit jen na ty elektrony ze statistického souboru, které se nacházejí bezprostředně před srážkou s ionty krystalové mříže.

### 4.3 Maxwellovo rozdělení rychlostí

J. C. Maxwell (1831-1879), známý především svými pracemi z oblasti elektromagnetického pole [26], publikoval roku 1860 vzorec pro rovnovážné rozdělení rychlostí molekul v plynu, který dnes nese jeho jméno. Šlo o vůbec první netriviální využití metod statistické fyziky. Uvedeme si zde jeden z možných způsobů jeho odvození [27]. Vyjdeme přitom ze dvou předpokladů:

- Jednotlivé složky rychlostí  $v_x, v_y, v_z$  jsou na sobě statisticky nezávislé. Speciálně to např. znamená, že určitá hodnota  $x$ -ové složky rychlosti nemá vliv na rozdělení rychlostí ve směru osy  $y$ .
- Rozdělení rychlostí je izotropní, tj. ve všech směrech stejné.

Označme  $dP_x = g_x(v_x)dv_x$  pravděpodobnost, že  $x$ -ová složka rychlosti molekuly se nachází v úzkém intervalu  $(v_x, v_x + dv_x)$ . Hustota pravděpodobnosti  $g_x(v_x)$  pro  $x$ -ovou složku rychlosti je prozatím neznámou funkcí. Podobně označíme  $g_y(v_y)$  a  $g_z(v_z)$  hustoty pravděpodobnosti pro zbývající dvě složky.

Z nezávislosti složek vyplývá, že pravděpodobnost  $dP$  nalezení vektoru  $\vec{v}$  v oblasti  $(v_x, v_x + dv_x) \times (v_y, v_y + dv_y) \times (v_z, v_z + dv_z)$ , je dána součinem dílčích pravděpodobností  $dP_x$ ,  $dP_y$  a  $dP_z$  pro jednotlivé složky:

$$dP = g_x(v_x)dv_x \cdot g_y(v_y)dv_y \cdot g_z(v_z)dv_z = f(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z. \quad (1)$$

V tomto vztahu zavedená funkce  $f(\vec{v}) \equiv g_x(v_x) \cdot g_y(v_y) \cdot g_z(v_z)$  představuje hustotu pravděpodobnosti pro vektor rychlosti.

V dalších úvahách budeme uplatňovat již pouze předpoklad izotropie rozdělení rychlostí. Z izotropie plyne především  $g_x = g_y = g_z \equiv g$ . Jelikož rozdělení pravděpodobnosti pro pohyb molekuly vlevo a vpravo musí být stejné, je  $g(v_x) = g(-v_x)$ . Funkce  $g$  závisí tak pouze na absolutní hodnotě svého argumentu, nebo – ekvivalentně – na jeho kvadrátu. Pišme  $g(v_x) \equiv G(v_x^2)$ .

Z důvodu izotropie nemůže ani rozdělení  $f(\vec{v})$  záviset na směru vektoru  $\vec{v}$ , může být funkcí pouze jeho velikosti  $v \equiv |\vec{v}|$ , resp. kvadrátu velikosti  $v^2 \equiv v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ . Pišme  $f(\vec{v}) = F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ .

Spojení všech těchto podmínek vede k funkcionální rovnici

$$F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = G(v_x^2) G(v_y^2) G(v_z^2). \quad (2)$$

Exaktní způsob jejího řešení by kopíroval postup z Příkladu 1 oddílu 4.2 pro exponenciální rozdělení – porovnejme rovnici (2) s rovnicí (4.2-1). Tentokrát dáme přednost rychlejšímu intuitivnímu přístupu. Jelikož při násobení se argumenty funkce  $G$  sčítají, musí jít o exponenciální funkci obecného tvaru

$$G(v_x^2) = C \cdot e^{-\lambda v_x^2}. \quad (3)$$

Jde tedy o normální rozdělení. Po dosazení za normovací konstantu ze vztahů (4.1-10) dostáváme vyjádření pravděpodobností pro jednotlivé složky a vektor rychlostí ve tvaru

$$dP_i = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \cdot e^{-\lambda v_i^2} dv_i, \quad i = x, y, z, \quad (4)$$

$$dP = \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{3/2} \cdot e^{-\lambda v^2} d^3\vec{v}. \quad (5)$$

Stanovení hodnoty parametru  $\lambda$  na chvíli odložíme.

### Příklad 1 (Statistické charakteristiky Maxwellova rozdělení pro složky rychlosti)

Určete statistické parametry rozdělení (4) pro  $i$ -tou složku rychlosti: nejpravděpodobnější rychlost (modus)  $v_{i,p}$ , střední rychlost  $v_{i,s}$ , střední kvadratickou rychlost  $v_{i,k}$ , směrodatnou odchylku  $\sigma_i$ , a nakonec střední hodnotu kinetické energie  $E_i = m v_i^2 / 2$  pro pohyb ve směru  $i$ -té osy.

### Řešení

Statistické charakteristiky nezávisí na volbě komponenty rychlosti, budeme je provádět pro její  $x$ -ovou složku.

Nejpravděpodobnější rychlost rozdělení (4) je zřejmě nulová,  $v_{x,p} = 0$ .

Střední hodnota  $x$ -té složky rychlosti je rovněž nulová,

$$v_{x,s} \equiv \langle v_x \rangle = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} v_x e^{-\lambda v_x^2} dv_x = 0, \quad (6)$$

neboť je dána integrálem z liché funkce.

Integrál pro střední hodnotu kvadrátu rychlosti určíme z posledního vzorce (C-5):

$$v_{x,k}^2 \equiv \langle v_x^2 \rangle = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-\lambda v_x^2} dv_x = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \cdot \frac{1}{2\lambda} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} = \frac{1}{2\lambda}, \quad (7)$$

Kvadratická rychlost, směrodatná odchylka a střední kinetická energie pro pohyb ve směru osy  $x$  jsou

$$v_{x,k} = \sigma_x = \frac{1}{\sqrt{2\lambda}}, \quad (8)$$

$$E_x = \frac{m v_{x,k}^2}{2} = \frac{m}{4\lambda}. \quad (9)$$

■

Ke stanovení parametru  $\lambda$  již obecné matematické úvahy nevedou, je nutná konfrontace důsledků tohoto rozdělení s nějakým fyzikálním zákonem. Mohli bychom např. z rozdělení (3)

odvodit rovnici pro tlak plynu (viz Příklad 7 tohoto oddílu) a výsledek porovnat se stavovou rovnicí. Zvolíme jednodušší postup a parametr  $\lambda$  určíme ze střední kinetické energie jedné molekuly.

### Příklad 2 (Stanovení parametru $\lambda$ Maxwellova rozdělení z kinetické energie)

Na základě proměřování tepelných kapacit plynů bylo v 19. století zjištěno, že na každý stupeň volnosti translačního pohybu molekuly připadá střední kinetická energie  $1/2 kT$ , kde  $k$  je Boltzmannova konstanta. Určete na tomto základě parametr  $\lambda$  Maxwellova rozdělení (4).

#### Řešení

Z rozdělení (4) jsme v předchozím příkladu určili střední hodnotu kinetické energie molekuly ve směru osy  $x$ ,

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \frac{m}{4\lambda}. \quad (10)$$

Porovnáním tohoto výsledku s experimentální hodnotou  $1/2 kT$  dostaneme okamžitě

$$\lambda = \frac{m}{2kT}. \quad (11)$$

Parametr  $\lambda$  je tedy nepřímo úměrný termodynamické teplotě  $T$ . Úplný tvar rozdělení  $x$ -ové složky rychlosti je tak

$$dP_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot e^{-mv_x^2/2kT} dv_x. \quad (12)$$

Stejný vztah samozřejmě platí i pro zbývající dvě složky. Povšimněme si, že rozdělení (12) má formu M-B rozdělení pro rozlišitelné částice (2.3-10), nyní ovšem ve variantě pro spojitě se měnící stavy. ■

### Příklad 3 (Maxwellovo rozdělení složek hybnosti a kinetické energie)

Z Maxwellova rozdělení složky rychlosti  $v_x$  odvoďte

a) rozdělení složky hybnosti  $p_x = mv_x$ ,

b) rozdělení  $x$ -ové složky kinetické energie částice  $E_x = mv_x^2/2$ .

#### Řešení

Začneme obecnou úvahou. V obou úkolech jde o přechod od náhodné veličiny  $X$  k jiné náhodné veličině  $Y$ , přičemž mezi jejich hodnotami je jistá funkční závislost  $x = h(y)$ . Systematicky se tento přechod realizuje prostřednictvím distribučních funkcí obou náhodných veličin, viz např. [28], kap. 3. Zde zvolíme více intuitivní přístup, který je založen přímo na práci s hustotami pravděpodobnosti. Předpokládejme pro jednoduchost, že funkce  $h$  je v celém oboru proměnné  $y$  rostoucí a diferencovatelná. Pravděpodobnost, že náhodná veličina  $X$

nabývá své hodnoty z intervalu  $(x, x + dx)$ , je shodná s pravděpodobností, že náhodná veličina  $Y$  nabývá hodnotu z intervalu  $(y, y + dy)$ , přičemž si oba intervaly v zobrazení  $h$  odpovídají:  $x = h(y)$ ,  $x + dx = h(y + dy)$ ,  $dx = h(y + dy) - h(y) \approx h'(y)dy$ . Pro hustoty pravděpodobností  $f(x)$  a  $g(y)$  pak platí

$$\begin{aligned} dP_Y(y, y + dy) &= dP_X(x, x + dx), \\ g(y) dy &= f(x) dx = f[h(y)]h'(y) dy, \end{aligned} \quad (13)$$

tj.

$$g(y) = f[h(y)]h'(y). \quad (14)$$

a) V tomto případě ztotožníme původní proměnnou  $x$  s rychlostí  $v_x$  a novou proměnnou  $y$  s hybností  $p_x = mv_x$ . Pak  $v_x = p_x/m$  a  $dv_x = dp_x/m$ . Po dosazení za rychlost a její diferenciál obdržíme

$$dP(p_x, p_x + dp_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot e^{-mv_x^2/2kT} dv_x = \frac{1}{\sqrt{2\pi mkT}} \cdot e^{-p_x^2/2mkT} dp_x. \quad (15)$$

b) Proměnné  $v_x$  nyní odpovídá proměnná  $E_x = mv_x^2/2$ . Pomocí energie vyjádříme rychlost a její diferenciál:  $v_x = \pm\sqrt{2E_x/m}$ ,  $dv_x = \pm\sqrt{1/2mE_x}dE_x$ . Je nutné neopomenout, že intervalu energie  $(E_x, E_x + dE_x)$  odpovídají dva stejně dlouhé intervaly možných rychlostí, totiž  $(v_x, v_x + dv_x)$  a  $(-v_x - dv_x, -v_x)$  (předpokládáme  $v_x > 0$ ). Tedy

$$dP(E_x, E_x + dE_x) = 2\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \cdot e^{-mv_x^2/2kT} dv_x = \frac{1}{\sqrt{\pi kT}} \cdot \frac{e^{-E_x/kT}}{\sqrt{E_x}} dE_x. \quad (16)$$

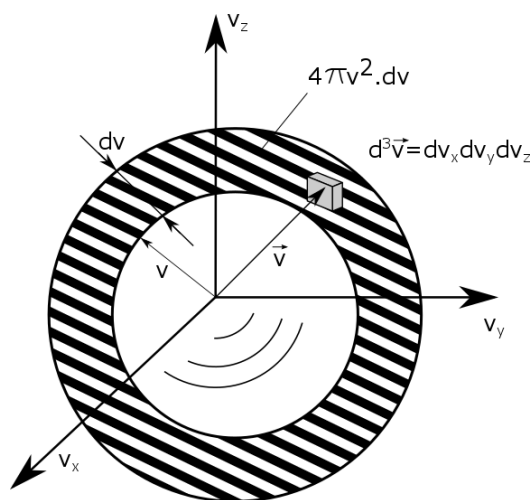
■

#### Příklad 4 (Maxwellovo rozdělení velikosti rychlosti)

Z Maxwellova rozdělení (5) pro vektor rychlosti  $\vec{v}$  odvoďte Maxwellovo rozdělení pro velikost rychlosti  $v = |\vec{v}|$ .

#### Řešení

V tomto případě se zajímáme pouze o velikost vektoru. Jelikož orientace vektoru může být libovolná, může jeho koncový bod ležet kdekoli na povrchu koule o poloměru  $v$ . Situaci ve vektorovém prostoru rychlostí názorně zachycuje obrázek.



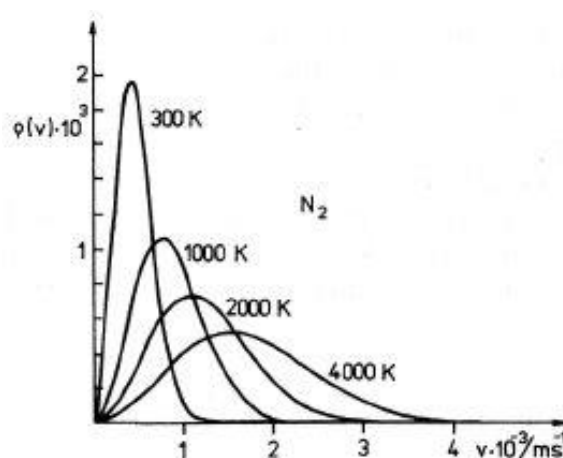
Z matematického hlediska jde o marginální rozdělení původního vektorového rozdělení, u něhož se nezajímáme o úhlové proměnné. Formální postup by spočíval v přechodu od kartézských souřadnic do sférických a v integraci přes úhlové proměnné. Zvolíme názornější postup. Pravděpodobnost nalezení koncového bodu vektoru  $\vec{v}$  v oblasti, vymezené poloměry  $v$  a  $v + dv$ , dostaneme zřejmě nahrazením elementárního objemu  $d^3\vec{v} = dv_x dv_y dv_z$  vektorového rozdělení objemem  $4\pi v^2 dv$  tenké kulové slupky o vnitřní ploše  $4\pi v^2$  a tloušťce  $dv$ . Dostaneme

$$dP = \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\lambda v^2} 4\pi v^2 dv. \quad (17)$$

Za parametr  $\lambda$  dosadíme ještě jeho vyjádření (11) a hustotu pravděpodobnosti pro rozdělení velikostí rychlosti dostaneme v konečném tvaru

$$\rho(v) = 4\pi \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{3/2} v^2 e^{-\lambda v^2} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 e^{-m v^2 / 2kT}, \quad v \geq 0. \quad (18)$$

Tvar této funkce pro několik teplot zachycuje graf.



Zdroj: [http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz\\_fyziky\\_pro\\_DS/display.php/molekul/5\\_6](http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/molekul/5_6)



**Příklad 5** (Statistické charakteristiky Maxwellova rozdělení pro velikost rychlosti)

- a) Ověřte, že hustota pravděpodobnosti (17) resp. (18) pro velikost rychlosti je správně normována na jednotku.
- b) Určete charakteristické rychlosti molekul v plynu: nejpravděpodobnější, střední a střední kvadratickou.

**Řešení**

Potřebné integrály budeme určovat ze vzorců (C-1) Doplnku C. Je dobré si uvědomit, že na rozdíl od složek rychlostí je velikost rychlosti vždy nezáporná. Oblastí integrace tak bude interval  $(0, \infty)$ .

- a) Normování hustoty pravděpodobnosti

$$\int_0^{\infty} \rho(v) dv = 4\pi \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^2 e^{-\lambda v^2} dv = 4\pi \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{3/2} \frac{1}{4\lambda} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} = 1. \quad (19)$$

- b) Nejpravděpodobnější rychlost (modus rychlosti)  $v_p$  odpovídá maximu funkce  $\rho(v)$ . Maximum hledáme z rovnice

$$\rho'(v) \sim \frac{d}{dv} (v^2 e^{-\lambda v^2}) = 2v\lambda e^{-\lambda v^2} \left(\frac{1}{\lambda} - v^2\right) = 0. \quad (20)$$

Kořeny  $v = 0$  a  $v = \infty$  odpovídají minimům funkce na krajích intervalu. Maximum je v bodě

$$v_p = \sqrt{\frac{1}{\lambda}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

Střední rychlost  $v_s$  je

$$v_s = \int_0^{\infty} v \rho(v) dv = 4\pi \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\lambda v^2} dv = 4\pi \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{3/2} \frac{1}{2\lambda^2} = \sqrt{\frac{4}{\pi\lambda}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (21)$$

Střední kvadratická rychlost  $v_k$  je definována jako odmocnina ze střední hodnoty kvadrátu rychlosti,  $v_k \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ :

$$v_k^2 = \int_0^{\infty} v^2 \rho(v) dv = 4\pi \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\lambda v^2} dv = 4\pi \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^{3/2} \frac{3}{2(2\lambda)^2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} = \frac{3kT}{m}, \quad (22)$$

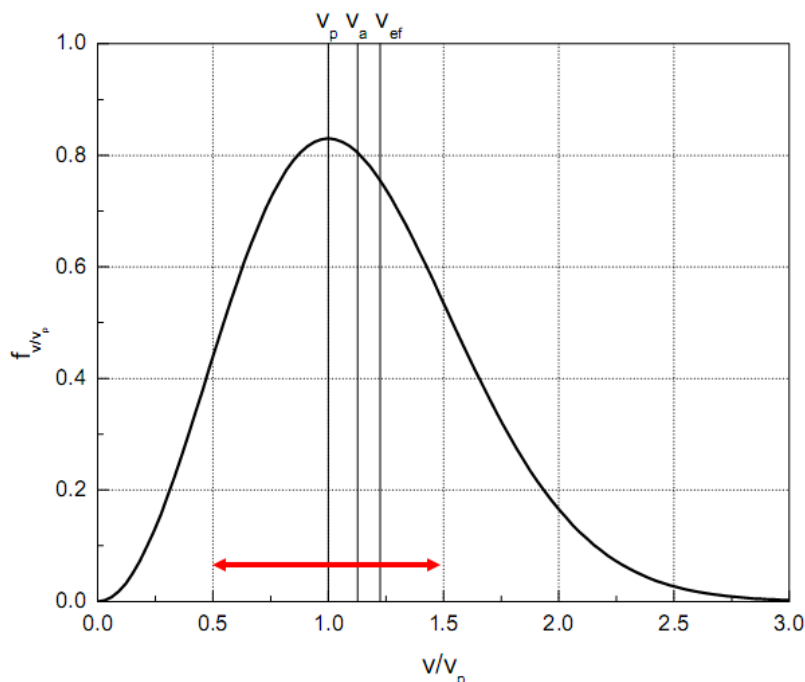
$$v_k = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

Střední kvadratická rychlost udává současně střední hodnotu kinetické energie molekuly,

$$\langle \varepsilon \rangle = \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{mv_k^2}{2} = \frac{3}{2}kT. \quad (23)$$

Výsledná kinetická energie částice je dána součtem tří jejích kartézských složek. Faktor 3 ve výsledku je tak v souladu s ekvipartičním teorémem z Příkladu 9.

Charakteristické rychlosti molekul jsou v poměru  $v_p : v_s : v_k = \sqrt{2} : \sqrt{8/\pi} : \sqrt{3}$ , příliš se tedy od sebe neliší. Molekuly se v plynu pohybují rychlostmi řádově  $v \sim \sqrt{kT/m}$ .



Legenda:  $v_p$  – nejpravděpodobnější,  $v_a$  – střední,  $v_{ef}$  – střední kvadratická rychlost

Zdroj: [http://wiki.matfyz.cz/index.php?title=6.\\_Základy\\_kinetické\\_theorie](http://wiki.matfyz.cz/index.php?title=6._Základy_kinetické_theorie)

■

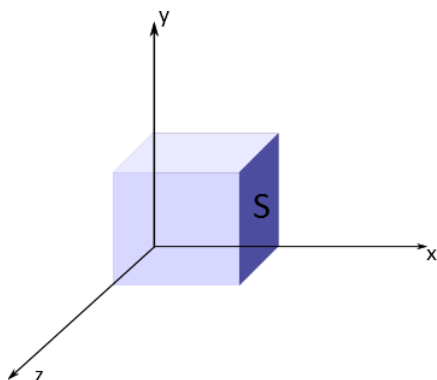
Dnes se již na základní škole žáci učí, že tlak plynu na stěnu je vyvolán nárazy jeho molekul. Tuto kinetickou představu zavedl do fyziky poprvé Daniel Bernoulli [29], člen švýcarského rodu slavných matematiků a fyziků, již roku 1738. Ten také z této představy odvodil, že tlak plynu je přímo úměrný kvadrátu rychlosti částic, ze kterých je plyn složen (moderní pojem atomů a molekul se utvářel až později), a nepřímo úměrný objemu nádoby:

$$p \sim \frac{1}{V} v^2. \quad (24)$$

V tomto vztahu symbol  $p$  představuje tlak (nezaměňovat s hybností),  $v$  je rychlost plynu (upřesnění bude v úloze) a  $V$  je objem nádoby, v níž je plyn uzavřen. Poněkud pozměněnou ideu odvození si předvedeme – nejdříve zjednodušeně – v následující úloze.

### Příklad 6 (Zjednodušený model tlaku plynu)

Odvoďte vztah mezi tlakem plynu na stěnu nádoby a rychlostmi jeho molekul. Předpokládejte pro jednoduchost, že všechny molekuly mají stejnou rychlost.



### Řešení

Začneme připomínkou Newtonova pohybového zákona, podle kterého je síla, působící na nějaký objekt, rovna hybnosti, předané objektu za jednotku doby. Matematicky vyjádřeno

$$\vec{F} = \frac{d\vec{H}}{dt}. \quad (25)$$

Hybnost zde budeme značit symbolem  $h$  nebo  $H$ , obvyklý symbol  $p$  bude rezervován pro tlak.

Každá molekula při odrazu předá stěně část své hybnosti a bude tak na ni po krátkou dobu srážky působit silou. Podle předchozího vztahu bude celková průměrná síla, působící na stěnu od odrážejících se molekul, rovna celkové změně hybnosti molekul, které za jednotku doby na tuto stěnu dopadnou. Zavedme si kartézský systém souřadnic  $x, y, z$ , tak, aby stěna byla kolmá k ose  $x$  a ležela vpravo od molekul plynu. Molekula o hmotnosti  $m$  má před dopadem rychlost  $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ , kde  $v_x > 0$ , po pružném odrazu bude mít rychlost  $\vec{v}' = (-v_x, v_y, v_z)$ . Stěně tak předá hybnost  $\vec{h} = m\vec{v} - m\vec{v}' = (2mv_x, 0, 0)$ , číselně  $h = 2mv_x$ .

V další fázi stanovíme celkovou změnu hybnosti molekul, které na stěnu dopadnou za jednotku doby. Podle předpokladu mají všechny molekuly stejnou rychlost  $v$ . Abychom se vyhnuli integracím ve sférických souřadnicích, nahradíme izotropní rozdělení rychlostí do jednotlivých směrů předpokladem, že  $1/6$  molekul se pohybuje v kladném směru osy  $x$ ,  $1/6$  se pohybuje v záporném směru osy  $x$ , a totéž platí i pro zbývající osy. Za dobu  $dt$  dopadnou na stěnu molekuly ze vzdálenosti nejvýše  $v dt$ , tj. z objemu  $Sv dt$ , kde  $S$  je obsah stěny. Nachází-li se v jednotce objemu  $n$  molekul, bude počet dopadů na stěnu  $n/6 \cdot Sv dt$ , přitom každá dopadající molekula změní po odrazu svou hybnost o  $2mv$ . Celková hybnost, předaná stěně za dobu  $dt$ , bude tedy

$$dH = \frac{n}{6} Sv dt 2mv. \quad (26)$$

Předané hybnosti odpovídá síla a tlak

$$F = \frac{dH}{dt} = \frac{1}{3}nmv^2S, \quad p = \frac{F}{S} = \frac{1}{3}nmv^2. \quad (27)$$

Hustotu molekul  $n$  nahradíme ještě podílem  $N/V$ , kde  $N$  je celkový počet molekul v plynu a  $V$  je objem nádoby:

$$pV = \frac{1}{3}Nm v^2. \quad (28)$$

Navzdory všem zjednodušením (všechny molekuly mají stejnou rychlost a pohybují se pouze ve směrech kartézských os) je tento vzorec překvapivě správný, pokud ovšem kvadrát rychlosti nahradíme jeho střední hodnotou:  $v^2 \rightarrow \langle v^2 \rangle$ .

Podrobné řešení ve sférických souřadnicích, beroucí v potaz různou velikost i různý směr rychlostí molekul, lze nalézt např. v [30].

■

**Příklad 7** (Odvození stavové rovnice ideálního plynu z Maxwellova rozdělení)

Z Maxwellova rozdělení rychlostí (4) či (12) odvoďte stavovou rovnici ideálního plynu (závislost tlaku na teplotě a objemu).

### Řešení

Idea řešení je stejná jako v předchozí úloze, budeme proto postupovat rychleji. Opět předpokládáme, že stěna je kolmá na osu  $x$  a molekuly plynu, které na ni dopadají zleva, se od ní pružně odrážejí. Hybnost  $h$ , kterou molekula předá stěně, závisí pouze na komponentě  $v_x$ :  $h = 2mv_x$ . Molekuly dopadající na stěnu mají  $x$ -ovou složku rychlosti kladnou,  $v_x > 0$ .

Počet molekul v jednotce objemu, jejichž  $x$ -ové složky rychlosti leží v malém intervalu od  $v_x$  do  $v_x + dv_x$ , je zřejmě

$$dn = n dP_x = n \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \cdot e^{-\lambda v_x^2} dv_x, \quad (29)$$

kde  $n = N/V$  je hustota molekul a  $\lambda = m/2kT$ . Tyto molekuly dopadnou za čas  $dt$  na stěnu z objemu  $dV = S v_x dt$ , kde  $S$  je obsah stěny.

Hybnost, kterou stěně předají molekuly s rychlostmi z intervalu  $(v_x, v_x + dv_x)$ , je zřejmě

$$d^2H = h dn dV = 2mv_x n dP_x S v_x dt = 2mnS dt v_x^2 dP_x. \quad (30)$$

Celkovou hybnost, předanou za čas  $dt$  ploše, dostaneme integrací tohoto výrazu přes všechny možné rychlosti  $v_x > 0$  dopadajících molekul:

$$dH = 2mnS dt \int_0^{\infty} v_x^2 dP_x. \quad (31)$$

Nejdříve vypočteme integrál:

$$\int_0^{\infty} v_x^2 dP_x = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 dP_x = \frac{1}{2} \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2} \frac{kT}{m} \quad (32)$$

(viz (22)). Po dosazení do předchozího výrazu dostaneme tlak

$$p = \frac{dH}{S dt} = nm \langle v_x^2 \rangle = \frac{NkT}{V}, \quad (33)$$

což je hledaná stavová rovnice. ■

V jednom molu látky je počet molekul rovný Avogadrovu číslu  $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ . Vynásobením Avogadrova čísla a Boltzmannovy konstanty  $k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  dostaneme molární plynovou konstantu  $R = N_A k = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Stavová rovnice (33) přechází tak pro jeden mol látky do známého tvaru  $pV = RT$ .

Hodnotu parametru  $\lambda = m/2kT$  jsme v Příkladu 2 odvodili z experimentálně stanovené střední kinetické energie, připadající na pohyb ve směru některé kartézské osy. I stavová rovnice byla původně určena experimentálně. Hodnotu tohoto parametru jsme tak mohli určit i z konfrontace Maxwellova rozdělení s experimentálně stanovenou stavovou rovnicí (33).

Maxwellovo rozdělení složky rychlosti  $v_x$  má tvar  $dP_x \sim e^{-E_x/kT} dv_x$ , kde  $E_x = mv_x^2/2$  představuje tu část celkové energie částice, která závisí na rychlosti  $v_x$ . Jde o speciální případ Maxwellova-Boltzmannova rozdělení spojité veličiny. Tento vzorec lze v klasické statistické fyzice zobecnit pro jakoukoli spojitou veličinu  $\xi$ , která patří mezi tzv. kanonické proměnné. Pokud stupeň volnosti, popsany souřadnicí  $\xi$ , přispívá k celkové energii  $E$  částice aditivním příspěvkem  $E_\xi = \varepsilon(\xi)$ , pak rozdělení tohoto parametru má obecně tvar

$$dP(\xi, \xi + d\xi) = C \cdot e^{-\varepsilon(\xi)/kT} d\xi, \quad (34)$$

přičemž hodnota konstanty  $C$  je dodatečně určována z normovací podmínky

$$\int_{\xi} dP = C \cdot \int_{\xi} e^{-\varepsilon(\xi)/kT} d\xi = 1. \quad (35)$$

Pokud parametr  $\xi$  představuje souřadnici polohy (a energie  $E_\xi$  je tudíž potenciální energií, spojenou s touto souřadnicí), mluvíme o Boltzmannově rozdělení pro polohu.

### **Příklad 8** (Boltzmannovo rozdělení molekul v gravitačním poli)

Plyn uzavřený v nádobě sestává z  $N$  molekul o hmotnosti  $m$  a teplotě  $T$ . Svisle postavená nádoba o vodorovné základně  $S$  a výšce  $H$  se nachází v homogenním tíhovém poli o intenzitě  $g$ .

a) Určete rozdělení molekul v závislosti na výšce  $h$  nad spodní základnou,  $0 \leq h \leq H$ . Jaká je průměrná výška molekul nad spodním dnem nádoby?

b) Rozdělení molekul v neomezeném sloupci vzduchu na zemském povrchu aproximujte předchozím vztahem pro  $H \rightarrow \infty$ .

c) Jaký je tlak vzduchu ve výšce  $h$  nad povrchem ve srovnání s tlakem  $p_0$  v nulové výšce?

### Řešení

a) Potenciální energie jedné molekuly v homogenním gravitačním poli, nacházející se ve výšce  $h$  nad povrchem, je  $\varepsilon(h) = mgh$ . Souřadnice  $h$  patří mezi kanonické souřadnice, rozdělení molekul podle výšky je proto

$$dP(h, h + dh) = C \cdot e^{-mgh/kT} dh, \quad (36)$$

kde

$$C = \frac{1}{\int_0^H e^{-mgh/kT} dh} = \frac{mg/kT}{1 - e^{-mgH/kT}}. \quad (37)$$

Molekuly ubývají exponenciálně s výškou. Střední hodnota výšky molekuly nad dnem nádoby je

$$\langle h \rangle = C \cdot \int_0^H h e^{-mgh/kT} dh = \frac{kT}{mg} \left( 1 - \frac{mgH/kT}{e^{mgH/kT} - 1} \right). \quad (38)$$

(Integrál vypočteme integrací per partes nebo s pomocí programu pro symbolické operace, např. [31].)

b) Pro shora neomezený vzduchový sloupec na povrchu Země provedeme v předchozím rozdělení limitu  $H \rightarrow \infty$ :

$$dP(h, h + dh) = \frac{mg}{kT} \cdot e^{-mgh/kT} dh. \quad (39)$$

Vzduch je směsí různých plynů, především molekul dusíku a kyslíku, za  $m$  je tak nutné dosadit střední hmotnost, připadající na jednu molekulu směsi.

c) Označme  $N$  celkový počet molekul ve vzduchovém sloupci. Na tenkou vrstvu ve výšce od  $h$  do  $h + dh$  připadá zřejmě

$$dN = N dP(h, h + dh) = \frac{Nmg}{kT} \cdot e^{-mgh/kT} dh \quad (40)$$

molekul. V dostatečně tenké vrstvě je tlak v celém jejím objemu prakticky konstantní a můžeme tak na ni aplikovat stavovou rovnici  $p dV = dN kT$ . Z ní vyjádříme tlak

$$p(h) = \frac{dN}{dV} kT = \frac{Nmg}{kT} \cdot \frac{e^{-mgh/kT} dh kT}{S dh} = \frac{Nmg}{S} e^{-mgh/kT}. \quad (41)$$

Speciálně pro  $h=0$  dostáváme  $p_0 = Nmg / S$ , tedy nakonec

$$p(h) = p_0 e^{-mgh/kT}. \quad (42)$$

Tlak v nulové výšce lze změřit. Odvodili jsme tzv. barometrickou formuli ve tvaru, který vyhovuje pro nevelké změny výšky. Pro větší rozsah výšek nelze již teplotu  $T$  pokládat za konstantní. Navíc ani tíhové pole není konstantní a atmosféra není ve stavu termodynamické rovnováhy. ■

Často se setkáváme s takovou kanonickou proměnnou  $\xi$ , na kterou připadá příspěvek  $\varepsilon(\xi)$  k celkové energii, který je v této proměnné kvadratický,

$$\varepsilon(\xi) = \alpha \xi^2. \quad (43)$$

Zde  $\alpha$  je kladná konstanta, závislá na charakteru proměnné. Uveďme si některé typické příklady.

Už jsme se setkali s kinetickou energií částice ve směru  $i$ -té osy,

$$\varepsilon(v_i) = \frac{mv_i^2}{2}, \quad i=1,2,3. \quad (44)$$

V tomto případě je  $\xi = v_i$  a  $\alpha = m/2$ .

Vedle translačního pohybu může molekula vykonávat i rotační pohyb kolem některé ze tří svých (tzv. hlavních) os. Rotační energie kolem  $i$ -té osy,  $i = 1,2,3$ , je dána vztahem [32]

$$\varepsilon(\omega_i) = \frac{J_i \omega_i^2}{2},$$

kde  $\omega_i$  je úhlová rychlost rotace a  $J_i$  je moment setrvačnosti molekuly kolem této osy. Nyní je  $\xi = \omega_i$  a  $\alpha = J_i / 2$ .

A nakonec ještě jeden, velmi důležitý příklad. Atomy v molekulách nebo ionty v pevných látkách mohou vykonávat vibrační pohyby kolem svých rovnovážných poloh. Jak je známo ze středoškolské fyziky, potenciální energii malých oscilací lze vyjádřit ve tvaru

$$\varepsilon(x) = \frac{\kappa x^2}{2}, \quad (45)$$

kde  $x$  je výchylka oscilátoru (atomu v molekule nebo iontu v pevné látce) ze své rovnovážné polohy a konstanta  $\kappa$  - tzv. tuhost pružiny – charakterizuje velikost návratové síly  $F = -\kappa x$ .

Ukazuje se, že v případě tepelné interakce mezi částicemi připadá na každý kvadratický člen (43) v celkové energii stejná střední energie  $1/2 kT$  bez ohledu na charakter souřadnice  $\xi$  a

také bez ohledu na hodnotu konstanty  $\alpha$ . To je obsahem tzv. *ekvipartičního teorému*, tj. teorému stejného rozdělení energie.

### Příklad 9 (Ekvipartiční teorém)

Dokažte, že střední hodnota energie (43), počítaná z Maxwellova-Boltzmannova rozdělení pro částici, která je v tepelném kontaktu se svým okolím o teplotě  $T$ , je

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} kT, \quad (46)$$

nezávisle na charakteru (kanonické) souřadnice  $\xi \in (-\infty, +\infty)$  a hodnotě konstanty  $\alpha$ . Určete současně střední hodnotu a směrodatnou odchylku této souřadnice.

### Řešení

Souřadnice  $\xi$  (rychlost, výchylka, ...) se podle předpokladu řídí M-B rozdělením (34):

$$dP(\xi, \xi + d\xi) = C \cdot e^{-\alpha \xi^2 / kT} d\xi. \quad (47)$$

Pro výpočet následujících integrálů budeme opět využívat vzorce (C-5). Začneme stanovením škálovací konstanty  $C$ :

$$1 = \int dP(\xi, \xi + d\xi) = C \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha \xi^2 / kT} d\xi = C \cdot \sqrt{\frac{\pi kT}{\alpha}}, \quad (48)$$

$$dP(\xi, \xi + d\xi) = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi kT}} e^{-\alpha \xi^2 / kT} d\xi.$$

Střední hodnota souřadnice  $\xi$  je zřejmě nulová – integrandem je lichá funkce, přičemž se integruje přes celou číselnou osu. Střední hodnota kvadrátu souřadnice je

$$\langle \xi^2 \rangle = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi kT}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\alpha \xi^2 / kT} d\xi = \frac{kT}{2\alpha}. \quad (49)$$

Odtud dostáváme směrodatnou odchylku

$$\sigma = \sqrt{\langle \xi^2 \rangle} = \sqrt{\frac{kT}{2\alpha}} \quad (50)$$

a také střední tepelnou energii, připadající na souřadnici  $\xi$  molekuly:

$$\langle \varepsilon \rangle = \alpha \langle \xi^2 \rangle = \frac{kT}{2}. \quad (51)$$

■



K předchozímu příkladu je nutné uvést, že nezávislost střední energie na parametru  $\alpha$  vede ve skutečnosti k některým vážným rozporům. Především, i když příslušnou interakci limitním přechodem  $\alpha \rightarrow 0$  „vypneme“, ekvipartiční teorém jí bude stále přiřazovat tutéž střední energii  $kT/2$ . Tento logický rozpor vyřešila až kvantová fyzika. Ukazuje se, že ve skutečnosti střední energie na parametru  $\alpha$  závisí, přičemž tato závislost je významná především pro nízké teploty. Pro vysoké teploty (jak vysoké závisí na hodnotě  $\alpha$ ) lze ekvipartiční teorém v dobré aproximaci použít. Podrobněji se o tomto problému klasické statistické fyziky lze dočíst v [33], str. 550-552.

## Závěr

Od počátku 17. století se moderní matematika vyvíjela v úzkém vztahu s fyzikou. Galileo Galilei byl ohromen poznáním, že jazykem přírody je právě matematika. Připomeňme si v této souvislosti alespoň některá jména z počátků moderní vědy, např. Descartes, Huygens, Newton, Leibniz Johann a Jacob Bernoulliové, o něco později Daniel Bernoulli, Euler, Lagrange. Ti a mnozí další by měli v „kolonce zaměstnání“ uvedeno matematik a fyzik, případně ještě filosof a astronom.

Fourier na počátku 19. století zkoumal rovnice pro vedení tepla a objevil přitom trigonometrické řady. Výpočtem koeficientů těchto řad se zabýval Riemann a na světě byl Riemannův integrál. Gauss (mimořádně spolu s Weberem konstruktér prvního elektromagnetického telegrafu) roku 1801 z několika málo astronomických dat rekonstruoval trajektorii nově objevené planety Ceres s pomocí nové, k tomuto účelu navržené metody nejmenších čtverců.

Přeskočme do 20. století a za všechny polyhistory si připomeňme alespoň francouzského matematika, fyzika, filosofa a astronoma Poincarého. Kdyby nebylo Einsteina, byl by to pravděpodobně Poincaré, o kterém bychom se ve škole učili jako o tvůrci speciální teorie relativity.

Ve 20. století specializace ve vědách dosáhla již takového stupně, že se obě oblasti začaly od sebe vzdalovat. Fyzikové rozvíjejí své vlastní matematické oblasti, vytvářejí si vlastní matematickou terminologii a používají i vlastní formální matematický jazyk, např. v kvantových teoriích. Mají větší volnost v tvorbě matematických koncepcí a metod, které by z hlediska formální přesnosti u matematiků neobstály. Na druhé straně, i když jazykem přírody je matematika, určitě to není matematika založená na rigidním systému axiomů a přesných logických pravidel.

Toto rozdělení matematiky se specificky projevuje ve výuce matematiky a fyziky na středních a především vysokých školách. Na vysokých školách, kde studenti současně studují obory matematické a fyzikální, případně technické, jak tomu je na pedagogických fakultách, se tyto rozdíly projevují nejvýrazněji. Na počátku studia se studenti v hodinách matematické analýzy seznamují s pojmem limity, ve fyzice však v tutéž dobu potřebují k popisu pohybu těles v silových polích diferenciální rovnice. Jsme tak svědky paralelní výuky matematiky na odlišných úrovních: Na jedné straně matematiky „čistě“, na straně druhé matematiky „pro fyziky“, „pro techniky“ nebo „pro chemiky“.

Podobná situace je i v ostatních oborech. O mezipředmětových vztazích ve výuce na základních a středních školách se hodně mluví a hodně se v této oblasti teoreticky bádá, často je ale tato idea realizována spíše jen formálně. Jedním z důvodů může být i přetrvávající úzká oborová specializace učitelů.

Vrátíme-li se k matematice, jistě existují způsoby, jak obě oblasti matematiky – čistou a aplikovanou – alespoň částečně znovu propojit. Matematická statistika má ze své podstaty velmi blízko k nejrůznějším aplikacím v přírodních a společenských vědách, známá je její vazba na ekonomické obory. Tato práce je pokusem tuto její širokou paletu aplikací rozšířit a výuku matematické statistiky pro učitelská studia obohatit o některé přístupy statistické fyziky. Obě disciplíny mají mnoho společného nejen v názvu, ale především ve svých metodách.

## Doplňky

### A) Stirlingova formule

Při výpočtu faktoriálů a logaritmů je velice výhodné používat Stirlingovu formuli. Podle Stirlingovy formule [34] platí pro všechna přirozená čísla  $n$  identita

$$n! = \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \cdot e^{\frac{\theta}{12n}}, \quad (1)$$

kde  $0 < \theta < 1$ . Pro velká  $n$  je možné toto přesné vyjádření nahradit přiblížením

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n. \quad (2)$$

Relativní chyba této aproximace  $e^{1/12n} - 1 \approx 1/12n$  je již pro  $n=10$  menší než 1% a s rostoucím  $n$  rychle klesá k nule.

Po zlogaritmování identity (1) obdržíme další důležitou aproximaci:

$$\ln n! = \ln \sqrt{2\pi} + \frac{\theta}{12n} + n \left( \ln n - 1 + \frac{\ln n}{2n} \right), \quad (3)$$

$$\ln n! \approx n (\ln n - 1).$$

V posledním kroku jsme vypustili členy, které jsou pro velká  $n$  zanedbatelné ve srovnání s hlavním členem  $n (\ln n - 1)$ .

Poslední identitu můžeme elementárně odvodit [35] či lépe řečeno zdůvodnit. Integrál

$$\int_1^n \ln x \, dx = [x(\ln x - 1)]_1^n = n(\ln n - 1) + 1 \quad (4)$$

nahradíme schodovitou plochou (horním součtem)

$$1 \times \ln 2 + 1 \times \ln 3 + \dots + 1 \times \ln n = \ln n! \quad (5)$$

Pro velká  $k$  se obsahy „sloupečků“ o základně 1 a výšce  $k$  budou lišit jen málo od integrálů  $\int_{k-1}^k \ln x \, dx$ . Proto pro rostoucí hodnoty  $n$  bude řada (5) aproximovat integrál (4) se stále menší relativní chybou. Z porovnání pravých stran v (4) a (5) a po zanedbání jedničky na pravé straně (4) obdržíme aproximaci (3).

Ve statistické fyzice pracujeme obvykle s obrovskými čísly. Jelikož relativní rozestup  $1/n$  mezi sousedními čísly  $n$  a  $n+1$  je v těchto případech téměř nulový, můžeme na proměnnou  $n$  nahlížet jako na spojitou a využívat tak prostředků matematické analýzy, např. při vyšetřování průběhu funkcí.

## B) Metoda neurčitých Lagrangeových součinitelů

Metoda Lagrangeových neurčitých součinitelů se týká extrémů funkcí více proměnných, které ale nejsou navzájem nezávislé, jsou podřízeny vazbám. Uvažujme nejdříve funkci dvou proměnných  $f(x, y)$ . Jsou-li tyto proměnné nezávislé, pak nutná (nikoli postačující) podmínka pro extrém je

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial y} = 0 \quad (1)$$

Předpokládejme nyní, že obě proměnné  $x, y$  jsou spolu vázány jednou podmínkou (vazbou)

$$g(x, y) = C, \quad (2)$$

kde  $C$  je konstanta. Přirozený postup nalezení extrému spočívá v eliminaci jedné proměnné z vazbové podmínky, např.  $y = y(x)$ . Tím je vazbová podmínka  $g(x, y(x)) = C$  splněna identicky a tedy

$$\frac{d}{dx} g(x, y(x)) = \frac{\partial g}{\partial x} + \frac{\partial g}{\partial y} \frac{dy}{dx} = \frac{dC}{dx} = 0. \quad (3)$$

Po dosazení za  $y$  do funkce  $f$  dostaneme funkci jedné nezávisle proměnné. Podmínka pro extrém je nyní

$$\frac{d}{dx} f(x, y(x)) = \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{dx} = 0. \quad (4)$$

Tento postup narušuje symetrii mezi proměnnými, navíc ne vždy lze explicitně z vazbové podmínky vyjádřit jednu proměnnou pomocí zbývajících proměnných.

Předchozí postup lze ale modifikovat. Identitu (3), vyplývající z vazbové podmínky, vynásobíme libovolným parametrem  $\lambda$  a výsledek přičteme k podmínce (4) pro extrém. Dostaneme

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x} \right) + \left( \frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial g}{\partial y} \right) \frac{dy}{dx} = 0 \quad (5)$$

Nechť je dosud zcela libovolný parametr  $\lambda$  zvolen tak, aby výraz ve druhé závorce byl v extrémním bodě  $[x, y]$  nulový. Pak musí být nulový i výraz v první závorce. Dostáváme tak sadu dvou rovnic

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x} &= 0 \\ \frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial g}{\partial y} &= 0 \end{aligned} \quad (6)$$

jež jsou vzhledem k oběma proměnným symetrické. Mají sice rozdílný „původ“ – při jejich odvozování jsme jednu rovnici získali v důsledku speciální volby parametru  $\lambda$ , druhá

představuje vlastní podmínku pro extrém – to však z matematického hlediska není podstatné. Spolu s vazbovou podmínkou (2) dostáváme uzavřenou soustavu tří rovnic pro tři neznámé  $x$ ,  $y$  a  $\lambda$ .

Předchozí postup lze snadno zobecnit na hledání extrému funkce  $f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$   $n$  proměnných, které jsou podrobeny  $r$  vazbám:

$$g_i(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = C_i, \quad i = 1, 2, \dots, r \quad (7)$$

Každou vazbovou podmínku vynásobíme neurčitým součinitelem  $\lambda_i$  a přičteme k funkci  $f$ . Podmínka pro extrém je dána soustavou rovnic

$$\frac{\partial f}{\partial x_k} + \sum_{i=1}^r \lambda_i \frac{\partial g_i}{\partial x_k} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (8)$$

Tyto rovnice spolu s předchozími vazbovými podmínkami tvoří úplný systém pro  $n+r$  neznámých  $x_1, x_2, \dots, x_n, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_r$ .

Zda nalezený extrémální bod představuje maximum, minimum či inflexi je nutné rozhodnout na základě zkoumání vyšších derivací. Tímto problémem se již nebudeme zabývat, odkazujeme na standardní učebnice matematické analýzy, např. [21], str. 512.

Na závěr ještě uveďme, že ve fyzikální literatuře se při určování extrémů funkcí více proměnných preferuje použití diferenciálů před derivacemi, práce s diferenciály je názornější. Nutná podmínka pro extrém (8) má v diferenciálním vyjádření jednoduché vyjádření

$$df + \sum_{i=1}^r \lambda_i dg_i = 0 . \quad (9)$$

### C) Gaussovy integrály

V souvislosti s normálním a Maxwellovým rozdělením jsou užitečné tzv. Gaussovy integrály. Odvození vzorců, které si zde pouze naznačíme, lze nalézt např. v [35], dodatek D2. Platí

$$\int_0^{\infty} \xi^{2n} e^{-\lambda \xi^2} d\xi = \frac{1}{2} \frac{1 \cdot 3 \dots (2n-1)}{(2\lambda)^n} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \quad (1)$$

$$\int_0^{\infty} \xi^{2n+1} e^{-\lambda \xi^2} d\xi = \frac{n!}{2\lambda^{n+1}},$$

Parametr  $n = 0, 1, 2, \dots$  je nezáporné celé číslo, parametr  $\lambda$  je kladný.

Při odvozování těchto vzorců pro lichá  $n$  bychom použili substituce  $u = \lambda \xi^2$  a násobných integrací per partes. Pro  $n$  sudá vyjdeme z Gaussova integrálu [35]

$$\int_0^{\infty} e^{-\lambda \xi^2} d\xi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}. \quad (2)$$

Obě strany této identity, nahlížené jako na funkce parametru  $\lambda$ , podle tohoto parametru zderivujeme:

$$\frac{d}{d\lambda} \int_0^{\infty} e^{-\lambda \xi^2} d\xi = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{d}{d\lambda} \lambda^{-1/2}. \quad (3)$$

Po přenesení derivace levé strany za znamení integrálu a po provedení obou derivací obdržíme

$$\int_0^{\infty} \xi^2 e^{-\lambda \xi^2} d\xi = \frac{1}{4\lambda} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}. \quad (4)$$

Další derivace postupně povedou k vyšším hodnotám sudé mocniny  $\xi^{2n}$  za znamení integrálu.

Upozorníme ještě, že integračním oborem v integrálech (5) je interval  $(0, \infty)$ . Integrujeme-li přes celou číselnou osu  $(-\infty, \infty)$ , je nutné pravou stranu pro sudá  $n$  násobit dvěma (integrace sudé funkce), pro lichá  $n$  jsou integrály nulové. Konkrétně

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda \xi^2} d\xi = \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \xi e^{-\lambda \xi^2} d\xi = 0 \quad (5)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 e^{-\lambda \xi^2} d\xi = \frac{1}{2\lambda} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$$

# Literatura

- [1] Poissonovo rozdělení. cs.wikipedia.org. [Online] 12. 06 2015.  
[https://cs.wikipedia.org/wiki/Poissonovo\\_rozdeleni](https://cs.wikipedia.org/wiki/Poissonovo_rozdeleni)
- [2] K. Zvára, J. Štěpán: Pravděpodobnost a matematická statistika. Praha, MATFYZPRESS, 2006
- [3] Alternativní rozdělení. cs.wikipedia.org. [Online] [Citace: 12. 06 2015]  
[http://cs.wikipedia.org/wiki/Alternativni\\_rozdeleni](http://cs.wikipedia.org/wiki/Alternativni_rozdeleni)
- [4] Sumace. cs.wikipedia.org. [Online] [Citace: 12. 06 2015]  
<http://cs.wikipedia.org/wiki/Sumace>
- [5] F. Čulík, M. Noga: Úvod do štatistickej fyziky a termodynamiky. Bratislava, Alfa, 1982
- [6] Boltzmannova konstanta. cs.wikipedia.org. [Online] [Citace: 12. 06 2015]  
[http://cs.wikipedia.org/wiki/Boltzmannova\\_konstanta](http://cs.wikipedia.org/wiki/Boltzmannova_konstanta)
- [7] Druhý termodynamický zákon . cs.wikipedia.org. [Online] [Citace: 12. 06 2015]  
[http://cs.wikipedia.org/wiki/Druhý\\_termodynamický\\_zákon](http://cs.wikipedia.org/wiki/Druhý_termodynamický_zákon)
- [8] J., Kvasnica: Termodynamika. Praha, SNTL, 1965
- [9] J. Al-Khalili: Paradox. místo neznámé. Leda, 2014
- [10] ktf.upol.cz. statisticka fyzika. [Online] [Citace: 12. 06 2015]  
<http://www.ktf.upol.cz/tom/statfyz/predn-statsum2-4.pdf>
- [11] E. Schrödinger: Co je život? Duch a hmota. K mému životu. VUTIUM, 2006
- [12] Schrodingerovy-uvahy o mysli a vedomi . casopis.vesmir.cz. [Online] [Citace: 12. 06 2015] <http://casopis.vesmir.cz/clanek/schrodingerovy-uvahy-o-mysli-a-vedomi>
- [13] Population inversion. en.wikipedia.org. [Online] [Citace: 12. 06 2015]  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Population\\_inversion](https://en.wikipedia.org/wiki/Population_inversion)
- [14] P. Malý: Optika. UK Praha, Karolinum, 2008
- [15] lasery.wz.cz. [Online] [Citace: 12. 06 2015] <http://lasery.wz.cz>
- [16] en.wikipedia.org. Curie's law. [Online] [Citace: 12. 06 2015]  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Curie's\\_law](http://en.wikipedia.org/wiki/Curie's_law)
- [17] R. Feynman, R. Leighton, M.Sands: Feynmanovy přednášky z fyziky 2. Praha, Fragment, 2013
- [18] P. W. Atkins: The Second Law. New York, 1984
- [19] A. Ben Naim: Entropy and the Second Law. World Scientific, 2012

- [20] Matematika on line. mathonline.fme.vutbr.cz. [Online] [Citace: 12. 06 2015]  
<http://mathonline.fme.vutbr.cz/Lokalni-vazane-a-globalni-extremy/sc-97-sr-1-a-98/default.aspx>
- [21] V. Jarník: Diferenciální počet II. Praha, Academia, 1976
- [22] cs.wikipedia.org. Normalni rozdeleni. [Online] [Citace: 12. 06 2015]  
[http://cs.wikipedia.org/wiki/Normalni\\_rozdeleni](http://cs.wikipedia.org/wiki/Normalni_rozdeleni)
- [23] cs.wikipedia.org. Centrální \_limitní \_věta. [Online] [Citace: 12. 06 2015]  
[http://cs.wikipedia.org/wiki/Centrální\\_limitní\\_věta](http://cs.wikipedia.org/wiki/Centrální_limitní_věta)
- [24] en.wikipedia.org. wikipedia. [Online] [Citace: 12. 06 2015]  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Exponential\\_distribution](https://en.wikipedia.org/wiki/Exponential_distribution)
- [25] V. Hajko a kol.: Fyzika v príkladoch. Bratislava, Alfa, 1983
- [26] D. Mayer: Pohledy do minulosti elektrotechniky. Praha, Kopp, 2004
- [27] J. Blažek: Úvod do termodynamiky a statistické fyziky. České Budějovice, JU, 1993
- [28] P. Hebák, J. Kahounová: Počet pravděpodobnosti v příkladech. Praha, Informatorium, 1994
- [29] Daniel Bernoulli. cs.wikipedia.org. [Online] [Citace: 12. 06 2015]  
[http://cs.wikipedia.org/wiki/Daniel\\_Bernoulli](http://cs.wikipedia.org/wiki/Daniel_Bernoulli)
- [30] F. Závíška: Kinetická teorie plynů. Praha, 1951
- [31] wolframalpha.com. [Online] [Citace: 12. 06 2015] <http://www.wolframalpha.com>
- [32] J. Kvasnica: Mechanika. Praha, Academia, 2004
- [33] R. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands: Feynmanovy přednášky z fyziky 1. Praha, Fragment, 2000
- [34] cs.wikipedia.org. Stirlingův\_vzorec. [Online] [Citace: 12. 06 2015]  
[http://cs.wikipedia.org/wiki/Stirlingův\\_vzorec](http://cs.wikipedia.org/wiki/Stirlingův_vzorec)
- [35] J. Kvasnica: Matematický aparát fyziky. Praha, Academia, 2004