

a z daného Δv lze se značnou přesností stanovit moment setrvačnosti molekuly pomocí vztahů (14.43), (14.44) a (15.37).

Cvičení

1. Najděte termodynamickou pravděpodobnost nejpravděpodobnějšího rozdělení 10^6 identických částic mezi $5 \cdot 10^5$ stejných buněk.
2. Najděte termodynamickou pravděpodobnost nejméně pravděpodobného rozdělení 10^6 identických částic mezi $5 \cdot 10^5$ stejných buněk.
3. Ověřte, že nejpravděpodobnější rychlost molekuly ideálního plynu je $(2kT/m)^{1/2}$.
4. Ověřte, že střední rychlost molekuly ideálního plynu je $(8kT/\pi m)^{1/2}$.
5. Vypočítejte střední hodnotu z/v v plynu splňujícím Maxwellovu-Boltzmannovu statistiku.
6. Jaká část molekul ideálního plynu má složky rychlosti v libovolném daném směru větší než dvojnásobek nejpravděpodobnější rychlosti?
7. Z kanálu jaderného reaktoru vystupuje každou vteřinu proud 10^{12} neutronů/m². Vypočítejte hustotu těchto neutronů ve svazku za předpokladu, že mají Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení energie odpovídající teplotě $T = 300$ K.
8. Frekvence kmitů molekuly H_2 je $1,32 \cdot 10^{14}$ Hz. a) Vypočítejte relativní obsazení vibračních stavů $v = 0, 1, 2, 3, 4$ při teplotě 5000 K. b) Může být vůbec populace stavů $v = 2$ a $v = 3$ stejná? Jestliže ano, při jaké teplotě?
9. Moment setrvačnosti molekuly H_2 je $4,64 \cdot 10^{-48}$ kg m². a) Vypočítejte relativní obsazení rotačních stavů $J = 0, 1, 2, 3, 4$ při 300 K. b) Může být vůbec populace stavů $J = 2$ a $J = 3$ stejná? Jestliže ano, při jaké teplotě?
10. Ověřte vztah (15.37).
11. Teplota sluneční chromosféry je přibližně 5000 K. Najděte relativní počty vodíkových atomů na energetických hladinách $n = 1, 2, 3, 4$. Nezapomeňte přihlídnout k multiplicitě každé hladiny.
12. Molekula N_2O je lineární s délkou vazby N—N 1,126 Å a délkou vazby N—O 1,191 Å. Hmoty atomů O^{16} a N^{14} je $2,66 \cdot 10^{-26}$ kg, resp. $2,32 \cdot 10^{-26}$ kg. a) Jaké je kvantové číslo rotační energetické hladiny s největší populací při teplotě 300 K? b) Vyneste n_J/n_0 v závislosti na J při 300 K.

16. KAPITOLA

Kvantová statistika

Ačkoli byl v minulé kapitole Maxwellův-Boltzmannův rozdělovací zákon odvozen způsobem, který je v souladu s kvantovou mechanikou, dostanou se při čistě klasickém postupu stejné výsledky. Jak jsme viděli, není zde žádný zásadní rozdíl mezi případy, kdy je možný spojitý obor energií jako u translačních pohybů molekul plynu, a případy, kdy jsou energie omezeny na diskrétní soubor určitých hladin jako u rotačních stavů molekuly. V obou případech se uvažované částice předpokládaly navzájem rozlišitelné, což platí pro molekuly v plynu, ale *neplatí* dejme tomu pro fotony v uzavřené oblasti nebo pro elektrony v kovu. Pro nerozlišitelné částice nabývají důležitosti kvantové úvahy a rozdělovací zákony, jež tyto částice splňují, se podstatně liší od Maxwellova-Boltzmannova zákona. V této kapitole odvodíme Boseho-Einsteinův a Fermiho-Diracův statistický rozdělovací zákon; tyto zákony platí po řadě pro identické, nerozlišitelné částice, jež nespĺňují (například fotony), resp. splňují (například elektrony) vylučovací princip.

16.1 Boseho-Einsteinovo rozdělení

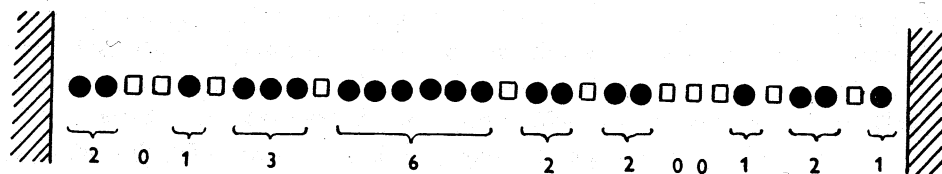
Základní rozdíl mezi Maxwellovou-Boltzmannovou a Boseho-Einsteinovou statistikou je ten, že první platí pro identické částice, jež mohou být navzájem nějakým způsobem rozlišeny, kdežto druhému se podřizují identické částice, které lze sice spočítat, ale nikoli navzájem rozlišit. V Boseho-Einsteinově statistice se všechny kvantové stavy předpokládají se stejnou apriorní pravděpodobností, takže g_i představuje počet stavů, jež mají stejnou energii u_i . (Tento předpoklad byl učiněn rovněž v odst. 15.6 v souvislosti s rotačními stavy molekuly.) Každý kvantový stav odpovídá buňce ve fázovém prostoru a našim prvním krokem je stanovení počtu možností, jimiž lze n_i nerozlišitelných částic rozdělit do g_i buněk.

K provedení požadovaného výčtu si představme řadu $n_i + g_i - 1$ objektů umístěných na přímce (obr. 16.1). Všimněme si, že $g_i - 1$ objektů lze považovat za přepážky vymezující celkový počet g_i intervalů, takže celá řada pak představuje n_i částic uspořádaných v g_i buňkách. Na obrázku je $g_i = 12$ a $n_i = 20$; 11 přepážek rozděluje 20 částic do 12 buněk. První buňka obsahuje dvě částice, druhá žádnou částici, třetí jednu částici, čtvrtá tři částice atd. Existuje $(n_i + g_i - 1)!$ možných permutací mezi $n_i + g_i - 1$ objekty, ale z těchto permutací $n_i!$ permutací n_i částic

mezi sebou navzájem a $(g_i - 1)!$ permutací $g_i - 1$ přepážek mezi sebou navzájem neovlivňuje rozdělení a je nepodstatných. Existuje tudíž

$$\frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!}$$

možných různých a rozlišitelných uspořádání n_i nerozlišitelných částic mezi g_i buněk.



● částice
□ přepážka

počet nerozlišitelných částic = $n_i = 20$

počet přepážek = $g_i - 1 = 11$

počet buněk = $g_i = 12$

Obr. 16.1 Řada n_i nerozlišitelných částic rozdělených $g_i - 1$ přepážkami do g_i buněk.

Pravděpodobnost W celkového rozdělení N částic je součin

$$(16.1) \quad W = \prod \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!}$$

počtů rozličných uspořádání částic mezi stavy s každou uvažovanou energií. Nyní předpokládáme, že je

$$(n_i + g_i) \gg 1,$$

takže $(n_i + g_i - 1)$ lze nahradit $(n_i + g_i)$ a přirozený logaritmus obou stran (16.1) dává

$$\lg W = \sum [\lg(n_i + g_i)! - \lg n_i! - \lg(g_i - 1)!].$$

Stirlingův vzorec

$$\lg n! = n \lg n - n$$

dovoluje přepsat $\lg W$ na

$$(16.2) \quad \lg W = \sum [(n_i + g_i) \lg(n_i + g_i) - n_i \lg n_i - \lg(g_i - 1)! - g_i].$$

Aby toto bylo nejpravděpodobnější rozdělení, je jako dříve zapotřebí, aby malé

změny δn_i libovolných jednotlivých n_i neovlivňovaly hodnotu W . Je-li změna funkce $\lg W$ při změně n_i o δn_i rovna $\delta \lg W$, zní tato podmínka

$$\delta \lg W_{\max} = 0.$$

Představuje-li tedy W ze (16.2) maximum, je

$$(16.3) \quad \delta \lg W_{\max} = \sum [\lg(n_i + g_i) - \lg n_i] \delta n_i = 0,$$

kde jsme užili vztahu

$$\delta \lg n = \frac{1}{n} \delta n.$$

Jako v odst. 15.4 zahrneme zákon zachování částic vyjádřený ve tvaru

$$(16.4) \quad \sum \delta n_i = 0$$

a zákon zachování energie ve tvaru

$$(16.5) \quad \sum u_i \delta n_i = 0$$

tak, že násobíme první rovnici faktorem $-\alpha$ a druhou rovnici faktorem $-\beta$ a obě přičteme k (16.3). Výsledek je

$$\sum [\lg(n_i + g_i) - \lg n_i - \alpha - \beta u_i] \delta n_i = 0.$$

Poněvadž jsou δn_i nezávislá, musí veličina v hranatých závorkách vymizet pro každou hodnotu i . Je tudíž

$$\lg \frac{n_i + g_i}{n_i} - \alpha - \beta u_i = 0,$$

$$1 + \frac{g_i}{n_i} = \exp(\alpha) \exp(\beta u_i)$$

a

$$(16.6) \quad n_i = \frac{g_i}{\exp(\alpha) \exp(\beta u_i) - 1}.$$

Dosazením za β z (15.28), kde

$$(16.7) \quad \beta = \frac{1}{kT},$$

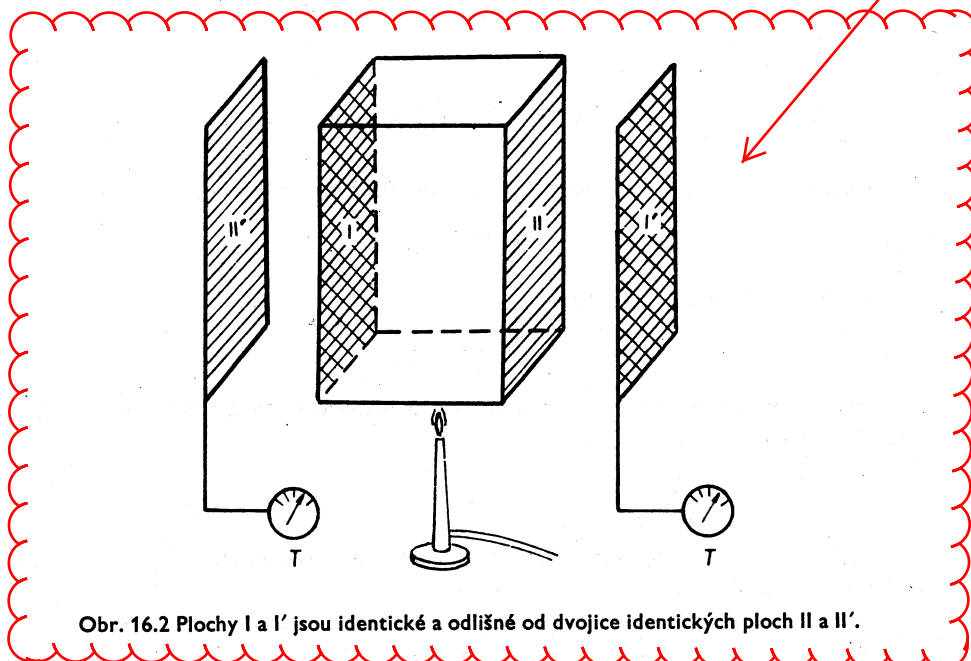
dostáváme Boseho-Einsteinův rozdělovací zákon

$$(16.8) \quad n_i = \frac{g_i}{\exp(\alpha) \exp(u_i/kT) - 1}.$$

Boseho-Einsteinův
rozdělovací zákon

16.2 Záření absolutně černého tělesa

Každá látka emituje elektromagnetické záření, jehož charakter závisí na povaze a teplotě látky. Zabývali jsme se již diskretními spektry vybuzených plynů, která vznikají při elektronových přechodech uvnitř izolovaných atomů. V druhém krajním případě hustá tělesa, jako jsou pevné látky, vyzařují spojitá spektra, kde jsou zastou-



Obr. 16.2 Plochy I a I' jsou identické a odlišné od dvojice identických ploch II a II'.

peny všechny kmitočty; atomy v pevné látce jsou tak těsně u sebe, že jejich vzájemné interakce mají za následek velké množství sousedních kvantových stavů, nerozoznatelné od spojitého pásu dovolených energií.

Schopnost tělesa vyzařovat úzce souvisí s jeho schopností absorbovat záření. To se dá očekávat, neboť těleso při konstantní teplotě je v tepelné rovnováze se svým okolím a musí z něho absorbovat energii ve stejném množství, v jakém energii emituje. Je vhodné považovat za ideální takové těleso, které absorbuje *všechno* dopadající záření bez ohledu na kmitočet. To je takzvané *černé těleso* (přesněji *absolutně černé těleso*).

Experimentálně se snadno ukáže, že černé těleso je ten nejlepší zářič. Při pokusu znázorněném na obr. 16.2 se používá dvou naprosto stejných párů dvou různých ploch, přičemž mezi plochami I' a II' není žádný teplotní rozdíl. Při dané teplotě vyzařují plochy I a I' s výkonem e_1 W/m², kdežto II a II' vyzařují s jiným výkonem e_2 . Plochy I a I' absorbují nějaký zlomek a_1 dopadajícího záření a podobně II a II' absorbují jinou část a_2 . Plocha I' tedy absorbuje energii od II úměrně součinu $a_1 e_2$

a II' absorbuje energii od I úměrně součinu $a_2 e_1$. Protože I' a II' zůstávají při stejné teplotě, musí platit

$$a_1 e_2 = a_2 e_1$$

a

(16.9)

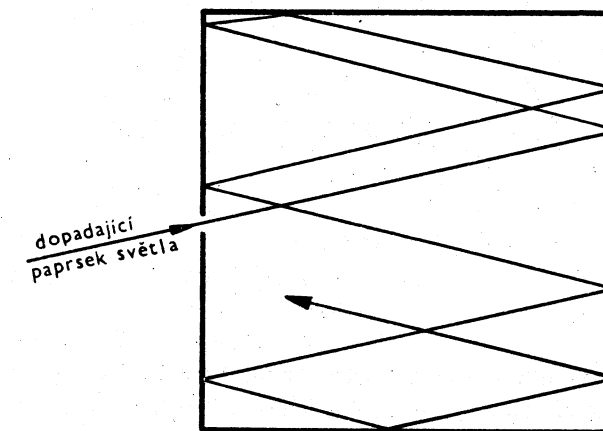
$$\frac{e_1}{a_1} = \frac{e_2}{a_2}$$

Schopnost tělesa emitovat záření je úměrná jeho schopnosti absorbovat záření. Předpokládejme, že I a I' jsou černá tělesa, takže je $a_1 = 1$, na rozdíl od II a II', pro něž je tak $a_2 < 1$. Je proto

$$e_1 = \frac{e_2}{a_2},$$

a protože $a_2 < 1$, je $e_1 > e_2$. Černé těleso při dané teplotě vyzařuje energii s větší intenzitou (výkonem) než kterékoli jiné těleso.

Výhodou zavedení idealizovaného černého tělesa při vyšetřování tepelného záření je, že se nyní nemusíme ohlížet na konkrétní povahu zářícího objektu, neboť všechna černá tělesa se chovají naprosto stejně. V laboratoři lze absolutně černé těleso aproximovat dutým předmětem s velmi malým otvorem vedoucím dovnitř (obr. 16.3). Veškeré záření dopadající do otvoru vstupuje do dutiny, kde je zachyceno

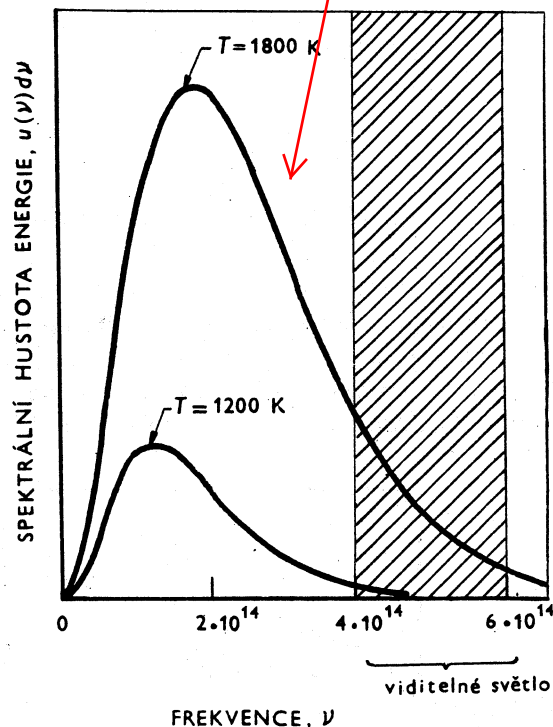


Obr. 16.3 Malý otvor ve stěně dutého tělesa je velmi dobrou aproximací absolutně černého tělesa.

odrazem mezi stěnami dokud se nepohlčí. Stěny dutiny neustále emitují a absorbují záření, a právě vlastnosti tohoto záření (*záření absolutně černého tělesa*) nás zajímají. Experimentálně můžeme studovat záření černého tělesa prostě pozorováním toho, co vystupuje z dírký. Výsledky pozorování souhlasí s naší praktickou zkušeností: černé těleso září více, když je teplé, než když je studené, a spektrum horkého černého tělesa má své ostré maximum při vyšším kmitočtu, než je maximum spektra chlad-

nějšího černého tělesa. Vzpomeňme si na známé chování železné tyče při zahřívání na stále vyšší a vyšší teplotu: z počátku svítí tmavě červeně, potom jasně oranžově až konečně dosáhne „bílého žáru“. Spektrum záření černého tělesa je na obr. 16.4 pro dvě teploty.

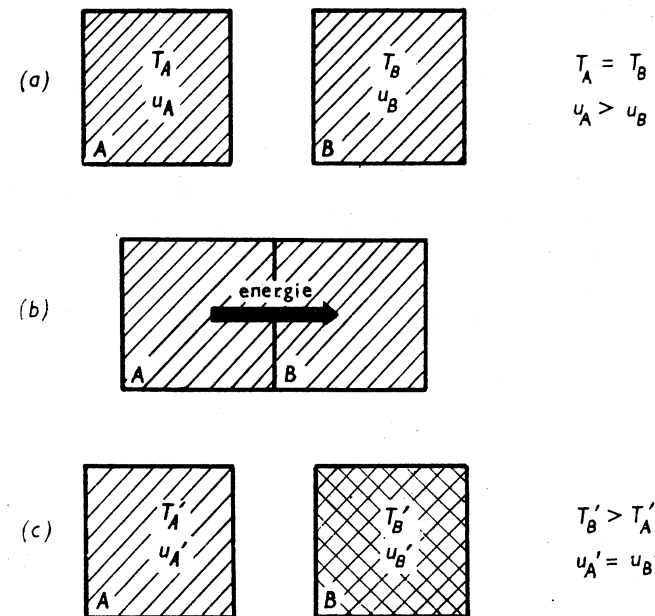
Některé aspekty záření černého tělesa lze pochopit tak, že uvažujeme černé těleso jako termodynamický systém, jehož pracovní látkou je elektromagnetické



Obr. 16.4 Spektrum absolutně černého tělesa. Spektrální rozdělení energie záření závisí jen na teplotě tělesa.

záření. Na tomto základě se snadno ukáže, že například hustota energie záření černého tělesa v dutině závisí jen na teplotě jejích stěn. Předpokládejme, že toto tvrzení *neplatí* a že můžeme mít dvě dutiny *A* a *B* se stěnami o stejné teplotě, přičemž dutina *A* má vyšší hustotu energie než dutina *B* (obr. 16.5a). Jsou-li dutiny navzájem spojeny jako na obr. 16.5b, proudí radiální energie z *A* do *B* dokud nejsou hustoty energie v obou dutinách stejné. Nyní se dutiny oddělí a uzavřou. Stěny dutiny *A* potom začnou předávat teplo záření uvnitř, aby se vyrovnala radiální ztráta způsobená dutinou *B*, takže po obnovení rovnováhy bude mít dutina *A* nižší teplotu než na počátku. Záření, které prouděním přišlo do dutiny *B*, se mezitím pohltí v jejích stěnách a po obnovení rovnováhy bude mít dutina *B* vyšší teplotu než na počátku (obr. 16.5c). Máme tak nyní dva tepelné zásobníky o různých teplotách, což znamená, že je mů-

žeme připojit k tepelnému stroji a získávat ze systému práci tak dlouho, dokud nebudou mít obě dutiny opět stejnou teplotu, která je nižší než na počátku. Pak odpojme dutiny od tepelného stroje, opět je navzájem spojíme jako na obr. 16.5a a znovu opakujeme celý postup. To můžeme provádět do té doby až v dutinách nezůstane žádná energie. Avšak druhá věta termodynamická říká, že není možné zkonstruovat stroj, který by pracoval cyklicky a projevoval se jedině odčerpáváním tepla z termo-



Obr. 16.5 Hustota energie u záření absolutně černého tělesa závisí jen na teplotě T tělesa. Kdyby tomu tak nebylo, mohla by zářivá energie přetékat od jednoho tělesa ke druhému o stejné počáteční teplotě, což porušuje druhou větu termodynamickou. Hypotetická situace na obrázku nemůže nastat.

statu na jedné straně a odevzdáváním ekvivalentního množství práce na druhé straně – a dutiny *A* a *B*, které mají z počátku stejnou energii, tvoří z termodynamického hlediska jeden termostat. Docházíme proto k závěru, že hustota energie v dutině závisí *pouze* na teplotě dutiny, neboť jsme právě dokázali nesprávnost opačného tvrzení. Absolutně černé těleso je ekvivalentní malému otvoru ve stěně dutiny a intenzita, s níž černé těleso vyzařuje energii, tak rovněž závisí jen na teplotě tělesa.

16.3 Rayleighův-Jeansův zákon

Nyní bychom potřebovali obecný vzorec pro spektrum záření černého tělesa, který by dovoľoval vysvětlení takových empirických křivek, jaké jsou na obr. 16.4.

Jako první krok můžeme ověřit, že tvar spektra, tj. rozdělení energie podle různých vlnových délek záření, je pouze funkcí teploty černého tělesa. Ujijeme stejného postupu, jakým jsme v minulém odstavci ukázali, že celková intenzita (výkon) záření je jenom funkcí teploty, s tím rozdílem, že mezi dutiny tehdy, jsou-li navzájem spojeny, vložíme filtr, který dovoluje proud záření z dutiny A do B jen v úzkém intervalu vlnových délek. Dojdeme k závěru, že výkon, s nímž se energie v tomto intervalu vlnových délek vyzařuje z jednotky plochy povrchu, je stejný pro všechna černá tělesa při libovolné dané teplotě. K popisu spekter všech černých těles by tedy měl stačit jeden jediný vzorec.

Problém spektra černého tělesa studovali koncem 19. století Rayleigh a Jeans pomocí klasické fyziky, poněvadž pojem elektromagnetických kvant byl v té době ještě neznámý. Uvažovali záření v dutině s dokonale odrazujícími stěnami o teplotě T jako řadu stojatých elektromagnetických vln (v podstatě trojrozměrné zobecnění stojatého vlnění napjaté struny). Podmínka pro stojaté vlny v takové dutině požaduje, aby délka dráhy od stěny ke stěně v libovolném směru byla celočíselným násobkem poloviny vlnové délky, takže na každé odrazové ploše bude uzel. Je-li dutinou krychle o hraně L , znamená tato podmínka pro stojaté vlny ve směru x , y , resp. z takové vlnové délky, že platí

$$(16.10) \quad j_x = \frac{2L}{\lambda} = 1, 2, 3, \dots,$$

$$(16.11) \quad j_y = \frac{2L}{\lambda} = 1, 2, 3, \dots,$$

$$(16.12) \quad j_z = \frac{2L}{\lambda} = 1, 2, 3, \dots$$

Pro stojatou vlnu v libovolném směru musí být

$$(16.13) \quad j_x^2 + j_y^2 + j_z^2 = \left(\frac{2L}{\lambda}\right)^2, \quad \begin{matrix} j_x = 0, 1, 2, \dots, \\ j_y = 0, 1, 2, \dots, \\ j_z = 0, 1, 2, \dots, \end{matrix}$$

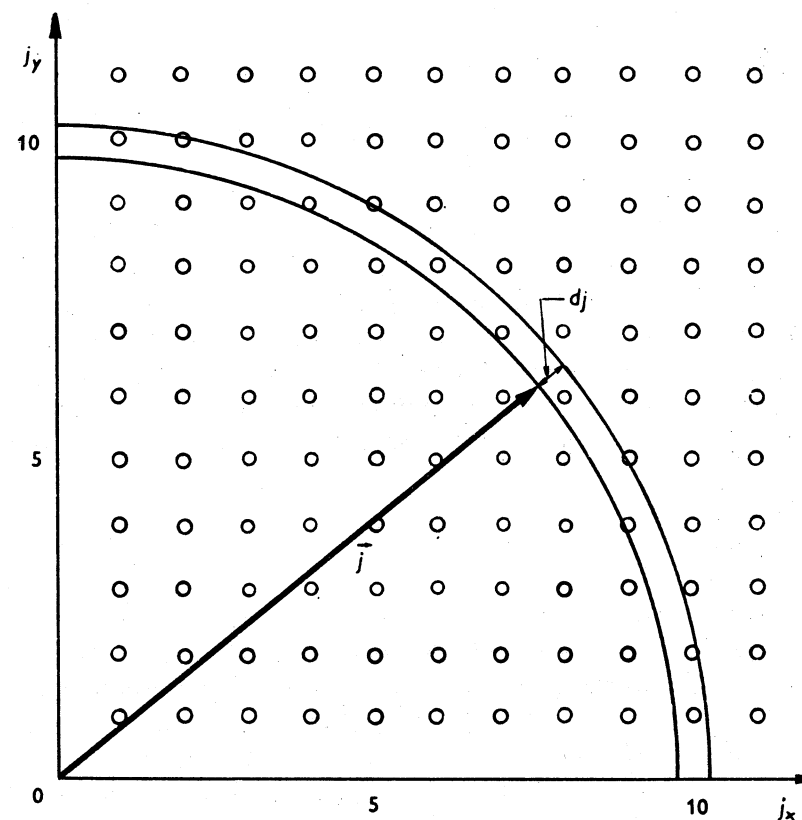
aby vlna měla na obou svých koncích uzly. (Samozřejmě při $j_x = j_y = j_z = 0$ neexistuje žádná vlna, ačkoli jedno nebo dvě j mohou být rovny 0.)

K určení počtu stojatých vln $n(\lambda) d\lambda$ v jednotkovém objemu dutiny, jejichž vlnové délky leží mezi λ a $\lambda + d\lambda$, musíme zjistit počet dovolených trojic j_x, j_y, j_z hodnot, jež dávají vlnové délky v tomto intervalu a dělit ho objemem dutiny L^3 . Představme si j -prostor, jehož souřadnicové osy jsou j_x, j_y, j_z ; obr. 16.6 ukazuje část roviny $j_x j_y$ takového prostoru. Každý bod v j -prostoru odpovídá přípustné trojici hodnot j_x, j_y, j_z , a tedy i stojaté vlně. Je-li \mathbf{j} vektor z počátku do nějakého bodu $j_x,$

j_y, j_z , má velikost

$$(16.14) \quad j = \sqrt{(j_x^2 + j_y^2 + j_z^2)}.$$

Celkový počet vlnových délek mezi λ a $\lambda + d\lambda$ je stejný jako počet bodů v j -prostoru, jejichž vzdálenost od počátku je mezi j a $j + dj$. Objem kulové slupky o poloměru j



Obr. 16.6 Každému bodu v j -prostoru odpovídá možná stojatá vlna.

a tloušťce dj je $4\pi j^2 dj$, ale my se zajímáme jen o ten oktant, v němž jsou hodnoty j_x, j_y, j_z kladné. Tedy

$$(16.15) \quad N(j) dj = \frac{1}{8} \cdot 4\pi j^2 dj = \frac{1}{2}\pi j^2 dj.$$

Ze (16.13) a (16.14) máme

$$(16.16) \quad j = \frac{2L}{\lambda},$$

$$(16.17) \quad dj = -\frac{2L}{\lambda^2} d\lambda.$$

Jelikož zvětšení λ odpovídá zmenšení j , je celkový počet dovolených vlnových délek v dutině

$$(16.18) \quad \begin{aligned} N(\lambda) d\lambda &= -N(j) dj = \frac{1}{2} \pi \left(\frac{2L}{\lambda} \right)^2 \frac{2L}{\lambda^2} d\lambda = \\ &= \frac{4\pi L^3 d\lambda}{\lambda^4}. \end{aligned}$$

Objem dutiny je L^3 , což znamená, že počet stojatých vln v jednotkovém objemu je

$$(16.19) \quad \begin{aligned} n(\lambda) d\lambda &= \frac{1}{L^3} N(\lambda) d\lambda = \\ &= \frac{4\pi d\lambda}{\lambda^4}. \end{aligned}$$

Vztah (16.19), který odvodil Rayleigh, nezávisí na tvaru dutiny, přestože jsme pro snazší odvození užili dutiny krychlové. Čím menší je vlnová délka, tím větší je počet stojatých vln v souladu s prostým názorem. Jeans modifikoval tento obraz tím, že poukázal na existenci dvou navzájem kolmých směrů polarizace u každé takto počítané stojaté vlny. Skutečný počet nezávislých stojatých vln v dutině je tudíž dvojnásobný, tj.

$$(16.20) \quad n(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi d\lambda}{\lambda^4}. \quad \text{Stojaté vlny v dutině}$$

Dále musíme najít střední energii stojaté vlny. Podle ekvipartičního teorému střední energie na jeden stupeň volnosti objektu (molekuly plynu, harmonického oscilátoru, tuhého rotátoru apod.), který je částí systému takových objektů v tepelné rovnováze při absolutní teplotě T , je $\frac{1}{2}kT$. (Tento výsledek bude pro harmonický oscilátor odvozen v odst. 19.2.) Každá stojatá vlna záření uvnitř dutiny odpovídá dvěma stupňům volnosti. To plyne z představy, podle níž původcem každé vlny je atomový oscilátor ve stěně dutiny, a takový oscilátor má dva stupně volnosti, z nichž jeden odpovídá kinetické a druhý potenciální energii oscilátoru. (Nebo si všimněme, že elektromagnetická vlna obsahuje elektrickou i magnetickou energii, tj. opět dva typy energie, a tedy dva stupně volnosti.) Každá stojatá vlna má tudíž střední energii $2 \cdot \frac{1}{2}kT$ neboli kT a celková energie $u(\lambda) d\lambda$ jednotkového objemu dutiny v intervalu vlnových délek od λ do $\lambda + d\lambda$ je

$$(16.21) \quad \begin{aligned} u(\lambda) d\lambda &= kTn(\lambda) d\lambda = \\ &= \frac{8\pi kT d\lambda}{\lambda^4}. \quad \text{Rayleighův-Jeansův zákon} \end{aligned}$$

Vzorec (16.21), tzv. *Rayleighův-Jeansův zákon*, je hledaným výrazem pro tvar spektra černého tělesa.

R-J zákon: NESPRÁVNÝ!!

K vyjádření Rayleighova-Jeansova vzorce pomocí kmitočtu ν místo vlnové délky si všimněme, že $\lambda = c/\nu$ plyne

$$d\lambda = -\frac{c d\nu}{\nu^2},$$

a protože zvýšení kmitočtu odpovídá zmenšení vlnové délky, je

$$u(\lambda) d\lambda = -u(\nu) d\nu.$$

Proto

$$(16.22) \quad u(\nu) d\nu = \frac{8\pi\nu^2 kT d\nu}{c^3}. \quad \text{Rayleighův-Jeansův zákon}$$

Zkoumavý pohled na Rayleighův-Jeansův vzorec, který je přesným důsledkem klasické fyziky, však odhaluje zoufalý nedostatek. Při růstu ν , odpovídajícím přechodu do ultrafialové oblasti spektra, předpovídá (16.22) zvyšování intenzity, s níž se energie vyzařuje, úměrné ν^2 a v limitě nekonečně vysokých kmitočtů jde $u(\nu)$ do nekonečna. Jak vidíme z obr. 16.4, ve skutečnosti je však $u(\nu) d\nu \rightarrow 0$ při $\nu \rightarrow \infty$. Tento nesoulad teorie a experimentu se ihned ukázal jako rozhodující a vžil se pod názvem „ultrafialová katastrofa“.

16.4 Planckův zákon

Kde udělali Rayleigh a Jeans chybu? Odpověď je taková, že ekvipartiční teorém platí jen pro spojitě rozdělení možných energií, kdežto energie elektromagnetické vlny s kmitočtem ν je ve skutečnosti (jak víme) kvantovaná v jednotkách $h\nu$. Vypočteme střední energii \bar{E} oscilátoru s energiemi omezenými na hodnoty $E_n = nh\nu$, kde $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$. *Relativní* pravděpodobnost, že oscilátor má při teplotě T energii E_n , je dána Boltzmannovým faktorem $\exp(-E_n/kT)$. K výpočtu \bar{E} pak musíme sečíst $E_n \exp(-E_n/kT)$ přes všechna n od $n = 0$ do $n = \infty$ a kvůli normování výsledek dělit sumou faktorů $\exp(-E_n/kT)$ přes všechna n . Tak dostaneme

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n \exp(-E_n/kT)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-E_n/kT)} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \exp(-nh\nu/kT)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-nh\nu/kT)} = \\ &= \frac{h\nu [\exp(-h\nu/kT) + 2 \exp(-2h\nu/kT) + \dots]}{[1 + \exp(-h\nu/kT) + \exp(-2h\nu/kT) + \dots]} = \\ &= h\nu \frac{d}{d(-h\nu/kT)} \lg [1 + \exp(-h\nu/kT) + \exp(-2h\nu/kT) + \dots]. \end{aligned}$$

Veličina uvnitř závorek v argumentu logaritmu je geometrická řada, v níž poměr mezi za sebou následujícími členy je $\exp(-hv/kT)$. Součet řady je $1/[1 - \exp(-hv/kT)]$, a tak

$$\begin{aligned} \bar{E} &= hv \frac{d}{d(-hv/kT)} \lg \frac{1}{1 - \exp(-hv/kT)} = \\ (16.23) \quad &= \frac{hv}{\exp(hv/kT) - 1}. \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{Střední energie} \\ \text{kvantovaného oscilátoru} \end{array}$$

Výsledný vzorec pro spektrální hustotu energie v dutině, který odvodil M. Planck v roce 1900, je

$$(16.24) \quad u(\nu) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}. \quad \begin{array}{l} \text{Planckův} \\ \text{vyzařovací zákon} \end{array}$$

Planckův vzorec výborně souhlasí s experimentálními údaji a jeho odvození, poděně pozdější Einsteinovou kvantovou teorií fotoefektu (1905), představuje počáteční stupínek vývoje těch partií, které dnes nazýváme moderní fyzikou.

Jako příklad na použití metod kvantové statistiky teď odvodíme vztah (16.24) pomocí Boseho-Einsteinova rozdělovacího zákona. Jako dříve bude naším modelem černého tělesa dutina v nějakém neprůhledném materiálu. Dutina má objem V a obsahuje velký počet nerozlišitelných fotonů s různými kmitočty. Fotony nesplňují vylučovací princip, a proto jsou Boseho částicemi, jež se řídí Boseho-Einsteinovým rozdělovacím zákonem. Apriorní pravděpodobnost $g(p)$, že foton má hybnost mezi p a $p + dp$, se rovná dvojnásobku počtu buněk ve fázovém prostoru, v nichž takový foton může existovat. Důvodem možného obsazení každé buňky dvěma fotony je možnost dvou různých směrů polarizace (kruhové ve směru nebo proti směru otáčení hodinových ručiček) fotonů s týmž kmitočtem. Tedy stejně jako při odvození (15.22) dostaneme

$$g(p) dp = \frac{8\pi V p^2 dp}{h^3}.$$

Poněvadž hybnost fotonu je $p = hv/c$, bude

$$p^2 dp = \frac{h^3 \nu^2 d\nu}{c^3}$$

a

$$(16.25) \quad g(\nu) d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu.$$

Nyní musíme vypočítat Lagrangeův multiplikátor α v (16.8). Proto si povšimneme, že počet fotonů v dutině se *nemusí* zachovávat. Na rozdíl od molekul plynu nebo elektronů mohou fotony vznikat a zanikat, takže zatímco celková zářivá energie

uvnitř dutiny musí zůstat konstantní, může se počet fotonů v rámci této energie měnit. Například mohou být emitovány dva fotony s energií $h\nu$ zároveň s absorpcí jednoho fotonu s energií $2h\nu$. Je tudíž

$$\sum \delta n_i \neq 0,$$

což lze vyjádřit položením $\alpha = 0$, protože α násobí vztah (16.4).

Dosazením (16.25) za g_i , $h\nu$ za u_i a $\alpha = 0$ v Boseho-Einsteinově rozdělovacím zákonu (16.8) dostaneme počet fotonů s kmitočty mezi ν a $\nu + d\nu$ v záření uvnitř dutiny o objemu V a se stěnami při absolutní teplotě T

$$(16.26) \quad n(\nu) d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}.$$

Odpovídající spektrální hustota energie $u(\nu) d\nu$ (tj. energie v jednotkovém objemu záření s kmitočtem mezi ν a $\nu + d\nu$) je

$$\begin{aligned} u(\nu) d\nu &= \frac{h\nu n(\nu) d\nu}{V} = \\ (16.24) \quad &= \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}. \end{aligned}$$

To je Planckův vyzařovací zákon, který souhlasí s experimentem.

Z Planckova vzorce lze získat dva zajímavé výsledky. Ke zjištění vlnové délky, při níž je hustota energie největší, vyjádříme (16.24) pomocí vlnové délky, položíme

$$\frac{du(\lambda)}{d\lambda} = 0,$$

Wienův posunovací zákon

a tuto rovnici pak řešíme pro $\lambda = \lambda_{\max}$. Dostaneme

$$\frac{hc}{kT\lambda_{\max}} = 4,965$$

nebo ve vhodnějším tvaru

$$\begin{aligned} (16.27) \quad \lambda_{\max} T &= \frac{hc}{4,965k} = \\ &= 2,898 \cdot 10^{-3} \text{ m deg.} \end{aligned}$$

Vztah (16.27) je známý jako *Wienův posunovací zákon*; kvantitativně vyjadřuje skutečnost, že ostré maximum ve spektru záření černého tělesa se s rostoucí teplotou stále více posunuje k menším vlnovým délkám (vyšším kmitočtům).

Jiným výsledkem na základě (16.24) je celková hustota energie u uvnitř dutiny. Tato hustota je integrálem hustoty energie přes všechny kmitočty; vychází

$$u = \int_0^\infty u(\nu) d\nu = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^2} T^4 = aT^4,$$

kde a je univerzální konstanta. Celková hustota energie je úměrná čtvrté mocnině absolutní teploty stěn dutiny. Očekáváme tudíž, že energie e vyzařená černým tělesem za vteřinu na jednotkovou plochu je také úměrná T^4 , což je výsledek ztělesněný *Stefanovým-Boltzmannovým zákonem*

$$(16.28) \quad e = \sigma T^4.$$

Hodnota Stefanovy konstanty σ je

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

Wienův posunovací zákon i Stefanův-Boltzmannův zákon je zřejmě v kvalitativním souladu s obr. 16.4; s rostoucí teplotou se maxima různých křivek posouvají k vyšším kmitočtům a křivkami ohraničené celkové plochy se rychle zvětšují.

16.5 Fermiho-Diracovo rozdělení

Fermiho-Diracova statistika platí pro nerozlišitelné částice, které se řídí Pauliho principem. Naše odvození Fermiho-Diracova rozdělovacího zákona bude proto souběžné s odvozením Boseho-Einsteinova rozdělovacího zákona s tím rozdílem, že nyní může být každá buňka (tj. každý kvantový stav) obsazena nejvýše jednou částicí.

Máme-li g_i buněk se stejnou energií u_i a n_i částic, je n_i buněk obsazeno a $(g_i - n_i)$ prázdných. Všechny g_i buněk lze uspořádat $g_i!$ různými způsoby, ale $n_i!$ permutací mezi zaplněnými buňkami navzájem je zde nepodstatných, protože jsou částice nerozlišitelné; $(g_i - n_i)!$ permutací prázdných buněk mezi sebou je též zbytečných, poněvadž buňky nejsou obsazeny. Počet rozlišitelných uspořádání částic mezi buňkami je tudíž

$$\frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!}$$

Pravděpodobnost W celkového rozdělení částic je součin

$$(16.29) \quad W = \prod \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!}.$$

Přirozený logaritmus obou stran je

$$\lg W = \sum [\lg g_i! - \lg n_i! - \lg (g_i - n_i)!];$$

tento výraz nám Stirlingův vzorec

$$\lg n! = n \lg n - n$$

dovoluje přepsat na

$$(16.30) \quad \lg W = \sum [g_i \lg g_i - n_i \lg n_i - (g_i - n_i) \lg (g_i - n_i)].$$

Aby mělo toto rozdělení maximální pravděpodobnost, nesmí malé změny δn_i libovolných jednotlivých n_i změnit W . Je tedy

$$(16.31) \quad \delta \lg W_{\max} = \sum [-(\lg n_i + \lg (g_i - n_i))] \delta n_i = 0.$$

Jako dříve bereme v úvahu zachování počtu částic a energie přičtením

$$-\alpha \sum \delta n_i = 0$$

a

$$-\beta \sum u_i \delta n_i = 0$$

k rovnici (16.31) s výsledkem

$$(16.32) \quad \sum [-\lg n_i + \lg (g_i - n_i) - \alpha - \beta u_i] \delta n_i = 0.$$

Jelikož δn_i jsou nezávislá, musí veličina v hranatých závorkách vymizet pro každou hodnotu i , a tak je

$$\lg \frac{g_i - n_i}{n_i} - \alpha - \beta u_i = 0,$$

$$\frac{g_i}{n_i} - 1 = \exp(\alpha) \exp(\beta u_i),$$

$$(16.33) \quad n_i = \frac{g_i}{\exp(\alpha) \exp(\beta u_i) + 1}.$$

Substituce

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

dává Fermiho-Diracův rozdělovací zákon

$$(16.34) \quad n_i = \frac{g_i}{\exp(\alpha) \exp(u_i/kT) + 1} \quad \text{Fermiho-Diracův rozdělovací zákon}$$

Nejdůležitější aplikací nachází Fermiho-Diracův rozdělovací zákon v teorii volných elektronů v kovech, již se budeme zabývat v kap. 19.

16.6 Srovnání výsledků

Tři statistické rozdělovací zákony jsou

$$(16.35) \quad n_i = \frac{g_i}{\exp(\alpha) \exp(u_i/kT)}, \quad \text{Maxwellův-Boltzmannův}$$

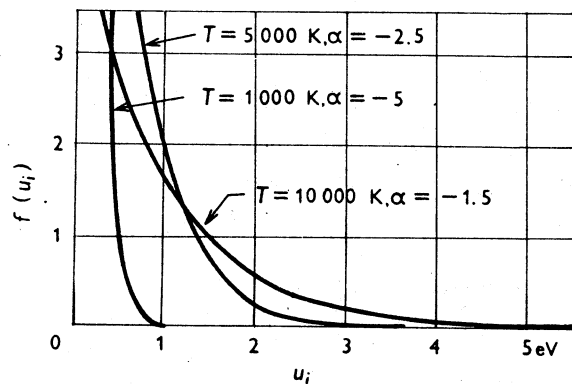
$$(16.36) \quad n_i = \frac{g_i}{\exp(\alpha) \exp(u_i/kT) - 1}, \quad \text{Boseho-Einsteinův}$$

$$(16.37) \quad n_i = \frac{g_i}{\exp(\alpha) \exp(u_i/kT) + 1}, \quad \text{Fermiho-Diracův}$$

V těchto vzorcích je n_i počet částic s energií u_i a g_i je počet stavů, jež mají stejnou energii u_i . Veličina

$$(16.38) \quad f(u_i) = \frac{n_i}{g_i},$$

ktehou nazveme obsazovací index ^{16.1)} stavu s energií u_i , je tudíž střední počet částic



Maxwellova-Boltzmannova statistika

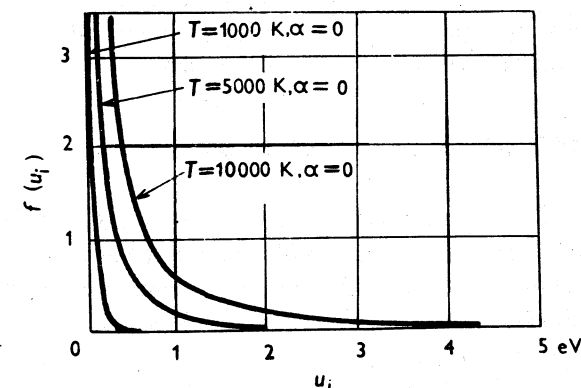
v každém ze stavů s touto energií. Obsazovací index nezávisí na způsobu rozdělení energetických hladin systému částic, a proto poskytuje vhodnou možnost pro srovnání podstatných rysů tří uvedených rozdělovacích zákonů.

Maxwellův-Boltzmannův obsazovací index je vynesena na obr. 16.7 pro tři různé hodnoty T a α . Tento index je čistě exponenciální a klesá v poměru $1/e$ při

^{16.1)} To není v češtině běžný termín. Zcela obdobně definovanou funkci $f(u)$ se spojitým argumentem nazýváme *rozdělovací funkci* (Maxwellovou-Boltzmannovou apod.). Srv. též obr. 16.7–16.9 Pozn. rec.

každém zvýšení u_i o kT . Ačkoli $f(u_i)$ závisí na parametru α , poměr mezi obsazovacími indexy $f(u_i)$ a $f(u_j)$ dvou energetických hladin u_i a u_j na α nezávisí:

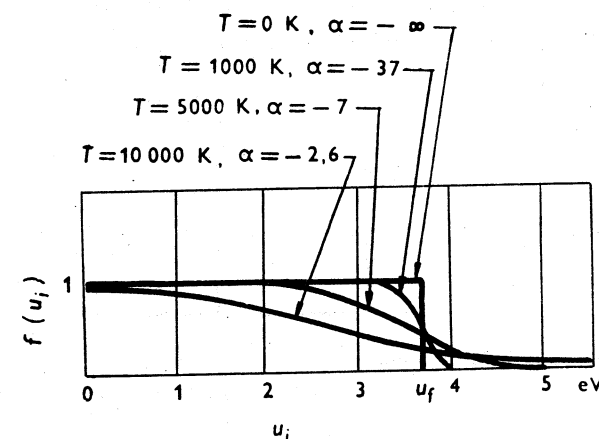
$$(16.39) \quad \frac{f(u_i)}{f(u_j)} = \exp[(u_j - u_i)/kT]. \quad \text{Boltzmannův faktor}$$



Obr. 16.8 Obsazovací index pro tři Boseho-Einsteinova rozdělení.

Boseho - Einsteinova statistika

Tento vzorec je užitečný vzhledem k tomu, že Boseho-Einsteinovo a Fermiho-Diracovo rozdělení se za jistých okolností blíží k Maxwellovu-Boltzmannovu rozdělení, a (16.39) nám pak dovoluje určit relativní stupeň obsazení dvou kvantových stavů.



Obr. 16.9 Obsazovací index pro tři Fermiho-Diracova rozdělení.

Fermiho - Diracova statistika

Boseho-Einsteinův obsazovací index je vynesena na obr. 16.8 pro teploty 1000 K, 5000 K a 10 000 K v každém případě pro $\alpha = 0$ (odpovídá fotonovému „plynu“). Při $u_i \gg kT$ přechází Boseho-Einsteinovo rozdělení v Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení, kdežto při $u_i \ll kT$ člen -1 ve jmenovateli (16.36) způsobí, že obsazovací index Boseho-Einsteinova rozdělení je mnohem větší.

Fermiho-Diracův obsazovací index je vynesena na obr. 16.9 pro čtyři hodnoty T a α . Tento index nikdy nepřevyšší 1 znamenající jednu částici v každém stavu, což je důsledek podřízenosti Fermiho částic vylučovacímu principu. Při nízkých teplotách jsou zaplněny prakticky všechny nejnižší energetické stavy a obsazovací index prudce klesá u jisté kritické energie, která se nazývá *Fermiho energie*. Při vysokých teplotách je pro všechny energie obsazovací index dostatečně malý, takže se vliv Pauliho principu podstatně neprojeví, a Fermiho-Diracovo rozdělení se začíná podobat Maxwellovu-Boltzmannovu rozdělení.

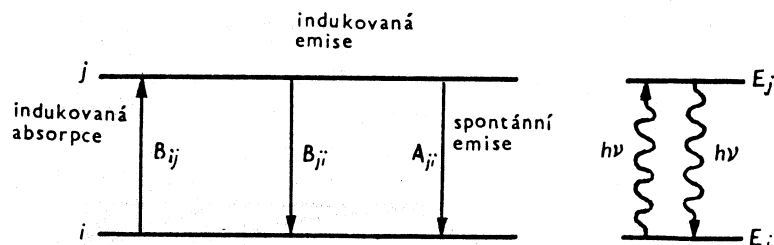
16.7 Přechody mezi stavy

V této a v minulé kapitole jsme diskutovali částice různých typů, jež mohou být v různých energetických stavech, a zabývali jsme se relativním obsazením těchto stavů v souboru částic každého druhu. Využijeme nyní některé z těchto představ, abychom prozkoumali přechody mezi různými energetickými stavy ve speciálním případě atomů.

Uvažujme dvě energetické hladiny daného atomu, nižší hladinu i a vyšší j (obr. 16.10). Je-li atom původně ve stavu i , může se dostat do vyššího stavu j absorpcí fotonu světla o kmitočtu

$$(16.40) \quad \nu = \frac{E_j - E_i}{h}.$$

(Při tomto rozboru budeme zanedbávat efekty zpětného rázu atomu.) Pravděpodobnost, že atom skutečně vykoná takový přechod, je úměrná intenzitě (výkonu) dopa-



Obr. 16.10 K přechodům mezi dvěma energetickými hladinami atomu může dojít indukovanou absorpcí, spontánní emisí a indukovanou emisí.

dávajících fotonů o kmitočtu ν , a tedy i spektrální hustotě energie $u(\nu)$. Pravděpodobnost přechodu samozřejmě závisí také na vlastnostech stavů i a j , nicméně zahrneme tuto závislost pro libovolnou danou dvojici stavů do nějaké konstanty B_{ij} . Osvětlíme-li tak atom v dolním stavu i světlem o kmitočtu ν a hustotě energie $u(\nu)$, je pravděpodobnost jeho přechodu do vyššího stavu j

$$(16.41) \quad P_{i \rightarrow j} = B_{ij} u(\nu). \quad \text{Absorpce}$$

Je-li atom původně v hořejším stavu j , má určitou pravděpodobnost A_{ji} samovolného, spontánního přechodu do stavu i emisí fotonu o kmitočtu ν . Předpokládejme rovněž, že světlo o kmitočtu ν ozařující atom ve vyšším stavu nějak pomáhá indukovat jeho přechod do nižšího stavu. Spektrální hustota energie $u(\nu)$ tudíž znamená pravděpodobnost *indukované emise* $B_{ji}u(\nu)$, kde B_{ji} stejně jako B_{ij} a A_{ji} ^{16.2)} závisí na detailních vlastnostech stavů i a j . Celková pravděpodobnost přechodu atomu ve stavu j do nižšího stavu i je tedy

$$(16.42) \quad P_{j \rightarrow i} = A_{ji} + B_{ji} u(\nu). \quad \text{Emise}$$

(Je snad třeba poznamenat, že indukovaná emise neobsahuje žádné nové pojmy. Uvažujme harmonický oscilátor, například kyvadlo, na něž působí sinusová síla se stejnou periodou, jakou mají volné kmity kyvadla. Jestliže je působící síla přesně ve fázi s kyvy kyvadla, jejich amplituda se zvětšuje; to odpovídá indukované absorpci energie. Jestliže se však působící síla liší ve fázi o 180° od kyvadlových kmitů, jejich amplituda *klesá*; to odpovídá indukované emisi energie. Má-li působící síla náhodnou fázi vzhledem ke kyvadlu, jsou pravděpodobnosti indukované absorpce a indukované emise stejné – tzn. provedeme-li řadu pokusů, v průměru polovina z nich bude mít za výsledek absorpci a polovina emisi energie. To odpovídá skutečnosti, že je $B_{ij} = B_{ji}$, což v dalším ukážeme formální cestou. V žádném případě jsme nepředpokládali, že indukovaná emise *nutně* nastává, nýbrž jen že *může* nastat. Kdybychom se zmýlili, zjistili bychom nakonec jen to, že je $B_{ji} = 0$.)

Dále budeme vyšetřovat soubor N_i atomů ve stavu i a N_j atomů ve stavu j , obojí v tepelné rovnováze se světlem o kmitočtu ν a hustotě energie $u(\nu)$ při teplotě T . Počet atomů ve stavu i , které absorbují foton a přecházejí do stavu j , je za jednu vteřinu

$$N_i P_{i \rightarrow j} = N_i B_{ij} u(\nu),$$

odpovídající počet atomů ve stavu j , přecházejících do stavu i buď spontánní, nebo indukovanou emisí fotonu, je

$$N_j P_{j \rightarrow i} = N_j [A_{ji} + B_{ji} u(\nu)].$$

K oběma opačným procesům, probíhajícím v rovnováze, musí docházet stejně často, má-li se rovnováha zachovávat, a tak je

$$N_i P_{i \rightarrow j} = N_j P_{j \rightarrow i},$$

$$N_i B_{ij} u(\nu) = N_j [A_{ji} + B_{ji} u(\nu)].$$

^{16.2)} Veličiny A_{ji} , B_{ij} a B_{ji} se často nazývají Einsteinovy koeficienty. Pozn. překl.

Dělením obou stran poslední rovnice faktorem $N_j B_{ji}$ a řešením pro $u(\nu)$ dostaneme

$$(16.43) \quad \frac{N_i}{N_j} \left(\frac{B_{ij}}{B_{ji}} \right) u(\nu) = \frac{A_{ji}}{B_{ji}} + u(\nu),$$

$$u(\nu) = \frac{A_{ji} B_{ji}}{(N_i/N_j) (B_{ij}/B_{ji}) - 1}.$$

Konečně užijeme (16.39) a zjistíme pro poměr mezi obsazením stavů i a j

$$\frac{N_i}{N_j} = \exp [(E_j - E_i)/kT] = \exp (h\nu/kT),$$

takže je

$$(16.44) \quad u(\nu) = \frac{A_{ji} B_{ji}}{(B_{ij}/B_{ji}) \exp (h\nu/kT) - 1}.$$

To je výraz pro hustotu energie fotonů o kmitočtu ν při teplotě T v rovnováze s atomy, jejichž možné energie jsou E_i a E_j . Ihned je vidět, že má-li být tento vzorec v souladu s Planckovým zákonem (16.24), musí platit

$$(16.45) \quad B_{ij} = B_{ji},$$

$$(16.46) \quad \frac{A_{ji}}{B_{ji}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}.$$

Tento rozbor, poprvé provedený Einsteinem v roce 1917, tak nejenom potvrzuje možnost indukované emise, ale též ukazuje, že koeficient pro přechod mezi dvěma stavy je též jako koeficient pro indukovanou absorpci. Navíc existuje zcela určitý poměr mezi koeficienty spontánní a indukované emise, který závisí na ν^3 , takže relativní pravděpodobnost samovolné emise rychle roste s energetickým rozdílem mezi dvěma uvažovanými stavy. Stačí nám znalost jen jednoho ze tří koeficientů A_{ji} , B_{ij} nebo B_{ji} , abychom mohli nalézt zbývající.

Z odst. 16.6 si všimneme, že vzhledem k platnosti vztahu $\alpha = 0$ pro fotonový plyn je střední počet N_ν fotonů o kmitočtu ν při teplotě T

$$(16.47) \quad N_\nu = f(u_\nu) = \frac{1}{\exp (h\nu/kT) - 1}. \quad \text{Střední počet fotonů}$$

Planckův vzorec tak lze vyjádřit pomocí N_ν

$$(16.48) \quad u(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} N_\nu.$$

Je poučné přepsat výrazy (16.41) a (16.42) pro přechodové pravděpodobnosti $P_{i \rightarrow j}$ a $P_{j \rightarrow i}$ pomocí N_ν a jednoho z koeficientů přechodu, řekněme B_{ij} . Výsledek zní

$$(16.49) \quad P_{i \rightarrow j} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{ij} N_\nu,$$

$$(16.50) \quad P_{j \rightarrow i} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{ij} + \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{ij} N_\nu =$$

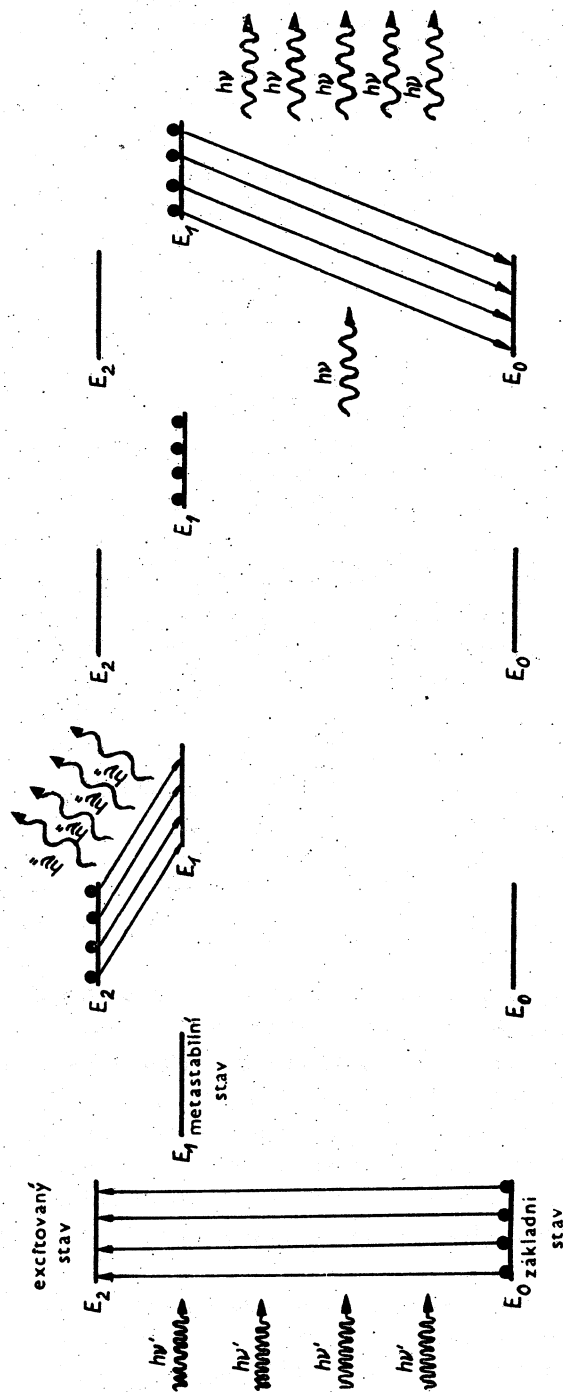
$$= \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{ij} (N_\nu + 1).$$

Za přítomnosti N_ν fotonů je pravděpodobnost, že atom v nižším stavu i absorbuje foton, úměrná N_ν , a pravděpodobnost, že atom v hořejším stavu j emituje foton, je úměrná $(N_\nu + 1)$. Proces spontánní emise, který v druhém případě přispívá aditivním faktorem 1, zřejmě úzce souvisí s procesy indukované emise a indukované absorpce. Indukovanou emisi a absorpci lze pochopit jednoduše uvážením interakce mezi atomem a elektromagnetickou vlnou o kmitočtu ν , avšak spontánní emise nastává bez přítomnosti jakékoli takové vlny, patrně interakcí srovnatelné velikosti, soudě podle hořejších vzorců. Tento paradox se odstraní kvantověmechanickým popisem elektromagnetického pole, který ukazuje, že skutečná pole neustále fluktuují kolem veličin předpovídaných klasickou fyzikou. Fluktuace se vyskytují i v nepřítomnosti elektromagnetických vln, kdy je klasicky $\mathbf{E} = \mathbf{B} = 0$, a právě tyto fluktuace (často nazývané „fluktuace polního vakua“ a v jistém smyslu analogické nulovým kmitům harmonického oscilátoru) způsobují „spontánní“ emisi fotonů atomy ve vybuzených stavech.

16.8 Masery a lasery

Jelikož $h\nu$ je normálně pro záření atomů a molekul mnohem větší než kT , je v tepelné rovnováze obsazení hořejšího energetického stavu v atomovém systému značně menší než obsazení nižšího stavu. Předpokládejme, že ozáříme světlem o kmitočtu ν systém, v němž energetický rozdíl mezi základním stavem E_0 a excitovaným stavem E_1 je $E_1 - E_0 = h\nu$. Při hořejším stavu, z velké části neobsazeném, zde bude nevelká stimulovaná (indukovaná, vynucená) emise a jako převažující jev se bude vyskytovat absorpce dopadajících fotonů atomy v základním stavu a následující zpětné vyzařování fotonů téhož kmitočtu. (Jistá část excitovaných atomů bude odevzdávat svou energii při srážkách.)

Některé atomové systémy však mohou setrvat i s převráceným obsazením energetických hladin, s hořejším stavem obsazeným více než základní stav. (Tento případ odpovídá záporné absolutní statistické teplotě T v (16.39) a nazývá se inverze kvantového systému.) Obr. 16.11 ukazuje tříhladinový systém, kde prostřední stav 1



Obr. 16.11 Princip činnosti maserů a laserů.

je metastabilní (odst. 11.4), což znamená, že přechod z tohoto stavu do základního stavu je zakázaný výběrovými pravidly. Systém lze „načerpat“ do horního stavu 2 zářením o kmitočtu $\nu' = (E_2 - E_0)/h$. Atomy ve stavu 2 mají dobu života asi 10^{-8} s vzhledem ke spontánní emisi prostřednictvím dovoleného přechodu, takže přecházejí dolů do metastabilního stavu 1 (nebo do základního stavu) téměř ihned. Metastabilní stavy mohou mít dobu života vzhledem ke spontánní emisi dobře přes 1 s, a je tedy možné pokračovat v čerpání, až je ve stavu 1 vyšší populace než ve stavu 0. Pustíme-li nyní na systém záření o kmitočtu $\nu = (E_1 - E_0)/h$, převýší indukovaná emise fotonů s tímto kmitočtem jejich absorpci, neboť ve vyšším stavu je více atomů a čistý výsledek bude představovat množství vystupujícího záření o kmitočtu ν převyšující množství přiváděného záření. To je princip zařízení zvaných *maser* a *laser* (počáteční písmena anglických názvů Microwave, resp. Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation – zesilování mikrovln, resp. světelných vln pomocí stimulované emise záření).

Vlny vyzařené při spontánní emisi jsou (jak se dá očekávat) nekoherentní, s nahodilými fázovými vztahy v prostoru a v čase, neboť mezi uvažovanými atomy neexistuje žádná koordinace. Vlny vyzařené při indukované emisi jsou však ve fázi s budícími vlnami, což umožňuje maseru nebo laseru produkovat zcela koherentní paprsek. Typický laser představuje plynem plněná trubka nebo váleček z průhledné pevné látky se zrcadly na obou koncích, z nichž jedno je částečně propustné, aby umožnilo výstup produkovaného světla. Budící světlo o kmitočtu ν' se pouští do aktivního prostředí stěnami trubky, kdežto podélné, zrcadly mnohokrát odražené paprsky zachyceného světla podněcují emisi kmitočtu ν , jež udržuje vystupující paprsek kolimovaný. V současnosti již existuje celá řada maserů a laserů; způsob dosažení potřebného převráceného rozdělení energie, inverze, není obvykle tak přímý jako popsáný jednoduchý mechanismus.

Cvičení

1. Vyjádřete Planckův vyzařovací zákon pomocí vlnové délky místo kmitočtu a ukažte, že v limitě $\lambda \rightarrow \infty$ přechází v Rayleighův-Jeansův zákon.
2. Za předpokladu, že wolframové vlákno obyčejné žárovky je ekvivalentní absolutně černému tělesu při teplotě 2900 K, vypočítejte procento zářivé energie, emitované ve formě viditelného světla s kmitočty mezi $4 \cdot 10^{14}$ a $7 \cdot 10^{14}$ Hz.
3. Sluneční světlo dopadá na Zemi s intenzitou asi 1400 W/m^2 , je-li Slunce přímo v zenitu. Poloměr Slunce je $6,96 \cdot 10^8$ m a střední poloměr dráhy Země je $1,49 \cdot 10^{11}$ m. Najděte z těchto údajů povrchovou teplotu Slunce za předpokladu, že vyzařuje jako černé těleso. (Skutečná povrchová teplota Slunce je poněkud menší než tato hodnota.)

4. Při jaké teplotě jsou pravděpodobnosti spontánní a indukované emise stejné?
5. Bude mít při stejné teplotě plyn klasických molekul větší tlak, budou-li jeho částice bosony nebo fermiony (tj. částice, které se řídí Boseho-Einsteinovou, resp. Fermiho-Diracovou statistikou), a proč?
6. Odvoďte Stefanův-Boltzmannův zákon tímto způsobem: Uvažujte Carnotův stroj, jenž se skládá z válce a pístu, jejichž plochy jsou uvnitř dokonale reflexní a který jako své pracovní látky používá elektromagnetické záření. Pracovní cykl tohoto stroje má čtyři etapy: izotermickou expanzi při teplotě T a konstantním tlaku p , adiabatickou expanzi, během níž teplota klesne o dT a tlak o dp , izotermickou kompresi při teplotě $T - dT$ a tlaku $p - dp$ a adiabatickou kompresi na původní teplotu, tlak a objem. Tlak, jímž působí záření o hustotě energie u v nádobě s odražejšími stěnami, je $\frac{1}{3}u$ a účinnost Carnotova stroje je $dW/Q = 1 - (T - dT)/T$, kde Q je tepelný příkon během izotermické expanze a dW je práce vykonaná strojem během celého cyklu. Vypočítejte účinnost tohoto stroje v závislosti na u a T pomocí diagramu p - V a ukažte, že $u = aT^4$, kde a je konstanta.
7. Ve spojitě pracujícím helium-neonovém laseru jsou atomy He a Ne nárazem elektronu vybuzeny do metastabilních stavů 20,61, resp. 20,66 eV nad svými základními stavy. Některé excitované atomy He předávají svou excitační energii atomům Ne při srážkách, spolu s další energií 0,05 eV od kinetické energie atomů. Vybuzený atom Ne vyzáří při zakázaném přechodu foton o vlnové délce 6328 Å, což uvede v činnost laser. Potom se při dovoleném přechodu do jiného metastabilního stavu vyzáří foton o vlnové délce 6680 Å a zbylá excitační energie se ztratí při srážkách se stěnami trubky. Najděte excitační energie dvou mezistavů v neonu. Proč je zde zapotřebí atomů He?

17. KAPITOLA

Vazba v pevných látkách

Pevná látka se skládá z atomů, iontů nebo molekul umístěných těsně vedle sebe a jejich vzájemná blízkost je původcem charakteristických vlastností pevné fáze. V pevných látkách mají své důležité protějšky iontové a kovalentní vazby, jež tvoří molekuly. Mimoto *van der Waalovy* a *kovové* vazby poskytují soudržné síly v molekulárních krystalech, resp. v kovech. Všechny tyto vazby jsou elektronového původu, takže hlavní a podstatný rozdíl mezi nimi spočívá v rozdělení elektronů kolem různých částic, jejichž pravidelné uspořádání tvoří krystal.

17.1 Amorfni pevné látky

Většina pevných látek jsou látky krystalické, jejichž atomy, ionty či molekuly vytvářejí pravidelné, periodicky se opakující trojrozměrné útvary. Přítomnost *dalekodosahového uspořádání* (uspořádání na velkou vzdálenost) je tak určující vlastností krystalu. Jiným pevným látkám chybí dalekodosahové uspořádání částic, z nichž se skládají, a tyto látky lze vhodně uvažovat jako přechlazené kapaliny, jejichž tuhost je důsledkem mimořádně velké viskozity. Sklo, asphalt a četné plastické hmoty jsou příklady takových amorfni („beztvarých“) pevných látek.

Struktura amorfni pevných látek se však vyznačuje *krátkodosahovým uspořádáním* (uspořádáním na malou vzdálenost). Rozdíl mezi uvedenými dvěma druhy uspořádání je hezky ilustrován u kysličníku boritého B_2O_3 , který se může vyskytovat jak v krystalické, tak v amorfni formě. V obou případech je každý atom boru obklopen třemi atomy kyslíku, což představuje krátkodosahové uspořádání. V krystalu B_2O_3 jsou atomy kyslíku v šestiúhelníkových seskupeních jako na obr. 17.1, což je dalekodosahové uspořádání, kdežto amorfni, sklovitá látka B_2O_3 tuto další pravidelnost postrádá.

Analogii mezi amorfni pevnými látkami a kapalinami stojí zato sledovat jako prostředek pro lepší pochopení obou fázových stavů hmoty. Kapaliny se obvykle považují za bližší plynům než pevným látkám; kapaliny i plyny jsou přece tekutiny a při teplotách nad kritickým bodem rozdíly mezi nimi mizí. Z mikroskopického hlediska však mají kapaliny také s pevnými látkami mnoho společného. Například hustota dané kapaliny je obvykle blíže k hustotě příslušné pevné látky, což napovídá, že stěsnání částic je srovnatelné; tento závěr podporuje i stlačitelnost těchto stavů. Navíc difrakce rentgenových paprsků ukazuje, že mnohé kapaliny mají nesporně