

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Jitka Prokšová

Lars Onsager: významná osobnost fyziky kondenzovaného stavu

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 58 (2013), No. 2, 124–130

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/143378>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 2013

Institute of Mathematics of the Czech Academy of Sciences provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This document has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://dml.cz>

Lars Onsager: významná osobnost fyziky kondenzovaného stavu (k 110. výročí narození)

Jitka Prokšová, Plzeň

Lars Onsager (1903–1976), nositel Nobelovy ceny za chemii (1968), se ve dvacátém století významně podílel na rozvoji poznání zákonitostí z oblasti fyziky kondenzovaného stavu a z chemické fyziky. Spolu s belgickým chemikem ruského původu Ilyou Prigoginem (1917–2003) se stal tvůrcem nové oblasti termodynamiky, která se zabývá nerovnovážnými ději a popisuje chování soustav v blízkosti rovnováhy.

Norsko-americký teoretický fyzik Lars Onsager mistrně aplikoval fyzikální poznatky na chemické systémy. Jeho práce ovlivnily nejen základy nerovnovážné termodynamiky, ale i teorii elektrolytů, disipativních struktur, transportních jevů v kovech a hydrodynamických jevů. Zabýval se také teorií koloidních roztoků, kryogenními jevy, elektrickými vlastnostmi ledu a dalšími problémy spojenými především se změnou chemických parametrů různých systémů.¹



LARS ONSAGER (1903–1976)

¹Pro úplnost je třeba dodat, že bibliografie L. Onsagera je velmi obsáhlá, jeho vědecké aktivity bývají členěny do následujících okruhů: nevratné procesy, Isingův model, elektrolyty, koloidy, helium II a kvantové víry, kvantování magnetického toku, elektrony v kovech, turbulence, iontová rekombinace, teorie fluktuace, dielektrika, led a voda, biologie, Mathieovy funkce.

Mládí

Lars Onsager se narodil 27. listopadu 1903 v norské Kristianii (dnešním Oslu) v rodině advokáta Erlinga Onsgera. Od útlého věku seznamoval bližní s norskou literaturou, přednášel jim různé pasáže. Později přátelům recitoval i epické verše ve vlastním překladu z norštiny do angličtiny. Dobře se orientoval v klasické literatuře, filozofii, hudbě a umění.

V roce 1925 završil vysokoškolské studium v oboru chemické inženýrství na technickém institutu NTH (Norges tekniske høyskole) v Trondheimu. Zřejmě právě studium tohoto oboru stálo za pozdějšími Onsagerovými objevy v oblastech teplotní difuze, koloidních roztoků a turbulentních jevů.

Už během studia se začal zabývat teorií elektrolytů – k tomuto zájmu se pak průběžně vracel celou vědeckou kariéru. Zaujala ho publikace Petera Debye a Ericha Hückela o elektrolytických roztocích [2], v níž objevil trhliny ve vysvětlení difuze a vodivosti elektrolytů. Debye uznal kritiku a v dubnu 1926 nabídl Onsagerovi místo asistenta na polytechnice v Curychu.

Mladý Lars nabídku přijal, v Curychu však zůstal jen krátce. V roce 1928 se rozhodl odejít na univerzitu Johnse Hopkinse (JHU) v Baltimoru v USA (stát Maryland). Zde se zanedlouho ukázalo, že zdatný výzkumník nemusí být zdatným pedagogem. Podle slov Roberta H. Colea, který s Onsagerem dlouhá léta spolupracoval, se Onsager neuměl vcítit do role studenta prvního ročníku. Přednášel zády k posluchačům, zcela ponořený do svých výpočtů a dedukcí, kterými rychle popisoval tabuli. Považoval vždy za samozřejmost, že to, co ví on, znají i ostatní. S tím spojené vzniklé neshody a stížnosti studentů vyřešilo až jeho propuštění [4].

Brown University

Po semestru stráveném na JHU přešel Onsager na soukromou Brownovu univerzitu ve městě Providence, stát Rhode Island. Katedru chemie tam vedl legendární experimentátor Charles A. Kraus. Díky nízkému pedagogickému úvazku mohl Onsager věnovat čas teoretickým výpočtům. Mezi studenty, při přednáškách ze statistické mechaniky, poznal Raymonda Fosse, svého budoucího následovníka, spoluautora, spolupracovníka a nejbližšího kolegu.

Vlastní náhled a důkladný rozbor transportních jevů Onsgera dovedly k recipročním relacím, které dnes nesou jeho jméno.² V roce 1931 však jeho teoretické závěry zůstaly nepovšimnuty. O čtyřicet let později zavzpomínal na toto období slovy: „*Nebyl jsem zpochybňován, ale úplně ignorován.*“ [4]

Detailed studium nerovnovážných procesů difuze a elektrické vodivosti přivedlo Onsgera k vytvoření základů lineární termodynamiky nevratných dějů, která popisuje chování systémů v blízkosti rovnováhy. Dospěl k závěru, že při malých odchylkách systému od rovnovážného stavu jsou vzniklé toky J_k závislé na silách F_j lineárně – že tedy v okolí rovnováhy platí

$$J_k = \sum_j L_{kj} F_j. \quad (1)$$

²Poprvé uvedl Onsager tyto vztahy v roce 1929, přestože – jak sám poznamenal – kompletní teorii zveřejnil až v roce 1931 v [5]. Jeho reciproční relace bývají také někdy označovány jako čtvrtý termodynamický zákon [4].

Parametry L_{kj} se nazývají fenomenologické koeficienty, přičemž L_{kk} se označují jako přímé a L_{kj} ($k \neq j$) jako křížové fenomenologické koeficienty. Vztah (1) představuje pro různé transportní děje termodynamickou pohybovou rovnici, kde rychlost proudění neboli tok se rovná součtu členů, z nichž každý je přímo úměrný termodynamické síle. Přímá úměrnost mezi složkami toků a silami je důležitým omezením pro obor platnosti Onsagerovy teorie. V některých případech, jako třeba u vedení tepla, platí mezi tokem a odpovídající silou lineární závislost ve velmi širokých mezích, avšak v jiných případech, jako jsou chemické reakce, bývá přímá úměrnost zachována jen při malých odchylkách od rovnováhy.

Termodynamická síla, jakou je například gradient $(1/T)$, nemusí způsobit jen tok tepla, ale může být příčinou i dalších jiných toků – např. toku částic nebo elektrického proudu. Je to pochopitelné vzhledem k tomu, že termický pohyb molekul nemá vliv jen na teplotu systému, ale také na pohyb nebo i množství nositelů náboje. Důsledkem jsou takzvané „křížové“ efekty, které byly známy již dlouho předtím, než byly zformulovány základní zákony lineární termodynamiky. Zkoumaly se zcela odděleně, bez sjednocujícího formalismu. Ke křížovým efektům patří i termoelektrické jevy – například Seebeckův, Thomsonův nebo Peltierův.³

Zmíňme se pro představu alespoň o prvním z nich. Seebeckův jev můžeme pozorovat v uzavřeném obvodu složeném ze dvou různých vodičů, jejichž konce jsou dokonale spájeny. Udržíme-li mezi konci obou spojů teplotní rozdíl ΔT , vzniknou v obvodu dvě napětí $\Delta U_1 = \alpha_1 \Delta T$ a $\Delta U_2 = \alpha_2 \Delta T$ (kde α_1, α_2 jsou termoelektrické koeficienty daných vodičů). Obě napětí působí proti sobě a dávají vznik výslednému elektromotorickému napětí: $\Delta U_{em} = \Delta U_1 - \Delta U_2 = (\alpha_1 - \alpha_2) \Delta T = \alpha_{12} \Delta T$, které udržuje v obvodu trvalý termoelektrický proud. Z mikrofyzikálních představ o vedení proudu v kovech vyplývá, že Seebeckův jev vzniká tím, že v teplejší oblasti vodiče mají nositelé náboje větší energii, a proto difundují ve větším množství do chladnějších míst než nositelé z chladných míst do teplejších.

Ukažme si nyní použití rovnice (1) na právě zmíněném jevu, přičemž zjednodušíme vektorový zápis na jednorozměrný, např. ve směru osy x (podrobněji viz třeba v [13]). Tok tepla J_{qx} můžeme zapsat pomocí vztahu popisujícího termoelektrické „křížové párování“ jako:

$$J_{qx} = -\frac{1}{T^2} L_{qq} \frac{\partial}{\partial x} T + L_{qe} \frac{E}{T} \quad (2)$$

a pro tok elektrického proudu I_{ex} ve vodičích platí

$$I_{ex} = L_{ee} \frac{E}{T} - \frac{1}{T^2} L_{eq} \frac{\partial}{\partial x} T. \quad (3)$$

Je zřejmé, že L_{qq}, L_{qe} atd. odpovídají koeficientům L_{kj} v (1). Srovnáme-li nyní rovnici (2) s Fourierovým zákonem vedení tepla $J_{qx} = -\lambda \frac{\partial}{\partial x} T$ (který platí za předpokladu, že $E = 0$ a kde λ je koeficient tepelné vodivosti), obdržíme

$$-\frac{1}{T^2} L_{qq} \frac{\partial}{\partial x} T = -\lambda \frac{\partial}{\partial x} T \quad (4)$$

³Jedním z prvních, kdo se v polovině 19. století zabýval vlastnostmi termoelektrických jevů, byl William Thomson (lord Kelvin). Upozornil tehdy na skutečnost, že dva nevratné tepelné jevy – vývoj Joulova tepla a vedení tepla – nastávají současně s dvěma jevy vratnými, jimiž jsou přenos Peltierova tepla na spoji termoelektrického článku a Thomsonovo teplo spojené s tokem elektrického proudu.

neboli

$$L_{qq} = \lambda T^2. \quad (5)$$

Podívejme se nyní, jak lze z rovnice (3) určit L_{ee} . Při konstantní teplotě ($\frac{\partial T}{\partial x} = 0$) závisí elektrický proud I_e na rozdílu napětí na vodičích délky l a nezávisí na x . Integrací (3) dostaneme

$$\int_0^l I_e dx = \frac{L_{ee}}{T} \int_0^l E dx \quad (6)$$

a vzhledem k tomu, že $U = \int_0^l E dx$, platí

$$I_e l = \frac{L_{ee}}{T} U. \quad (7)$$

Srovnáme-li tuto rovnici s Ohmovým zákonem, obdržíme

$$L_{ee} = \frac{T}{(R/l)} = \frac{T}{r}, \quad (8)$$

kde r je rezistivita. Podobně můžeme (pomocí experimentálně změřitelných veličin) určit i křížové koeficienty L_{eq} a L_{qe} [12].

Sjednocení teorie křížových efektů umožňuje zavedení lokální produkce entropie σ . Onsager shrnul své poznatky do dvou základních tvrzení:

- *Platnost lineárních fenomenologických zákonů.* Pouze za předpokladu jejich platnosti lze chápat lokální produkci entropie jako kvadratickou formu

$$\sigma = \sum_{j,k=1} L_{kj} F_j F_k, \quad (9)$$

kde složky sil F_k mohou být kladné i záporné. Z nerovnosti (9) plyne, že matice L_{kj} je pozitivně definitní. Dodejme, že koeficienty L_{kk} jsou kladné a koeficienty L_{ik} ($i \neq k$) mohou být jak kladné, tak záporné.

- *Princip mikroskopické vratnosti.* Podle tohoto principu každý děj probíhá za rovnovážných podmínek v průměru stejnou rychlostí jako děj právě opačný. Z tohoto principu a z teorie fluktuací vyplývají Onsagerovy reciproční relace:

$$L_{ki} = L_{ik}. \quad (10)$$

Podle Onsagera je hlavním důvodem pro platnost těchto vztahů mikroskopická reversibilita: přechod mezi dvěma konfiguracemi \mathbf{A} a \mathbf{B} se musí v daném čase τ konat stejně často jak ve směru $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}$, tak i směrem $\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{A}$, viz [12], [13].

Pokud bychom se pokusili zpětně hodnotit význam Onsagerových prací právě v oblasti nevratné termodynamiky, je třeba poznamenat, že – na rozdíl od rovnovážné termodynamiky, kde roli teoretické konstrukce hraje metoda Gibbsových rovnovážných souborů – ve fyzice nerovnovážných dějů dosud chybí pevná metodologie. Práce Larse Onsagera lze v této souvislosti považovat za průkopnické – představují první kroky při výstavbě takové konstrukce.

Onsager zůstal na Brownově univerzitě do roku 1933, k odchodu ho přinutila ekonomická krize. Léto 1933 strávil v Evropě. Zde se seznámil s jednadvacetiletou Margaretou Arledterovou a 7. září 1933 se s ní oženil.

Na podzim roku 1933 se Onsager přestěhoval do New Havenu v Connecticutu, kde získal místo na katedře chemie třetí nejstarší univerzity v USA – Yaleovy. Zde zůstal valnou část svého života. V roce 1935 zde absolvoval doktorské studium [7].

V soukromí se Lars Onsager těšil z rozrůstající se rodiny. Ve třicátých letech koupil v New Hampshire farmu s přilehlým stoakrovým pozemkem, na kterém se věnoval zahradničení. Záliba v procházkách, plavání a běhu na lyžích mu zůstala až do vysokého věku. Prostředí na Yale Onsagera inspirovalo k dalšímu teoretickému studiu elektrických vlastností elektrolytů. Zpočátku pracoval na těchto problémech sám, v pozdějším věku přizval ke spolupráci i doktorandy.

V letech 1939–40 publikoval několik článků o teorii separace izotopů metodou tepelné difuze. Zabýval se také otázkami statistické mechaniky – např. otázkou souvislosti základních postulátů statistické mechaniky a kritického stavu dané látky. Za tím účelem studoval okolnosti vzniku fázových přechodů z hlediska mikroskopických zákonitostí ve dvou dimenzích. Zajímal se o Isingův model, který se užívá k aproximaci situace, kdy jednotlivé objekty (např. atomy nebo ionty) mění své chování tak, aby se přizpůsobily ostatním objektům v sousedství,⁴ a úzce také souvisí s termodynamickými vlastnostmi kritického bodu.

„*Byl to ten typ výzkumu,*“ napsal Onsager o mnoho let později, „*kdy najdete dobrou cestu a jste si jistí, že ji musíte sledovat. A než dojdete ke konci, otevře se jiná. . . a otevírá se jedna za druhou, a všechny jsou tak dobré, že je nemůžete opustit.*“ [1]

V roce 1944 publikoval matematicky elegantní teorii přesného řešení dvourozměrného modelu fázového přechodu [6]. V dalších letech spolupracoval se studentkou Bruriou Kaufmanovou. Jejich výpočty se týkaly konkrétních situací fázového přechodu mezi feromagnetickým a paramagnetickým stavem. Zjistili, že čím blíže jsou částice u sebe, tím pravděpodobněji se srovnají jejich magnetické momenty stejným směrem. Pokaždé, když se zdvojnásobí vzdálenost mezi částicemi, pravděpodobnost stejného nastavení magnetických momentů se sníží o hodnotu 1,19. Jde tedy o mocninnou závislost [1]. Závěry společného výzkumu publikovali v roce 1949 v článku [10].

I po mnoha letech udivuje hloubka a šířka tehdejšího Onsagerova statistického přístupu k problematice fázových přechodů. Vedle toho vyšly v roce 1949 i jeho další články, například o interakci koloidních částic v závislosti na jejich tvaru, nebo o problémech statistické hydrodynamiky. Rok 1949 je pokládán za Onsagerův annus mirabilis [4].

Padesátá a šedesátá léta

V letech 1951–52 pracoval L. Onsager v Anglii, v Cambridge (Cavendish Laboratory), a o rok později předložil svůj náhled na teorii diamagnetismu kovů [8]. Věnoval se také důkladné interpretaci de Haasova–van Alphenova jevu, tedy proměnám magnetické susceptibility kovů, nepřímo úměrným indukci magnetického pole. Výpočty Fermiho ploch ho přivedly ke studiu jevů při velmi nízkých teplotách. V tomto období také vedl v Oxfordu seminář o vlastnostech kapalného hélia.

⁴Typické využití Isingova modelu nabízí problematika feromagnetismu nebo třeba fázové separace v binárních slitinách.



V roce 1953 byl Onsager oceněn Rumfordovou zlatou medailí Americké akademie umění a věd, v následujícím roce 1954 mu Harvardova univerzita udělila čestný doktorát, jeho první.

O dva roky později publikoval s Oliverem Penrosem článek, týkající se Boseovy-Einsteinovy kondenzace [11]. Zdrželi se v něm popisu Boseovy-Einsteinovy kapaliny jako vysoce zviřeného Boseova-Einsteinova plynu a pokusili se definovat vlastnosti supratekutého stavu.

V druhé polovině padesátých a v šedesátých let obdržel Onsager řadu dalších cen, medailí i čestných titulů. V tomto období se vrátil ke svému prvnímu výzkumnému tématu – spolu se svým někdejší studentem Raymondem Fuossem, který v roce 1945 přišel za Onsagerem na Yaleovu universitu, znovu otevřeli problematiku vlastností elektrolytů.

Ocenění nejvyšší – Nobelovu cenu za chemii – dostal Lars Onsager v prosinci 1968 za objev recipročních relací, nominován nebyl poprvé.

Miami – Coral Gables

V roce 1972, kdy měl Onsager již nárok na důchod, mu bylo na Yaleově universitě nabídnuto místo emeritního profesora. V této pozici však nemohl čerpat prostředky na další výzkum. Využil proto nabídky Centra pro teoretická studia Univerzity v Miami a odešel do Coral Gables.

Noví kolegové z Centra pro teoretická studia mu k jeho sedmdesátinám uspořádali konferenci s názvem „*Kvantová statistická mechanika v životě vědy*“. Lars Onsager na ní vystoupil s příspěvkem, ve kterém nastínil své představy o počátku života na Zemi [9]. Vyšel přitom z diskusí o tomto tématu s německým biofyzikem Manfredem Eigenem, nositelem Nobelovy ceny za chemii z roku 1967.

Během posledních let svého života se Onsager zajímal o problematiku různých biofyzikálních dějů a věnoval se detailnímu popisu relaxačních jevů v elektrolytech. Na podzim roku 1976 měl po návratu z Kanady, kde se účastnil konference o radiační chemii, problémy s dýcháním. Krátce nato – 5. října 1976 – Lars Onsager zemřel.

Americká fyzikální společnost každoročně uděluje Cenu Larse Onsagera (dotovanou deseti tisíci dolary). Je určena na ocenění významných teoretických prací ze statistické fyziky.

L i t e r a t u r a

- [1] BUCHANAN, M.: *Všeobecný princip*. Baronet, Praha, 2004, 79.
- [2] DEBYE, P. W., HÜCKEL, E.: *Zur Theorie der Elektrolyte I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen*. Phys. Z. 24 (1923), 185–206, 305–325.
- [3] DURŠPEK, J.: *Moderní termodynamika v chemických a biologických procesech*. Diplomová práce. FPE ZČU, Plzeň, 2005, 56–64.
- [4] HEMMER, P. C., HOLDEN, H., RATKJE, S. K.: *The collected works of Lars Onsager*. World Scientific Series in 20th Century Physics 17 (1996), 10–156.
- [5] ONSAGER, L.: *Reciprocal relations in irreversible processes I and II*. Phys. Rev. 37, 405–426, 38 (1931), 2265–2279.
- [6] ONSAGER, L.: *Crystal statistics I. A two-dimensional model with an order-disorder transition*. Phys. Rev. 65 (1944), 117–149.
- [7] ONSAGER, L.: *Solutions of the Mathieu equation of period 4 and certain related functions*. Ph.D. Thesis. Department of Chemistry, Yale University, 1935.
- [8] ONSAGER, L.: *Diamagnetism in metals*. Proceedings of International Conference in Theoretical Physics, Kyoto and Tokyo, September 1953. Science Council of Japan, Tokyo, 877–880.
- [9] ONSAGER, L.: *Life in the early days*. Quantum Statistical Mechanics in the Natural Sciences, Coral Gables Conference, 1973. S. L. Mintz, S. M. Widmayer. (Eds.) Plenum Press, New York, 1–14.
- [10] ONSAGER, L., KAUFMAN, B.: *Crystal statistics III. Short-range order in a binary Ising lattice*. Phys. Rev. 76 (1949), 1244–1252.
- [11] ONSAGER, L., PENROSE, O.: *Bose-Einstein condensation and liquid helium*. Phys. Rev. 104 (1956), 576–584.
- [12] PRIGOGINE, I., KONDEPUDI, D.: *Modern thermodynamics*, 2nd ed. John Wiley & Sons, Chichester, 1998, 84–95.
- [13] PROKŠOVÁ, J.: *Entropie na středoškolské úrovni*. Doktorská disertační práce. MFF UK, Praha, 2004, 53–59.
- [14] RUBÍ, J. M.: *Dlouhá ruka druhého termodynamického zákona*. Scientific American, listopad 2008, 60–65.
- [15] RUBÍ, J. M., REGUERA, D., VILAR, J. M. G.: *The mesoscopic dynamics of thermodynamic systems*. Journal of Physical Chemistry B 109 (46) (2005), 21502–21515. Dostupné z: <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0511651>