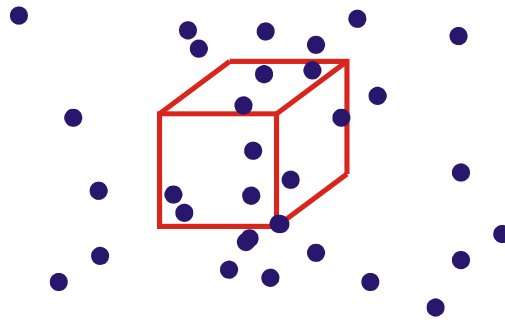


TF3: STATISTICKÁ FYZIKA



STUDIJNÍ TEXT PRO DOKTORSKÉ STUDIUM

PETR KULHÁNEK

PŘEDMLUVA

Chceme-li popisovat chování velkého souboru mnoha stejných systémů (klasickým příkladem je plyn složený z mnoha stejných molekul), můžeme v podstatě použít jen čtyři přístupy:

- 1) chování prohlásíme za „boží zázrak“ a dále nezkoumáme.
- 2) na základě výsledků jednoduchých experimentů se snažíme nalézt zákony, kterými se soubor řídí. Například zjistíme, že v uzavřené nádobě roste tlak s rostoucí teplotou či rostoucím počtem částic a naopak tlak plynu klesá, budeme-li zvětšovat rozměry nádoby. Kombinací těchto vztahů můžeme nalézt stavovou rovnici. Vždy však musíme mít na mysli, že jde o odvození na základě experimentů, bez zkoumání podstaty jevů samotných a ne vždy budeme zcela rozumět, kdy odvozené zákony přesně platí. Tímto přístupem se zabývá *termodynamika* a nazývá se popisný, odvozený ze zkušenosti, neboli *fenomenologický*.
- 3) pokusíme se vypočítat trajektorii každé částičky tvořící soubor ze základních zákonů. Tento postup nutně musí selhat u souborů mnoha částic, kde je takový popis nad naše možnosti. Můžeme ale použít různé numerické metody, nepopisovat všechny systémy ze souboru a podobně.
- 4) zákony popisující chování souboru jako celku se pokoušíme odvodit teoreticky ze znalosti chování jednotlivých členů systému statistickými metodami. Získané výsledky mají pravděpodobnostní charakter, ale u souborů mnoha částic to vůbec není na závadu, spíše naopak. Tímto přístupem se zabývá *statistická fyzika*, která je náplní tohoto sylabu.

Soubor systémů popisovaný metodami statistické fyziky může být velmi rozmanitý. Může jít o jednoduchý monoatomární plyn, o neutronovou hvězdu složenou z neutronů či o feromagnetikum složené z mnoha elementárních magnetků (spinů). Systémy popisovaného souboru mohou být jak klasické tak kvantové. Již v kvantové teorii jsme se zmínili o mimořádné důležitosti harmonického oscilátoru a proto i zde budeme věnovat pozornost souboru kvantových harmonických oscilátorů.

Samozřejmě si odvodíme jednoduché zákony ideálního plynu, stavovou rovnici, ze statistického hlediska se seznámíme s pojmem entropie. Stejně tak ale budeme studovat kvantové systémy fermionů a bosonů nebo mnoha elementárních kvantových rotátorů (například rotujících molekul).

Přeji všem hodně úspěchů při studiu této mimořádně krásné a elegantní partie fyziky, s jejímiž počátky jsou spjata jména takových velikánů, jako byl například Ludwig Boltzmann či Josiah Gibbs nebo v kvantové statistice Enrico Fermi, Paul Dirac, Satyendra Bose a Albert Einstein.

Aktuální verzi sylabu naleznete na serveru www.aldebaran.cz v sekci Studium.

1.1.2002, Petr Kulhánek

OBSAH

3. STATISTICKÁ FYZIKA	133
3.1. (M) NĚCO Z MATEMATIKY	133
3.1.1. UŽITEČNÉ VZTAHY	133
3.1.2. PFAFFOVY DIFERENCIÁLNÍ FORMY	133
3.2. VYBRANÉ PARTIE Z TERMODYNAMIKY	137
3.2.1. PRVNÍ A DRUHÁ VĚTA TERMODYNAMICKÁ	137
3.2.2. TERMODYNAMICKÉ POTENCIÁLY	138
3.3. ZÁKLADNÍ POJMY STATISTICKÉ FYZIKY	141
3.3.1. SLOVNÍČEK POJMŮ	141
3.3.2. LIOUVILLŮV TEORÉM	144
3.3.3. ERGODICKÝ PROBLÉM	146
3.4. GIBBSŮV KANONICKÝ SOUBOR	147
3.4.1. ODVOZENÍ ROZDĚLENÍ	147
3.4.2. KONSTANTY ROZDĚLENÍ	148
3.4.3. PARTIČNÍ SUMA	150
3.5. JEDNODUCHÉ PŘÍKLADY	152
3.5.1. PRAVDĚPODOBNOSTNÍ ROZDĚLENÍ ČÁSTICE VE VNĚJŠÍM POLI	152
3.5.2. IDEÁLNÍ PLYN	155
3.5.3. KLASICKÝ OSCILÁTOR	157
3.6. DALŠÍ PŘÍKLADY	158
3.6.1. KVANTOVÝ OSCILÁTOR (VIBRÁTOR)	158
3.6.2. KVANTOVÝ ROTÁTOR	161
3.6.3. DVOUATOMÁRNÍ PLYN	164
3.6.4. ANHARMONICKÝ OSCILÁTOR	165
3.6.5. DVOUHLADINOVÝ SYSTÉM	167
3.7. GRANDKANONICKÝ SOUBOR	168
3.7.1. ODVOZENÍ ROZDĚLENÍ	168
3.7.2. KONSTANTY ROZDĚLENÍ	168
3.7.3. PARTIČNÍ SUMA	170
3.8. FERMIONY A BOSONY	172
3.8.1. FERMIHO-DIRACOVO A BOSEHO-EINSTEINOVO ROZDĚLENÍ	173
3.8.2. SOUBOR FOTONŮ (PLANCKŮV VYZAŘOVACÍ ZÁKON)	175
3.8.3. SOUBOR FERMIONŮ (BÍLÝ TRPASLÍK, NEUTRONOVÁ HVĚZDA)	179
3.9. FLUKTUACE A ENTROPIE	181
3.9.1. FLUKTUACE	181
3.9.2. ENTROPIE	184
3.10. ELEKTRICKÝ A MAGNETICKÝ AKTIVNÍ SYSTÉMY	185
3.10.1. ZÁKLADNÍ POJMY	185
3.10.2. MAGNETICKÝ AKTIVNÍ MATERIÁLY	187
3.10.3. MŘÍŽOVÉ MODEL Y	191
3.11. MONTE CARLO METODY	194
3.11.1. REALIZACE ROZDĚLENÍ	194
3.11.2. MC METODY PRO MŘÍŽOVÉ MODEL Y	199
3.11.3. OPTIMALIZACE A ŘÍZENÉ OCHLAZOVÁNÍ	201
3.12. NEROVNOVÁŽNÁ STATISTIKA	203
3.12.1. BOLTZMANNOVA ROVNICE	203
3.12.2. BOLTZMANNŮV SRÁŽKOVÝ ČLEN	205
3.12.3. ROVNICE PŘENOSU (MOMENTOVÁ ROVNICE)	207
3.12.4. PRVNÍ TŘI MOMENTY	209

3. STATISTICKÁ FYZIKA

3.1. (M) NĚCO Z MATEMATIKY

3.1.1. Užitečné vztahy

Na úvod uvedu přehled vzorců užitečných ve statistické fyzice. Neučte se je z paměti, ale naučte se je používat. Odvození naleznete v každé základní učebnici matematiky a pro nás není podstatné. Ve vztazích je $n! = n(n-1)\dots 1$; $n!! = n(n-2)(n-4)\dots 1$.

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}; a > 0; n = 1, 2, \dots \quad (V1)$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n-1)!! \sqrt{\pi}}{2^{n+1} a^{(2n+1)/2}}; a > 0; n = 1, 2, \dots \quad (V2)$$

$$\int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}; a > 0; n = 0, 1, 2, \dots \quad (V3)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}; a > 0 \quad (\text{Gaussův integrál}) \quad (V4)$$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}; a > 0 \quad (V5)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2+bx} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{-b^2/4a}; a > 0 \quad (V6)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} q^n = \frac{1}{1-q}; |q| < 1 \quad (\text{součet geometrické řady}) \quad (V7)$$

$$V_{2N} = \frac{\pi^N}{N!} R^{2N}; \quad (\text{objem koule v sudém počtu dimenzí}) \quad (V8)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x+1} dx \cong 5.6822; \quad \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x-1} dx = \frac{\pi^4}{15}. \quad (V9)$$

3.1.2. Pfaffovy diferenciální formy

Určitě si vzpomínáte na pojem malého přírůstku funkce více proměnných, neboli diferenciálu. Například k funkci

$$f(x, y) = x^2 + y^2 \quad (3.1)$$

je prvním diferenciálem výraz

$$df = 2x dx + 2y dy. \quad (3.2)$$

Zkusme nyní úlohu obrátit. Představme si, že napíšeme podobný výraz jako je na pravé straně rovnice (3.2) a budeme se ptát, zda existuje funkce, ke které by výraz byl prvním diferenciálem. Například

$$d\omega_1 = 2x dx + 2y dy, \quad (3.3)$$

$$d\omega_2 = 2y dx + xy dy. \quad (3.4)$$

K prvnímu výrazu taková funkce existuje, jde o funkci (3.1), zatímco k druhému výrazu takovou funkci nikdy nenajdeme. Obecně výrazy tohoto typu nazýváme Pfaffovy diferenciální formy a zapisujeme je ve tvaru

$$d\omega = a_1(x_1, \dots, x_n) dx_1 + \dots + a_n(x_1, \dots, x_n) dx_n \quad (3.5)$$

nebo použijeme-li úspornější sumační konvenci, má zápis jednodušší tvar

$$d\omega = a_k(\mathbf{x}) dx_k. \quad (3.6)$$

Položená otázka tedy je: Kdy je Pfaffova forma ve tvaru úplného diferenciálu nějaké funkce? Odpověď je velmi zajímavá. Všechny diferenciální formy se dělí na dvě veliké skupiny. První z nich není ve tvaru úplného diferenciálu nějaké funkce a tento typ nemá žádné „hezké“ vlastnosti. Druhý typ je ve tvaru úplného diferenciálu nějaké funkce, má mnoho velmi elegantních vlastností a velmi snadno se s ním pracuje. Proto matematici i fyzici vždy dávají přednost diferenciálním formám ve tvaru úplného diferenciálu. Zformulujme nyní tzv. větu o pěti ekvivalencích:

Věta o pěti ekvivalencích: Necht' má diferenciální forma $d\omega = a_k dx_k$ koeficienty, které mají spojitě derivace do druhého řádu včetně. Potom jsou následující tvrzení ekvivalentní:

- 1) Existuje funkce $f(x_1, \dots, x_n)$ taková, že forma je jejím prvním diferenciálem, tj. koeficienty formy jsou parciálními derivacemi této funkce:

$$a_k = \frac{\partial f}{\partial x_k}. \quad (3.7)$$

- 2) Existuje funkce ϕ taková, že křivkový integrál mezi dvěma body je jen rozdílem koncové a počáteční hodnoty této funkce (nazýváme ji potenciálem diferenciální formy):

$$\int_A^B a_k dx_k = \phi(B) - \phi(A). \quad (3.8)$$

- 3) Křivkový integrál mezi dvěma body nezávisí na křivce (cestě integrace):

$$\int_{\gamma} a_k dx_k \quad \text{nezávisí na křivce } \gamma. \quad (3.9)$$

- 4) Křivkový integrál po jakékoli uzavřené křivce z diferenciální formy je nulový:

$$\oint a_k dx_k = 0. \quad (3.10)$$

- 5) Koeficienty formy splňují relace:

$$\frac{\partial a_k}{\partial x_l} = \frac{\partial a_l}{\partial x_k} \quad \text{pro } \forall k, l. \quad (3.11)$$

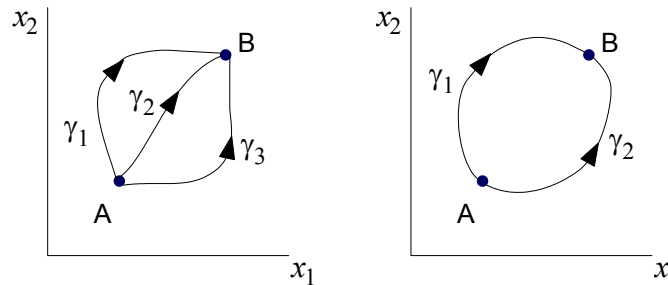
Poznámky:

- Máme-li diferenciální formu, buď pro ni platí všechny vlastnosti vyjmenované ve větě o pěti ekvivalencích nebo žádná z nich. Neexistuje nic mezitím.
- V důkazu věty by stačilo dokázat jen implikace „kruh“ $1 \Rightarrow 2 \Rightarrow \dots \Rightarrow 5 \Rightarrow 1$. Tím je možné se od každého tvrzení dobrat ke kterémukoli dalšímu. Celý důkaz zde provádět nebudeme, omezíme se jen na některé části.
- Páté tvrzení je vlastně návodem jak poznat „správné“ diferenciální formy, tj. formy ve tvaru úplného diferenciálu. Ověříme-li, že platí vlastnost 5), platí už i všechny vlastnosti ostatní.
- Ve fyzice bychom řekli, že koeficienty a_k diferenciální formy tvoří konzervativní pole, jde například o pole gravitační. Křivkový integrál z gravitační síly má význam vykonané mechanické práce. Ta nezávisí na cestě mezi dvěma body, po uzavřené křivce je nulová, existuje potenciální

energie a vykonaná práce je rozdílem potenciální energie v koncovém a počátečním bodě. I poslední podmínka je snadno interpretovatelná. Převedeme-li oba členy na levou stranu,

$$\frac{\partial a_k}{\partial x_l} - \frac{\partial a_l}{\partial x_k} = 0 \quad \text{pro } \forall k, l,$$

nejde o nic jiného, než o podmínku, že rotace pole je nulová a jde tedy o nevírové pole.



Důkaz: Naznačme nyní důkaz některých implikací věty o pěti ekvivalencích:

Implikace 1 ⇒ 2:

Zkusme najít ve fázovém prostoru (x_1, \dots, x_n) integrál z diferenciální formy ve tvaru úplného diferenciálu mezi dvěma body A a B:

$$\int_A^B d\omega = \int_A^B a_k dx_k \stackrel{(1)}{=} \int_A^B \frac{\partial f}{\partial x_k} dx_k = \int_A^B df = f(B) - f(A).$$

Je-li diferenciální forma ve tvaru úplného diferenciálu, potom jsou koeficienty dány parciálními derivacemi funkce f a výsledný integrál je pouze rozdílem hodnot funkce f v počátečním a koncovém bodě. Hledaným potenciálem diferenciální formy je tak sama funkce f .

Implikace 2 ⇒ 3:

Záleží-li hodnota integrálu jen na koncové a počáteční hodnotě funkce f , nezávisí potom na integrační křivce. Je zcela lhostejné, zda integrujeme po křivce γ_1 , γ_2 nebo γ_3 na obrázku.

Implikace 3 ⇒ 4:

Uzavřenou křivku v pravé části obrázku si představíme jako součet dvou jednotlivých křivek. Musíme ale dávat pozor na orientaci křivky, která mění znaménko křivkového integrálu:

$$\oint d\omega = \int_{\gamma_1} d\omega + \int_{-\gamma_2} d\omega = \int_{\gamma_1} d\omega - \int_{\gamma_2} d\omega \stackrel{(3)}{=} 0.$$

Implikace 1 ⇒ 5:

Důkaz je velmi jednoduchý a je založen na záměnnosti druhých derivací funkce f :

$$\frac{\partial a_k}{\partial x_l} \stackrel{(1)}{=} \frac{\partial}{\partial x_l} \left(\frac{\partial f}{\partial x_k} \right) = \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\partial f}{\partial x_l} \right) = \frac{\partial a_l}{\partial x_k}.$$

Příklad 1: Zjistěte zda je forma $d\omega$ ve tvaru úplného diferenciálu:

$$d\omega = 2xy dx + x^2 dy.$$

Z podmínky (5) věty o pěti ekvivalencích nalezneme „křížové“ derivace

$$a_x = 2xy; \quad a_y = x^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial a_x}{\partial y} = 2x; \quad \frac{\partial a_y}{\partial x} = 2x.$$

Obě derivace jsou si rovné a diferenciální forma je proto ve tvaru úplného diferenciálu. Snadno ověříte, že jde o úplný diferenciál funkce

$$f(x, y) = x^2 y. \quad \blacklozenge$$

Příklad 2: Zjistěte, zda je forma $d\omega$ ve tvaru úplného diferenciálu:

$$d\omega = \frac{x}{y} dx + dy.$$

Pro „křížové“ derivace máme:

$$a_x = \frac{x}{y}; \quad a_y = 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial a_x}{\partial y} = -\frac{1}{y^2}; \quad \frac{\partial a_y}{\partial x} = 0.$$

Derivace si rovný nejsou a proto diferenciální forma není ve tvaru úplného diferenciálu a neexistuje funkce f taková, že by forma byla jejím prvním diferenciálem. \blacklozenge

Ne všechny diferenciální formy, které nejsou ve „správném“ tvaru je však třeba zatratit. Některé z nich lze snadno „spravit“. Formu z příkladu 2 lze opravit vynásobením funkcí y :

$$d\sigma = y d\omega = y \left(\frac{x}{y} dx + dy \right) = x dx + y dy.$$

Nová diferenciální forma zjevně má potenciál a je diferenciálem funkce $(x^2 + y^2)/2$. Zjistíme-li, že diferenciální forma není ve tvaru úplného diferenciálu, můžeme se pokusit najít tzv. integrační faktor μ , aby nová forma

$$d\sigma = \mu(x_1, \dots, x_n) d\omega \tag{3.12}$$

již byla ve tvaru úplného diferenciálu. To se ale bohužel ne vždy musí podařit, zejména u diferenciálních forem mnoha proměnných je hledání integračního faktoru mimořádně obtížné. Pro diferenciální formy s počtem proměnných do tří ale existuje integrační faktor vždy:

Věta: Pro $n \leq 3$ existuje vždy integrační faktor Pfaffovy diferenciální formy.

Důkaz: Zkoumejme, zda je nová forma $d\sigma = \mu(x_1, \dots, x_n) a_k(x_1, \dots, x_n) dx_k$ ve tvaru úplného diferenciálu. Hledáme tedy funkci f , již je nová forma úplným diferenciálem, tj.

$$\frac{\partial f}{\partial x_k} = \mu a_k.$$

To bude možné tehdy, když si budou rovné křížové derivace koeficientů:

$$\frac{\partial \mu a_k}{\partial x_l} = \frac{\partial \mu a_l}{\partial x_k} \quad \text{pro } \forall k, l.$$

Z těchto rovnic je třeba určit integrační faktor. Aby byla úloha řešitelná, musí být jejich celkový počet menší než dimenze fázového prostoru n :

$$\binom{n}{2} \leq n \quad \Rightarrow \quad \frac{n(n-1)}{2} \leq n \quad \Rightarrow \quad n \leq 3.$$

Pro diferenciální formy s více jak třemi proměnnými nemáme obecně existenci integračního faktoru žádným způsobem zaručenu.

Existují i vytríbenější věty, které za určitých podmínek umožňují existenci integračního faktoru ve více dimenzích (například Caratheodóryho princip), ale ty jsou nad rámec tohoto sylabu.

3.2. VYBRANÉ PARTIE Z TERMODYNAMIKY

Tato část není v žádném případě nějakým systematickým výkladem termodynamiky. Jde jen o přehled některých pojmů z tohoto oboru, které budou potřeba k porovnání výsledků termodynamiky a statistické fyziky. V termodynamice budeme hovořit o popisované *soustavě*. Ve statistické fyzice pak budeme důsledně rozlišovat *system* (jedna popisovaná entita) a *soubor* (velké množství těchto entit).

3.2.1. První a druhá věta termodynamická

První věta termodynamická není nic jiného než zákon zachování energie soustavy:

Vnitřní energie soustavy se může zvýšit dodaným teplem nebo přidáním dalších částic a snížit soustavou vykonanou prací.

$$dU = dQ - dA + dU_N \quad (3.13)$$

Sama vnitřní energie soustavy je úplným diferenciálem. Členy na pravé straně ale úplnými diferenciály nejsou. Plyne to z mnoha experimentů. Dodané teplo $\int dQ$ je různé po různých cestách ve fázovém prostoru (p, V, T) a závisí tak na cestě. Podobně je to i s dalšími členy na pravé straně. Podívejme se na jednotlivé členy podrobněji:

Práce vykonaná soustavou (dA)

Práce vykonaná soustavou může být nejrůznější povahy: mechanické, elektrické, magnetické, polarizační, elastické, atd. a výsledný výraz je součtem mnoha členů. Prozatím se ale spokojíme jen s výrazem pro mechanickou práci, elektrické a magnetické členy budeme diskutovat později.

$$dA = F dl + \dots = pS dl + \dots = p dV + \dots \quad (3.14)$$

Vnitřní energie spojená se změnou počtu částic (dU_N)

Přicházejí-li do soustavy další částice z vnějšku, roste vnitřní energie soustavy úměrně přírůstku částic:

$$dU_N = \mu dN. \quad (3.15)$$

Koeficient úměrnosti μ se nazývá chemický potenciál soustavy a závisí na typu látky, ze které se soustava skládá. Z matematického hlediska o žádný skutečný potenciál nejde a název má jen historický původ. Obsahuje-li soustava více druhů částic, je přírůstek vnitřní energie spojený se změnou počtu částic dán součtem podobných členů přes všechny druhy částic (používáme sumační konvenci):

$$dU_N = \mu_k dN_k \quad (3.16)$$

Tepelná energie (dQ)

Teplo je jedním z ústředních pojmů termodynamiky a je proto obzvláště nepříjemnou záležitostí, že není ve tvaru úplného diferenciálu. Naštěstí lze ukázat, že vždy existuje integrační faktor, který teplo převede na diferenciální formu ve tvaru úplného diferenciálu. To je obsahem *druhé věty termodynamické*, která se vyskytuje v mnoha podobách. Pro nás bude nejdůležitější tvar:

K diferenciálu tepla existuje integrační faktor. Je jím převrácená hodnota absolutní teploty. Nově vzniklou úplnou diferenciální formu nazýváme entropie a označujeme ji dS :

$$dS \equiv \frac{1}{T} dQ \quad (3.17)$$

- Existují i jiné formulace druhé věty termodynamické, které mají hluboký význam pro termodynamiku, například: *Neexistuje perpetuum mobile druhého druhu (stroj trvale*

a cyklicky konající práci ochlazováním teplotní lázně). To jak spolu obě formulace souvisí může čtenář nalézt v každé učebnici termodynamiky.

- Ke správnému integračnímu faktoru lze dojít například rozбором Carnotova cyklu, kde se ukazuje, že integrace dQ závisí na cestě integrace, ale integrace veličiny dQ/T je nezávislá na cestě a je proto úplným diferenciálem.
- To že převrácená hodnota teploty je správným integračním faktorem diferenciálu tepla lze také ukázat porovnáním derivací „křížem“ u diferenciálu entropie.
- V termodynamice rovnovážných dějů má entropie význam diferenciálu tepla, který je integračním faktorem opraven na úplný diferenciál. Pro entropii platí všechny tvrzení věty o pěti ekvivalencích: integrál z entropie nezávisí na cestě, integrál po uzavřené křivce (cyklický děj) je nulový, atd. Proto vždy dáváme přednost entropii a místo diferenciálu tepla píšeme:

$$dQ = T dS \quad (3.18)$$

Po vyjádření všech veličin na pravé straně první věty termodynamické (3.13) získáme tvar, který budeme používat:

$$! \quad dU = T dS - p dV + \mu_k dN_k \quad (3.19)$$

V posledním členu používáme sumační konvenci, sčítá se přes všechny druhy částic, jejichž počet se může měnit (například v plazmatu elektrony, neutrální částice a ionty).

3.2.2. Termodynamické potenciály

V minulé kapitole jsme se seznámili se dvěma veličinami, které tvoří diferenciální formy ve tvaru úplného diferenciálu. Jde o vnitřní energii a entropii. Existuje však postup, kterým můžeme vytvářet celou řadu dalších, velmi užitečných úplných diferenciálních forem. Zde se zmíníme o entalpii, volné energii, Gibbsově potenciálu a grandkanonickém potenciálu. Právě význam těchto veličin je pro statistickou fyziku velmi důležitý.

Entalpie H

Pravou stranu diferenciálu vnitřní energie (3.19) „zúplníme“ v členu $p dV$. Zapišeme ho jako $d(pV) - V dp$ a první člen převedeme na levou stranu. Tak získáme novou veličinu ve tvaru úplného diferenciálu, tzv. entalpii:

$$\begin{aligned} dU &= T dS - p dV + \mu_k dN_k, \\ dU &= T dS - d(pV) + V dp + \mu_k dN_k, \\ d(U + pV) &= T dS + V dp + \mu_k dN_k. \end{aligned}$$

Pro nově zavedenou veličinu můžeme napsat celou řadu relací. Jednak známe její definici (nalevo v závorce), známe její první diferenciál (pravá strana rovnosti). Z tvaru prvního diferenciálu poznáme, na kterých veličinách entalpie závisí. Navíc víme, že jde o úplný diferenciál, tj. parciální derivace entalpie dají koeficienty diferenciální formy na pravé straně:

$$\begin{aligned} H &\equiv U + pV, \\ dH &= T dS + V dp + \mu_k dN_k, \\ H &= H(S, p, N_k) \end{aligned} \quad (3.20)$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, N_k}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, N_k}, \quad \mu_k = \left(\frac{\partial H}{\partial N_k} \right)_{S, p, N_{i \neq k}}.$$

Ze znalosti entalpie můžeme určit teplotu, objem a chemické potenciály soustavy. Z první relace (3.20) můžeme také určit za pomoci entalpie vnitřní energii soustavy:

$$U = H - pV = H - p \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right). \quad (3.21)$$

Tato rovnice se nazývá *Gibbsova-Helmholtzova rovnice prvního druhu*. Z vnitřní energie pak můžeme počítat tepelné kapacity soustavy i další veličiny.

- Indexy u parciálních derivací znamenají, že příslušné veličiny jsou při derivování konstantní, zkrátka si jich nevšímáme, tak jak jsme běžně zvyklí. V termodynamice, kde děje závisí na cestě, bývá zvykem tuto cestu explicitně vyznačovat. V našem textu budeme automaticky rozumět, že veličiny, podle kterých se derivace neprovádí jsou konstantní a indexy nadále nebudeme psát.
- Písmeno H znamená velké řecké éta (souvisí se slovem enthalpy).

Volná energie F

Budeme postupovat obdobně jako u entalpie, jen nyní ve výrazu (3.19) pro vnitřní energii zúplníme člen TdS :

$$dU = T dS - p dV + \mu_k dN_k,$$

$$d(U - TS) = -S dT - p dV + \mu_k dN_k.$$

Opět tak získáváme novou diferenciální formu ve tvaru úplného diferenciálu, kterou nazýváme *volná energie*. Stejně jako u entalpie můžeme kromě definice ihned napsat celou řadu relací:

$$F \equiv U - TS,$$

$$dF = -S dT - p dV + \mu_k dN_k,$$

$$F = F(T, V, N_k), \quad (3.22)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right), \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right), \quad \mu_k = \left(\frac{\partial F}{\partial N_k} \right).$$

Právě volná energie má ve statistické fyzice mimořádný význam. Uvidíme totiž, že tuto veličinu na základě statistických úvah budeme schopni zjistit. Volná energie je funkcí snadno představitelných veličin: teploty, objemu soustavy a počtu částic různých druhů. Poznáme-li tuto funkci, snadno pouhým derivováním určíme entropii soustavy, jejíž intuitivní pochopení často naráží na problémy. Derivováním volné energie podle objemu zjistíme tlak v soustavě, tedy stavovou rovnici a derivováním podle počtu částic můžeme určit chemické potenciály soustavy. Co více si přát? Snad ještě vnitřní energii, ale ani to není problém. Z definice volné energie $F = U - TS$ určíme $U = F + TS$ a dosadíme již vypočtenou hodnotu entropie:

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right). \quad (3.23)$$

Jde o tzv. *Gibbsovu-Helmholtzovu rovnici druhého druhu* a je východiskem k mnoha dalším odvozeným veličinám které se počítají z vnitřní energie.

Příklad 3: Dokažte, že Gibbsovu-Helmholtzovu rovnici (3.23) lze zapsat jako $U = \partial(\beta F) / \partial \beta$.

Gibbsův potenciál G

Naprostu stejným postupem jako v předchozích případech zúplníme diferenciál vnitřní energie v obou členech pdV a TdS . Výsledkem je nová veličina, Gibbsův potenciál, pro který zřejmě platí:

$$\begin{aligned}
 G &\equiv U - TS + pV, \\
 dG &= -S dT + V dp + \mu_k dN_k, \\
 G &= G(T, p, N_k),
 \end{aligned}
 \tag{3.24}$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right), \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right), \quad \mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial N_k}\right).$$

Gibbsův potenciál má velký význam pro chemii a termodynamiku, my ho ve statistické fyzice nevyužijeme. Kulaté závorky znamenají, že veškeré ostatní veličiny (kromě té, podle které se derivuje) jsou drženy konstantní, indexy již nevypisujeme.

Grandkanonický potenciál Ω

Posledním z potenciálů, který pro nás bude mít velký význam je grandkanonický potenciál. Diferenciál vnitřní energie zúplníme v členech TdS a μdN . Výsledek je:

$$\begin{aligned}
 \Omega &\equiv U - TS - \mu_k N_k, \\
 d\Omega &= -S dT - p dV - N_k d\mu_k, \\
 \Omega &= \Omega(T, V, \mu_k),
 \end{aligned}
 \tag{3.25}$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right), \quad p = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right), \quad N_k = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_k}\right).$$

Ve statistické fyzice souborů s proměnným počtem částic budeme schopni, alespoň teoreticky, určit právě grandkanonický potenciál. Z něho pak již snadno nalezneme entropii soustavy, tlak (stavovou rovnici) a počty jednotlivých částic. Z definice grandkanonického potenciálu potom vypočteme vnitřní energii:

$$U = \Omega + TS + \mu_k N_k = \Omega - T\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right) - \mu_k \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_k}\right),
 \tag{3.26}$$

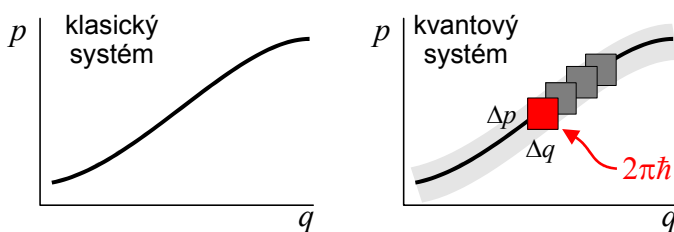
která je východiskem k výpočtu mnoha dalších veličin.

3.3. ZÁKLADNÍ POJMY STATISTICKÉ FYZIKY

3.3.1. Slovníček pojmů

System

Systemem rozumíme jakoukoli popisovanou entitu. Sadu nezávislých parametrů nutných k popisu nazýváme zobecněné souřadnice. Standardními postupy (TF1) přiřadíme každé zobecněné souřadnici zobecněnou hybnost. Známe-li počáteční hodnoty souřadnic a hybností, můžeme předpovědět trajektorii systému za pomoci Hamiltonových rovnic. Jde-li o kvantový systém, je stav dán vektorem v Hilbertově prostoru a časový vývoj určíme působením evolučního operátoru (TF2). V tomto případě má trajektorie pravděpodobnostní charakter a je kvantově „rozmazána“ s velikostí „pixelu“ $2\pi\hbar$ danou relacemi neurčitosti.



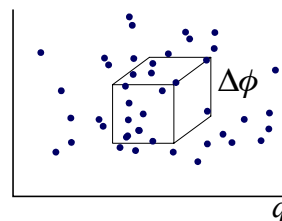
Fázový prostor

Fázovým prostorem nazýváme prostor zobecněných souřadnic a hybností (q, p) . Nepíšeme-li indexy, automaticky myslíme celé množiny všech zobecněných souřadnic a hybností. Proč se používají hybnosti namísto rychlostí? Je pro to hned několik důvodů:

- Chceme-li sledovat časový vývoj, používáme Hamiltonovy rovnice pro souřadnice a hybnosti.
- Svět na elementární úrovni je kvantově rozmazán díky Heisenbergovým relacím neurčitosti. Ty platí opět mezi zobecněnou souřadnicí a jí příslušející zobecněnou hybností.
- Je-li situace symetrická vzhledem k posunutí v některé zobecněné souřadnici, zachovává se příslušná zobecněná hybnost. Tyto dvě veličiny neoddělitelně patří k sobě.
- Poissonovy závorky zobecněných souřadnic a odpovídajících zobecněných hybností jsou rovny jedné, ostatní závorky jsou nulové.
- Ve statistické fyzice uvidíme, že ve fázovém prostoru s osami (q, p) se při statistickém vývoji mnoha systémů zachovává objem a soubor systémů se chová jako nestlačitelná kapalina (Liouvillova teorema), což je pro popis velmi výhodné.

Soubor

Souborem rozumíme velké množství stejných systémů se stejným fázovým prostorem. Systémy mohou mít různé počáteční podmínky a ve fázovém prostoru jsou v daném okamžiku reprezentovány množinou mnoha bodů. Tak jak se soubor s časem vyvíjí, jednotlivé body se přesouvají po svých fázových trajektoriích daných Hamiltonovými rovnicemi.



Fázový objem

Ve fázovém prostoru můžeme standardním způsobem zavést elementární objem fázového prostoru jako $2f$ rozměrný diferenciál (f je počet stupňů volnosti)

$$d\phi = dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f = \prod_k dq_k \prod_k dp_k = d^f q d^f p \tag{3.27}$$

Konečná oblast Ω fázového prostoru má potom objem

$$\Delta\phi = \int_{\Omega} d\phi = \int_{\Omega} d^f q d^f p . \quad (3.28)$$

Váhový faktor

Každý stupeň volnosti je ve WKB aproximaci rozmazán s hodnotou „pixelu“ $2\pi\hbar$. Stejný rozměr také přináší každý stupeň volnosti do integrálu (3.28). Je velmi výhodné zavést bezrozměrný fázový objem výrazem

$$d\Gamma \equiv \frac{d\phi}{(2\pi\hbar)^f} ; \quad \Delta\Gamma = \int_{\Omega} \frac{d^f q d^f p}{(2\pi\hbar)^f} . \quad (3.29)$$

Tato bezrozměrná veličina se nazývá váhový faktor, využívá se zejména u kvantových systémů a má význam počtu kvantových stavů obsažených v oblasti Ω , protože jeden stupeň volnosti zaujímá objem $2\pi\hbar$ a jeden stav $(2\pi\hbar)^f$.

Hustota pravděpodobnosti

Bude-li soubor obsahovat velké množství systémů, můžeme zavést *hustotu počtu systémů* v elementu fázového objemu $\Delta N/\Delta\phi$. Čím bude toto číslo vyšší, tím více je v daném místě systémů a tím vyšší je pravděpodobnost nalézt v dané oblasti nějaký systém. *Hustota pravděpodobnosti* je úměrná hustotě počtu systémů ve fázovém prostoru. Z důvodu normování se někdy hustota pravděpodobnosti dělí ještě celkovým počtem částic. Také je možné využít bezrozměrný fázový objem (váhový faktor) a tak jsou celkem 4 možnosti zavedení a normování hustoty pravděpodobnosti:

$$\begin{aligned} \rho &\equiv \frac{dN}{d\phi}, & dw &= \rho d\phi, & \int dw &= \int \frac{dN}{d\phi} d\phi = N; \\ \rho &\equiv \frac{1}{N} \frac{dN}{d\phi}, & dw &= \rho d\phi, & \int dw &= \frac{1}{N} \int \frac{dN}{d\phi} d\phi = 1; \\ \rho &\equiv \frac{dN}{d\Gamma}, & dw &= \rho d\Gamma, & \int dw &= \int \frac{dN}{d\Gamma} d\Gamma = N; \\ \rho &\equiv \frac{1}{N} \frac{dN}{d\Gamma}, & dw &= \rho d\Gamma, & \int dw &= \frac{1}{N} \int \frac{dN}{d\Gamma} d\Gamma = 1. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Celková pravděpodobnost je normována buď k jedné (tak tomu je nejčastěji v matematice) nebo k celkovému počtu částic. V tomto sylabu budeme využívat druhé a čtvrté možnosti normování hustoty pravděpodobnosti (k jedné).

Středování přes fázový prostor

Je-li známa hustota pravděpodobnosti, můžeme průměrovat dynamické proměnné přes fázový prostor. Sečteme hodnoty dynamické proměnné A pro všechny systémy s vahou danou hustotou pravděpodobnosti ρ :

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &\equiv \int A(q, p) dw = \int A(q, p) \rho d\phi && \text{nebo} \\ \langle A \rangle &\equiv \int A(q, p) dw = \int A(q, p) \rho d\Gamma && \text{nebo} \\ \langle A \rangle &\equiv \sum A_n w_n . \end{aligned} \quad (3.31)$$

První případ platí, použijeme-li fázový prostor, druhý použijeme-li váhový faktor, třetí pro systém s diskretními stavy, kde prostě sčítáme přes pravděpodobnosti jednotlivých stavů.

Příklad 4

Zadání: Určete fázový objem soustavy N nezávislých lineárních harmonických oscilátorů, jejichž maximální energie je E .

Řešení: Hamiltonova funkce a fázový objem tohoto systému jsou

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{m_i \omega_i^2 x_i^2}{2}; \quad \phi = \int_{H \leq E} dx_1 \cdots dx_N dp_1 \cdots dp_N .$$

Provedeme-li substituce $\xi_n = (m_n \omega_n^2 / 2)^{1/2} x_n$; $\eta_n = p_n / (2m_n)^{1/2}$

zjednoduší se oblast integrace na $2N$ rozměrnou kouli

$$\phi = \frac{2^N}{\omega_1 \cdots \omega_N} \int_{\Omega} d^N \xi d^N \eta; \quad \Omega = \{(\xi, \eta) : \xi_1^2 + \cdots + \xi_N^2 + \eta_1^2 + \cdots + \eta_N^2 \leq E\} .$$

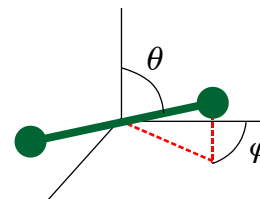
Výsledkem integrálu je objem $2N$ rozměrné koule o poloměru \sqrt{E} :

$$\phi = \frac{2^N}{\omega_1 \cdots \omega_N} V_{2N}(\sqrt{E}) \stackrel{(V7)}{=} \frac{2^N}{\omega_1 \cdots \omega_N} \frac{\pi^N}{N!} E^N .$$

Příklad 5

Zadání: Vypočítejte fázový objem, který ohraničuje energetická nadplocha molekuly chovající se jako tuhá činka.

Řešení: Molekula má celkem 5 stupňů volnosti. Může se pohybovat jako celek (tento pohyb popíšeme souřadnicemi těžiště molekuly x, y, z) a může rotovat ve dvou nezávislých úhlech (popíšeme je úhly θ a φ sférických souřadnic). Fázový prostor má tak 5 souřadnicových os a 5 hybnostních os, je tedy desetirozměrný. Molekula se ve fázovém prostoru vždy nachází v některém bodě tzv. energetické nadplochy



$$E = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + m \left(\frac{l}{2} \right)^2 (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2) = \text{const.}$$

Standardním postupem určíme hamiltonián

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + \frac{1}{4ml^2} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right) .$$

Nyní se již můžeme pustit do výpočtu objemu oblasti fázového prostoru, kterou uzavírá energetická nadplocha:

$$\phi = \int_{H \leq E} dx dy dz d\varphi d\theta dp_x dp_y dp_z dp_\varphi dp_\theta \Rightarrow$$

$$\phi = \int_V dx dy dz \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_{p_1^2 + \cdots + p_5^2 \leq E} 8\sqrt{2} m^{5/2} l^2 d^5 p \Rightarrow$$

$$\phi = 32\sqrt{2}\pi V m^{5/2} l^2 E^{5/2} V_5(1) .$$

V druhém řádku jsme provedli standardní substituce, podobně jako v předchozím příkladě. Veličina $V_5(1)$ je objem jednotkové pětirozměrné koule. ♦

3.3.2. Liouvilleův teorém

Proudění zpravidla popisujeme hustotou a tokem nějaké aditivní veličiny A . Může jít o tok hmotnosti, náboje, tepla, energie a podobně. Hustota a tok jsou definovány vztahy

$$\rho = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta A}{\Delta V}, \quad (3.32)$$

$$\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}$$

a tvoří relativistický čtyřvektor (ρ, \mathbf{j}) transformující se pomocí Lorentzovy matice. Veličina $\mathbf{v}(t, \mathbf{x})$ je rychlostní pole. Jestliže se při proudění veličina A zachovává, platí rovnice kontinuity

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \mathbf{v} = 0. \quad (3.33)$$

Jde o součet přes časovou i všechny prostorové derivace:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_k}{\partial x_k} = 0.$$

V našem případě je věc jen nepatrně složitější. Aditivní veličinou je počet systémů v souboru, hustotou je hustota pravděpodobnosti. Tok ale musíme brát ve fázovém prostoru všech souřadnic a hybností

$$\mathbf{j} = (\rho \dot{q}_1, \dots, \rho \dot{q}_f, \rho \dot{p}_1, \dots, \rho \dot{p}_f)$$

stejně tak jako divergence v rovnici kontinuity bude obsahovat derivace přes všechny osy fázového prostoru:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \rho \dot{p}_k}{\partial p_k} = 0.$$

Je jasné, že pokud se systémy ve fázovém prostoru neztrácejí musí takový zákon zachování počtu systémů platit. Provedme nyní derivace součinů:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} \rho + \frac{\partial \rho}{\partial p_k} \dot{p}_k + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} \rho = 0.$$

Ve třetím a pátém členu využijeme Hamiltonovy rovnice

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}; \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}$$

a dostaneme

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial^2 H}{\partial q_k \partial p_k} \rho + \frac{\partial \rho}{\partial p_k} \dot{p}_k - \frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k} \rho = 0.$$

Díky záměnnosti druhých parciálních derivací se nakonec oba zmíněné členy vyruší. Dostáváme tak rovnici kontinuity ve tvaru

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial \rho}{\partial p_k} \dot{p}_k = 0.$$

Vzhledem k tomu, že $\rho = \rho(t, q_k, p_k)$ dostáváme tak

$$\mathbf{!} \quad \frac{d\rho}{dt} = 0. \quad (3.34)$$

Hustota pravděpodobnosti se nemění a pravděpodobnost výskytu systémů ve fázovém prostoru se chová jako nestlačitelná kapalina. Rovnice (3.34) se nazývá Liouvillov teorém a má ve statistické fyzice zásadní důležitost.

Poznámka: Rovnici kontinuity můžeme obdobně upravit i u proudění běžné tekutiny:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \mathbf{v} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \partial_k (\rho v_k) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial x_k} v_k + \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \rho = 0.$$

První dva členy dávají úplnou derivaci hustoty a poslední lze upravit za pomoci divergence:

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \operatorname{div} \mathbf{v} = 0$$

Je jasné, že proudění normální tekutiny je nestlačitelné ($d\rho/dt = 0$) je-li $\operatorname{div} \mathbf{v} = 0$.

Hustota pravděpodobnosti je podle vztahu (3.34) konstantní. Kolik konstant máme ve výpočtu k dispozici? Počítáme-li zobecněné souřadnice a zobecněné hybnosti z Hamiltonových rovnic, vyjde řešení závislé na počátečním stavu (f polohách a f hybnostech), tj. obsahuje $2f$ integračních konstant pohybu, přesněji $2f-1$, protože jednu konstantu spotřebujeme na volbu počátku časové osy t_0 :

$$q_k = q_k(t, \alpha_1, \dots, \alpha_{2f-1}),$$

$$p_k = p_k(t, \alpha_1, \dots, \alpha_{2f-1}).$$

Kdybychom získané řešení dokázali beze zbytku invertovat a spočítat tyto integrační konstanty

$$\alpha_k = \alpha_k(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f),$$

získali bychom všechny zákony zachování souboru. Bohužel ne vždy jsou definovány na celém oboru a z mechaniky máme zajištěnu existenci jen sedmi základních zákonů zachování: energie, hybnosti a momentu hybnosti. Má-li být úplná derivace hustoty pravděpodobnosti podle Liouvillova teorému konstantní, je rozumné předpokládat, že je funkcí těchto známých integrálů pohybu:

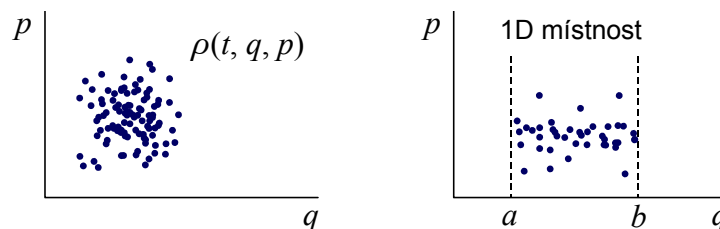
$$\rho = \rho(E, \mathbf{p}, \mathbf{L})$$

Vybereme-li souřadnicový systém pohybující se s těžištěm souboru a rotující spolu s ním, zůstává jediná nenulová veličina, na které může záviset hustota pravděpodobnosti – energie:

!

$$\rho = \rho(E). \tag{3.35}$$

Jde o nejzávažnější důsledek Liouvillova teorému.



Díky nestlačitelnosti „proudící pravděpodobnosti“ se nemění fázový objem zaujímaný vybranou makroskopickou částí systémů. Jestliže systémy zaujímaný na začátku ve fázovém prostoru určitý objem ϕ , bude se tento objem v průběhu časového vývoje různě deformovat, ale jeho velikost se nebude měnit. Tento objem (nebo váhový faktor) tedy bude opět jen funkcí energie systému

!

$$\phi = \phi(E); \quad \Gamma = \Gamma(E). \tag{3.36}$$

To je jen jiná formulace Liouvillova teorému.

Hustota energetických stavů

Pro element pravděpodobnosti můžeme díky Liouvillovu teorému psát

$$dw = \rho d\Gamma = \rho(E) d\Gamma(E) = \rho \frac{d\Gamma}{dE} dE = \rho(E) \gamma(E) dE \quad (3.37)$$

kde jsme označili

$$\gamma(E) \equiv \frac{d\Gamma}{dE} \quad (3.38)$$

tzv. hustotu energetických stavů (vzpomeňte si, že Γ má význam počtu kvantových stavů v uvažovaném fázovém objemu). U spojitých problémů je hustota energetických stavů spojitou funkcí, mnohdy má však i diskrétní část:

$$\gamma(E) = g(E) + \sum_n g_n \delta(E - E_n). \quad (3.39)$$

Symbol δ znamená Diracovu distribuci (analogie Kroneckerova delta v prostorech l_2 u prostorů L_2). Koeficienty g_n nazýváme stupeň degenerace stavu n .

3.3.3. Ergodický problém

Střední hodnotu dynamické proměnné $A(q, p)$ v souboru mohu v zásadě určit dvojným způsobem. První z možností je středování přes soubor pomocí zavedené hustoty pravděpodobnosti:

$$\langle A \rangle \equiv \int A(q, p) dw = \int A(q, p) \rho d\Gamma. \quad (3.40)$$

Druhou z možností je zvolit si jeden ze systémů souboru a průměrovat veličinu A po dostatečně dlouhou dobu v čase:

$$\bar{A} \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} A(q(t), p(t)) dt. \quad (3.41)$$

Samozřejmě by výsledek limity neměl záviset na počátečním čase t_0 . Velmi diskutovanou a velmi starou je otázka, zda obojím způsobem získáme též výsledek:

$$\langle A \rangle \stackrel{?}{=} \bar{A}. \quad (3.42)$$

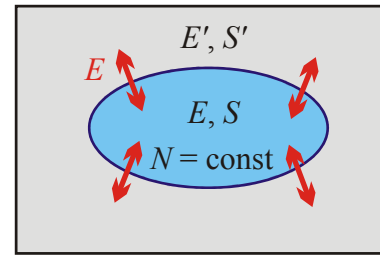
Tento problém se nazývá ergodický problém, je vyřešen kladně v mnoha jednotlivých případech, ale obecné řešení pro mechanické systémy známo není. V tomto sylabu budeme budovat statistiku, veličiny budeme středovat pomocí vztahu (3.40) a budeme doufat, že i průměrování (3.41) by vedlo ke stejnému výsledku.

3.4. GIBBSŮV KANONICKÝ SOUBOR

3.4.1. Odvození rozdělení

Při odvození použijeme následující předpoklady:

- Systém o N částicích může vyměňovat energii s okolím. Znamená to tedy například možnost výměny tepelné energie přes stěny systému.
- Počet částic systému je konstantní. Systém nevyměňuje částice s okolím, částice v něm nevznikají ani nezanikají.
- Jediným vnějším parametrem je objem systému (je dán vnějšími faktory, tvarem nádoby). Práce obecně může záviset na mnoha vnějších faktorech: $dA = A_k da_k$. Veličiny A_k nazýváme zobecněné síly a veličiny a_k vnější parametry. V našem jednoduchém příkladě máme jediný člen $dA = pdV$.
- Energie vázaná na povrch soustavy je zanedbatelná vzhledem k celkové energii soustavy (zanedbáme povrchové jevy).
- Budeme podle Liouvillova teorému předpokládat, že hustota pravděpodobnosti i fázový objem závisí jen na energii soustavy.



První věta termodynamická bude pro tuto soustavu mít jednoduchý tvar

$$dU = TdS - pdV . \quad (3.43)$$

Vzhledem k tomu, že počet částic soustavy se nemění, je poslední člen v (3.19) nulový. Proměnné okolí budeme označovat čárkou. Pravděpodobnost, že systém i s okolím nalezneme ve stavu s určitou energií je dána aditivností energie a multiplikativností fázového objemu:

$$dw_{\text{tot}} = \rho(E_{\text{tot}}) d\Gamma_{\text{tot}} = \rho(E + E') d\Gamma d\Gamma' . \quad (3.44)$$

Pro nezávislé subsystémy se ale pravděpodobnosti násobí a mělo by proto také platit:

$$dw_{\text{tot}} = dw(E) dw(E') = \rho(E) d\Gamma(E) \rho(E') d\Gamma(E') = \rho(E) \rho(E') d\Gamma d\Gamma' . \quad (3.45)$$

Porovnáním obou možností zjistíme, že pro hustotu pravděpodobnosti musí platit vztah

$$\rho(E + E') = \rho(E) \rho(E') . \quad (3.46)$$

V matematice se ukazuje, že existuje jediná funkce s touto vlastností a tou je obecná exponenciála

$$\rho(E) = e^{c_1 + c_2 E} . \quad (3.47)$$

V exponenciále označíme konstanty lineární kombinace písmeny α a β . U energie zvolíme záporné znaménko. Volba znaménka je v tuto chvíli nepodstatná, a kdyby nebyla správná, β by vyšlo záporné. Uvidíme, že ve skutečnosti s rostoucí energií systému klesá pravděpodobnost jeho výskytu, a proto je minus před energií správné. Uveďme výraz jak pro spojitý, tak pro diskrétní případ:

$$\rho(E) = e^{\alpha - \beta E} ; \quad w_n = e^{\alpha - \beta E_n} . \quad (3.48)$$

Hodnoty konstant α a β odvodíme z podmínky, že statistické výsledky musí limitně přecházet ve známé zákony termodynamiky. V diskrétním případě závisí možné hodnoty energetického spektra na vnějších parametrech systému, v našem případě na objemu zaujímaném systémem, tj. $E_n = E_n(V)$.

3.4.2. Konstanty rozdělení

Určeme nyní konstanty α a β . Nalezneme diferenciál střední hodnoty energie a porovnáme ho s první větou termodynamickou. Odvození je možné provést spojitě nebo diskrétně, například pro střední hodnotu energie můžeme ve spojitějším případě psát

$$U = \int E dw = \int E \rho(E) d\Gamma = \int E \rho(E) \gamma(E) dE \quad (3.49)$$

a v diskrétním

$$U = \sum E_n w_n = \sum E_n(V) w_n. \quad (3.50)$$

My se v tomto odvození budeme držet diskrétního případu a naopak některé příští odvození pro změnu povedeme spojitě. Nalezneme tedy diferenciál výrazu (3.50):

$$dU = \sum \left[\left(\frac{\partial E_n}{\partial V} dV \right) w_n \right] + \sum E_n dw_n.$$

Hustota energie n -tého stavu odpovídá tlaku generovanému n -tým stavem (až na znaménko). Tlak je vždy hustotou energie: $p = \Delta F / \Delta S = \Delta F \Delta l / (\Delta S \Delta l) = \Delta E / \Delta V$. Znaménko se volí záporné (síla je minus gradient energie). V druhém výrazu použijeme geniální trik, energii E_n vyjádříme pomocí pravděpodobnosti (3.48):

$$dU = - \sum (p_n w_n dV) + \sum \left(\frac{\alpha}{\beta} - \frac{1}{\beta} \ln w_n \right) dw_n.$$

V součtech ponecháme jen výrazy, přes které se opravdu počítá, ostatní členy vytkneme:

$$dU = - \sum (p_n w_n) dV + \frac{\alpha}{\beta} d \sum w_n - \frac{1}{\beta} \sum (\ln w_n dw_n).$$

V prvním výrazu je střední hodnota parciálních tlaků rovna celkovému tlaku. V druhém výrazu je součet všech pravděpodobností roven jedné a diferenciál jednotky je nulový. Třetí výraz upravíme podle vztahu $f dg = d(fg) - g df$:

$$dU = - p dV - \frac{1}{\beta} d \sum (w_n \ln w_n) + \frac{1}{\beta} \sum (w_n d \ln w_n)$$

Nyní ukažme, že poslední výraz je nulový:

$$\sum (w_n d \ln w_n) = \sum \left(w_n \frac{1}{w_n} dw_n \right) = \sum dw_n = d \sum w_n = d(1) = 0.$$

Ze statistických úvah jsme tak konečně dostali výraz pro diferenciál energie, který můžeme porovnat s první větou termodynamickou $dU = p dV + T dS$:

$$dU = - p dV - \frac{1}{\beta} d \sum (w_n \ln w_n) \quad (3.51)$$

Je zřejmé, že koeficient β musí být úměrný převrácené hodnotě absolutní teploty a suma v druhém výrazu entropii. To platí až na libovolný multiplikativní koeficient, který musí být určen experimentálně:

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad (3.52)$$

!

$$S = - k \sum (w_n \ln w_n). \quad (3.53)$$

Poznámky:

- Tak jako v každé fyzikální teorii je i ve statistice jedna volitelná konstanta k . Nazýváme ji Boltzmannova konstanta a volbou její hodnoty můžeme vytvářet různé statistické teorie. Jen jedna z nich bude ale odpovídat reálné přírodě. Jde o stejnou situaci, jakou jsme poznali v kvantové

teorii při zavedení Planckovy konstanty. Po porovnání prvních odvozených vztahů (například stavové rovnice ideálního plynu) se skutečností zjistíme hodnotu Boltzmannovy konstanty

$$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \quad (3.54)$$

- Navíc jsme získali statistický výraz pro entropii (3.53), který středuje logaritmus pravděpodobnosti n -tého stavu. Z hlediska statistiky je až na konstanty entropie rovna střední hodnotě logaritmu pravděpodobnosti:

$$S = -k \langle \ln w \rangle$$

- Vztah mezi entropií a pravděpodobností realizace systému odvodil již L. Boltzmann a je znám jako Boltzmannova rovnice ve tvaru

$$S = -k \ln P \quad (3.55)$$

Porovnáním s první větou termodynamickou jsme zjistili význam koeficientu β v pravděpodobnostním rozdělení. Dalšími úpravami statistické definice entropie a opětovným porovnáním s termodynamikou získáme ještě význam koeficientu α :

$$\begin{aligned} S = -k \sum [w_n \ln w_n] &= \left| w_n = e^{\alpha - \beta E_n} \Rightarrow \ln w_n = \alpha - \beta E_n \right| = -k \sum [w_n (\alpha - \beta E_n)] = \\ &= -k \alpha \sum w_n + k \beta \sum E_n w_n . \end{aligned}$$

Interpretace součtů je zjevná a tedy můžeme psát:

$$S = -k \alpha + k \beta U$$

Snadno nyní určíme neznámý koeficient α :

$$\alpha = \frac{-S + k \beta U}{k} = \frac{-S + U/T}{k} = \frac{U - TS}{kT} = \frac{F}{kT} .$$

Získali jsme tak hodnoty obou koeficientů:

$$! \quad \alpha = \frac{F}{kT} \quad ; \quad \beta = \frac{1}{kT} . \quad (3.56)$$

Pravděpodobnostní rozdělení tedy je (pro spojitý i diskrétní případ):

$$! \quad \rho(E) = e^{\frac{F-E}{kT}} \quad ; \quad w_n(E) = e^{\frac{F-E_n}{kT}} . \quad (3.57)$$

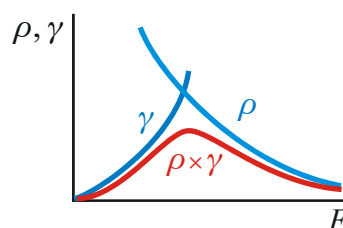
Často výrazy zkracujeme právě pomocí koeficientu $\beta = 1/kT$:

$$! \quad \rho(E) = e^{\beta(F-E)} \quad ; \quad w_n(E) = e^{\beta(F-E_n)} . \quad (3.58)$$

Odvozené vztahy se nazývají Gibbsovo kanonické rozdělení podle významného amerického fyzika Josiaha Gibbse (1839–1903), který se zabýval termodynamikou a statistickou fyzikou. Mimo jiné také zformuloval známé Gibbsovo pravidlo fází platné při změně skupenství.

V kvantové teorii máme místo hustoty pravděpodobnosti operátor hustoty $\hat{\rho} = e^{-\beta(F-\hat{H})}$.

Poznámka: Ve výrazu pro pravděpodobnost $dw = \rho d\Gamma = \rho \gamma dE$ je hustota pravděpodobnosti ρ exponenciálně klesající funkcí energie. Naopak hustota energetických stavů γ s rostoucí energií roste. Výsledná hustota pravděpodobnosti proto má maximum v okolí určité charakteristické energie, která je v systému zastoupena s největší pravděpodobností.



3.4.3. Partiční suma

Nyní známe obě dvě konstanty rozdělení a z normovací podmínky můžeme určit volnou energii. A to je právě klíč k vítězství. Známe-li volnou energii, můžeme jejím derivováním zjistit mnoho informací o systému, například stavovou rovnici. Výpočet volné energie provedeme paralelně v diskrétním i spojitém případě, abyste oba postupy mohli porovnat. V levé části bude diskrétní výpočet, v pravé spojitý:

$$\begin{aligned} \sum w_n = 1 &\Rightarrow & \int \rho d\Gamma = 1 &\Rightarrow \\ \sum e^{\beta(F - E_n)} = 1 &\Rightarrow & \int e^{\beta(F - E)} d\Gamma = 1 &\Rightarrow \\ \sum e^{-\beta E_n} = e^{-\beta F} &\Rightarrow & \int e^{-\beta E} d\Gamma = e^{-\beta F} &\Rightarrow \\ \ln\left(\sum e^{-\beta E_n}\right) = -\beta F &\Rightarrow & \ln\left(\int e^{-\beta E} d\Gamma\right) = -\beta F &\Rightarrow \\ F = -kT \ln\left(\sum e^{-\beta E_n}\right) & & F = -kT \ln\left(\int e^{-\beta E} d\Gamma\right) & \end{aligned}$$

Veličina nacházející se v logaritmu v kulaté závorce se nazývá *partiční funkce* (partiční suma, stavová suma) a je ústřední veličinou statistické fyziky, označujeme ji Z . Vzhledem k tomu, že argument logaritmu by měl být bezrozměrný, je použití váhového faktoru namísto fázového objemu vhodnější. V podstatě každý statistický výpočet začíná určením partiční (stavové) sumy. Popišme si nyní základní konstrukci statistického výpočtu:

Schéma statistického výpočtu:

1. Zjistíme, jakých energií E_n může systém nabývat. V klasickém případě jde o všechny hodnoty energií, které se v systému mohou vyskytnout. V kvantovém případě musíme určit spektrum Hamiltonova operátoru (například řešit Schrödingerovu rovnici).
2. Nalezneme partiční funkci Z jako součet tzv. Boltzmannových faktorů $e^{-\beta E}$ přes celý obor energetického spektra:

$$Z = \sum e^{-\beta E_n}; \quad \text{resp.} \quad Z = \int e^{-\beta E} d\Gamma. \quad (3.59)$$

Právě tento krok může být velmi, velmi komplikovaný. Často se řeší různými grafickými či numerickými metodami. Je třeba počítat skutečně všechny možnosti a na žádnou nezapomenout.

3. Logaritmováním nalezneme volnou energii F :

$$F = -kT \ln Z. \quad (3.60)$$

4. Ze znalosti volné energie určíme entropii, tlak (stavovou rovnici) a chemický potenciál systému podle vztahu (3.22):

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right), \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right), \quad \mu_k = \left(\frac{\partial F}{\partial N_k}\right).$$

5. Určíme další odvozené veličiny, tj. vnitřní energii a její derivace (například měrná tepla, susceptibilitu, atd.). Výchozím bodem může být Gibbs Helmholtzova rovnice (3.23) pro výpočet vnitřní energie ze známé volné energie.

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right).$$

Význam partiční sumy:

- Partiční suma je součtem všech Boltzmannových faktorů přes možné hodnoty energie

$$Z = \sum e^{-\beta E_n} ; \quad \text{resp.} \quad Z = \int e^{-\beta E} d\Gamma .$$

- V kvantové teorii lze partiční sumu zapsat takto:

$$Z = \sum e^{-\beta E_n} = \sum_n \langle n | e^{-\beta \hat{H}} | n \rangle = \text{Tr} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right) .$$

Tr znamená stopu (součet diagonálních prvků v nějaké reprezentaci) funkce operátoru uvedeného v závorce. Výsledný výraz je znám jako Slaterova rovnice. Je pojmenovaná podle význačného amerického fyzika Johna Clarka Slatera (1900-1976), který se zabýval především kvantovou teorií.

- Partiční suma má jednoznačný vztah k volné energii a můžeme ji určit z experimentálního měření volné energie:

$$F = -kT \ln Z \quad \Rightarrow \quad Z = e^{-\beta F} .$$

- Partiční suma je převrácenou hodnotou normovací konstanty v pravděpodobnostním rozdělení, stačí dosadit za F z předchozího vztahu:

$$\rho(E) = e^{\beta(F-E)} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} ; \quad w_n(E) = e^{\beta(F-E_n)} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} .$$

- Partiční suma je Laplaceovým obrazem hustoty energetických stavů $\gamma(E)$:

$$Z = \int_0^{\infty} e^{-\beta E} d\Gamma = \int_0^{\infty} e^{-\beta E} \gamma(E) dE .$$

Naopak, známe-li partiční sumu (například z experimentálního změření volné energie), dostaneme po provedení inverzní Laplaceovy transformace hustotu energetických stavů:

$$\gamma(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} e^{\beta E} Z(\beta) d\beta .$$

Nyní již víme vše, co je třeba k zahájení a někdy i k úspěšnému dokončení statistického výpočtu. V příští kapitole se s tímto postupem seznámíme na jednoduchých příkladech.

Příklad 6: Dokažte, že kanonické rozdělení má maximum při $E_n = \langle E \rangle$.

Řešení: Uvažujme diskrétní kanonické rozdělení

$$w_n(\beta) = A e^{-\beta E_n} .$$

Z normovací podmínky nalezneme normovací konstantu A :

$$\sum w_k = 1 \quad \Rightarrow \quad A = \frac{1}{\sum_k e^{-\beta E_k}} \quad \Rightarrow \quad w_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_k e^{-\beta E_k}} .$$

Tak, jak už víme z dřívějšíka, je normovací konstanta rovna převrácené hodnotě partiční sumy. Nyní najdeme podmínku pro maximum vzhledem k parametru β :

$$\frac{\partial w_n}{\partial \beta} = 0 \quad \Rightarrow \quad E_n = \sum_k E_k w_k \quad \Rightarrow \quad E_n = \langle E \rangle .$$

Nejvíce je v systému zastoupen stav odpovídající střední hodnotě energie. ♦

3.5. JEDNODUCHÉ PŘÍKLADY

3.5.1. Pravděpodobnostní rozdělení částice ve vnějším poli

V tomto prvním jednoduchém příkladu se zatím omezíme jen na prozkoumání vlastností hustoty pravděpodobnosti. Teprve v následujícím příkladu provedeme kompletní statistický výpočet od začátku do konce.

Budeme předpokládat, že systém tvoří jedna jediná částice ve vnějším potenciálním poli $V(x, y, z)$. Souborem je mnoho takovýchto částic. Fázovým prostorem bude n -tice souřadnic a hybností (x, y, z, p_x, p_y, p_z) . Energie systému má tvar

$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + V(x, y, z).$$

Element pravděpodobnosti bude

$$dw = \rho d\phi = e^{\beta(F-E)} d^3x d^3p = K e^{-\beta E} d^3x d^3p.$$

Po dosazení za energii získáváme výsledné pravděpodobnostní rozdělení:

$$dw = K \exp \left[-\beta \left(\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + V(x, y, z) \right) \right] d^3x d^3p. \quad (3.61)$$

Vzhledem k vlastnostem exponenciální funkce vidíme, že výsledek lze napsat jako součin pravděpodobnosti pro souřadnice a pro hybnosti, tj. rozdělení souřadnic a hybností je nezávislé

$$dw = dw(\mathbf{x}) dw(\mathbf{p}) ;$$

$$dw = K_1 \exp \left[-\frac{V(x, y, z)}{kT} \right] d^3x \times K_2 \exp \left[-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT} \right] d^3p.$$

V případě vhodného tvaru potenciální energie se může rozdělení rozpadnout dokonce i na násobky pravděpodobností v jednotlivých osách. Pro hybnosti to jde vždy automaticky.

$$dw(\mathbf{p}) = dw(p_x) dw(p_y) dw(p_z) ;$$

$$dw(\mathbf{p}) = K_x \exp \left[-\frac{p_x^2}{2mkT} \right] dp_x \times K_y \exp \left[-\frac{p_y^2}{2mkT} \right] dp_y \times K_z \exp \left[-\frac{p_z^2}{2mkT} \right] dp_z.$$

Konstanty rozdělení můžeme snadno určit z normovací podmínky $\int dw = 1$, která platí pro každou část rozdělení zvlášť.

Barometrická formule

Zabývejme se nyní rozdělením poloh částic v tíhovém poli $V = mgy$. Hmotnost jedné částice je m , výška nad povrchem y . Pravděpodobnost výskytu částice bude

$$dw(x, y, z) = K \exp \left[-\frac{mgy}{kT} \right] dx dy dz.$$

Je evidentní, že pravděpodobnost výskytu částice nezávisí na souřadnicích x, z , přes které můžeme integrovat a výsledek integrace zahrnout do normovací konstanty. Zůstane jen pravděpodobnost výskytu částice ve svislém směru:

$$dw(y) = C \exp \left[-\frac{mgy}{kT} \right] dy. \quad (3.62)$$

Hustotu pravděpodobnosti výskytu částice dw/dy sleduje například koncentrace částic nad zemí:

$$n(y) = n_0 \exp\left[-\frac{mgy}{kT}\right]. \quad (3.63)$$

Jde o známou Boltzmannovu *barometrickou formuli*, která popisuje pokles počtu částic s výškou. S tím souvisí i pokles tlaku v atmosféře.

Příklad 7: Určete hustotu plynu ve válci o poloměru R a délce L , který rotuje kolem své osy úhlovou rychlostí ω .

Řešení: Potenciální energie jedné rotující částice je záporně vzatá rotační energie

$$V(r) = -\frac{J\omega^2}{2} = -\frac{mr^2\omega^2}{2}.$$

Z barometrické formule máme okamžitě koncentraci částic

$$n(r) = n_0 \exp\left[\frac{mr^2\omega^2}{2kT}\right]. \quad \blacklozenge$$

Boltzmannovo pravděpodobnostní rozdělení

Zabývejme se nyní rozdělením jedné složky hybnosti či rychlosti. Pro konkrétnost uvažujme projekci hybnosti či rychlosti do osy x , mohli bychom však zvolit libovolnou osu:

$$dw(p_x) = K \exp\left[-\frac{p_x^2}{2mkT}\right] dp_x$$

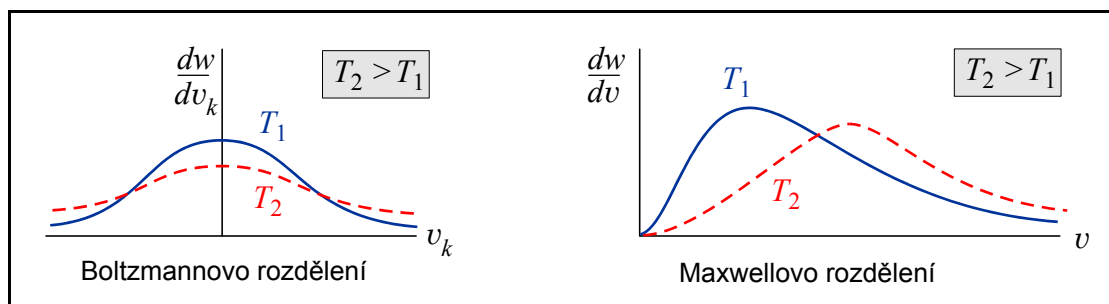
Určeme nejprve konstantu rozdělení z normovací podmínky (integrace podle vztahu V4):

$$\begin{aligned} \int dw(p_x) &= 1 \quad \Rightarrow \\ \int_{-\infty}^{+\infty} K \exp\left[-\frac{p_x^2}{2mkT}\right] dp_x &= 1 \quad \Rightarrow \\ K\sqrt{2\pi mkT} &= 1 \quad \Rightarrow \\ K &= 1/\sqrt{2\pi mkT}. \end{aligned}$$

Boltzmannovo rozdělení v hybnostech či rychlostech má tedy charakter Gaussova balíku $y = \exp(-x^2)$:

$$\begin{aligned} dw(p_x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi mkT}} \exp\left[-\frac{p_x^2}{2mkT}\right] dp_x; \\ dw(v_x) &= \frac{m}{\sqrt{2\pi mkT}} \exp\left[-\frac{mv_x^2}{2kT}\right] dv_x. \end{aligned} \quad (3.64)$$

Nejpravděpodobnější projekcí hybnosti nebo rychlosti je nulová hodnota, to je dáno chaotičností pohybu. Čím vyšší je teplota, tím vyšší je podíl částic s vysokými rychlostmi. Kladné i záporné projekce jsou zastoupeny stejně, rozdělení je symetrické. Plocha pod rozdělením je vždy rovna jedné, tj. celkové pravděpodobnosti výskytu částice.

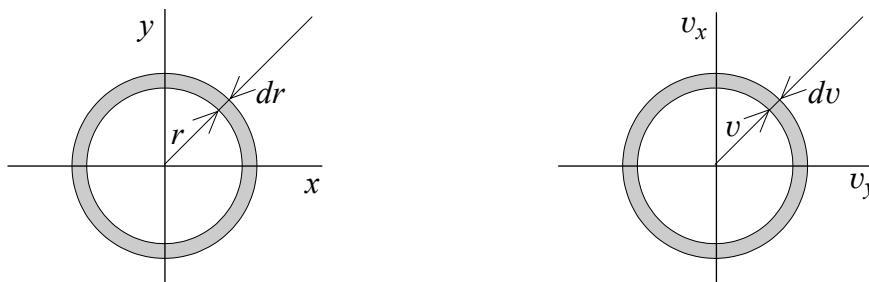


Maxwellovo pravděpodobnostní rozdělení

V tomto odstavci se budeme zabývat rozdělením velikosti celkové rychlosti částice, tzv. Maxwellovým rozdělením. Nejprve napíšeme rozdělení ve všech třech rychlostech, které je součinem rozdělení v jednotlivých osách:

$$dw(\mathbf{v}) = dw(v_x)dw(v_y)dw(v_z) = \frac{m^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}\right] dv_x dv_y dv_z.$$

Přejdeme-li v prostoru (x, y, z) k sférickým souřadnicím a přes úhlové proměnné integrujeme, zůstane jediná proměnná – vzdálenost od počátku r a objemový element bude $dV = 4\pi r^2 dr$. Nyní provedeme tutéž operaci, ale v rychlostním prostoru, tj. s osami označenými (v_x, v_y, v_z) . Výsledek je analogický. Zůstane velikost rychlosti v a objemový element bude $dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv$.



Nyní již můžeme snadno napsat rozdělení ve velikostech rychlostí (Maxwellovo rozdělení)

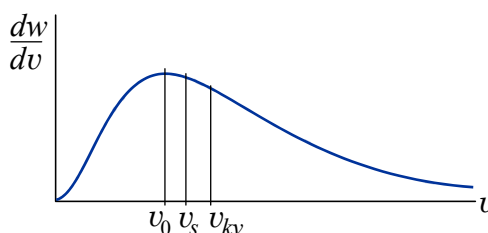
!

$$dw(v) = \frac{4\pi m^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} v^2 \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] dv. \tag{3.65}$$

Jde o funkci typu $y = x^2 \exp[-x^2]$. Pravděpodobnost nalézt částici s konkrétní rychlostí má maximum závislé na teplotě. Je málo pravděpodobné nalézt částici s nízkou i s vysokou rychlostí. U vysokých rychlostí pravděpodobnost nalezení částice s touto rychlostí exponenciálně klesá. Částice s vysokými rychlostmi z chvostu Maxwellova rozdělení mohou mít únikovou rychlost od Země a zemská atmosféra je ztrácí. Prohlédněte si hustotu pravděpodobnosti dw/dv na obrázku.

Typické rychlosti

Ze znalosti rozdělení můžeme snadno určit nejpravděpodobnější hodnotu rychlosti (při ní má rozdělení maximum), střední hodnotu rychlosti (dělí plochu pod křivkou rozdělení na dvě stejné



poloviny) a střední kvadratickou rychlost (ta je důležitá pro určení středních kvadratických fluktuací, kterým budeme věnovat samostatnou kapitolu). Nejpravděpodobnější rychlost určíme jako maximum hustoty pravděpodobnosti:

$$\frac{d}{dv} v^2 \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] = 0 \quad \Rightarrow \quad v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

Střední hodnotu rychlosti spočteme z definice, která vede na integrál typu (V3):

$$v_s = \langle v \rangle = \int_0^\infty v dw(v) = \frac{4\pi m^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \int_0^\infty v^3 \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$$

Střední kvadratická hodnota vede na jednoduchý integrál typu (V2):

$$v_{kv} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\int_0^\infty v^2 dw(v)} = \sqrt{\frac{4\pi m^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \int_0^\infty v^4 \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] dv} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

Všechny tři charakteristické rychlosti se liší nepatrně a jsou řádově shodné:

!

$$v_0 = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad ; \quad v_s = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad ; \quad v_{kv} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (3.66)$$

S rostoucí teplotou se hodnota střední rychlosti částic zvyšuje.

3.5.2. Ideální plyn

Nyní poprvé provedeme kompletní statistický výpočet podle postupu uvedenému v kapitole 3.4.3. Systémem bude N stejných klasických částic, které neinteragují ani vzájemně, ani s okolím (potenciální energie je nulová). Souborem by bylo mnoho těchto systémů (systémem je například celá nádoba naplněná plynem, soubor je mnoho těchto nádob). Rozhodli jsme se tedy popisovat nádobu jako celek, to nám umožní například zjistit tlak v této nádobě. Postupujme nyní přesně podle dříve uvedeného schématu:

1. energetické spektrum. Energie systému může nabývat libovolné kladné hodnoty a je dána pouze součtem kinetických energií všech částic:

$$E = \sum_{a=1}^N \frac{\mathbf{p}_a^2}{2m}.$$

2. partiční funkce. Nalezneme partiční funkci jako součet všech Boltzmannových faktorů:

$$Z = \int e^{-\beta E} d\Gamma = \int \exp\left[-\sum_{a=1}^N \frac{\mathbf{p}_a^2}{2mkT}\right] \frac{d^{3N}x d^{3N}p}{(2\pi\hbar)^{3N}},$$

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} V^N \int \exp\left[-\sum_{a=1}^N \frac{\mathbf{p}_a^2}{2mkT}\right] d^{3N}p,$$

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} V^N \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{\xi^2}{2mkT}\right] d\xi \right)^{3N} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} V^N (\sqrt{2\pi mkT})^{3N}.$$

kde jsme rozepsali do složek jednotlivé hybnosti, $3N$ součtů v argumentu exponenciely jsme převedli na součin exponenciál. Integrál se tak stal součinem $3N$ stejných integrálů Gaussova typu (V4). Výsledná partiční suma tedy je

$$Z(T, V, N) = a^N V^N T^{3N/2}; \quad a = (2\pi mk)^{3/2} / (2\pi\hbar)^3. \quad (3.67)$$

3. Volná energie. Volnou energii snadno určíme ze vztahu (3.60):

$$F(T, V, N) = -kT \ln Z = -NkT \ln(a VT^{3/2}).$$

4. Termodynamické veličiny. Určíme nyní entropii a tlak (stavovou rovnici) jako parciální derivace (3.22) volné energie. Chemický potenciál je vzhledem ke konstantnímu počtu částic nepotřebný.

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) = \frac{3Nk}{2} + Nk \ln(a VT^{3/2})$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) = \frac{NkT}{V}$$

V entropii automaticky vyšla její integrační konstanta $S_0 = 3Nk/2$, která je hodnotou entropie při teplotě absolutní nuly (její hodnota je mimo jiné předmětem třetí věty termodynamické, o které jsme se zde nezmiňovali). Entropie závisí prostřednictvím koeficientu a na Planckově konstantě. To je proto, že Planckova konstanta určuje velikost jednoho stavu ve fázovém prostoru a entropie jako statistická veličina souvisí s pravděpodobností výskytu určitého stavu. Entropii budeme věnovat samostatnou kapitolu později. Povšimněte si, že velikost entropie je úměrná počtu částic. To je logické, jde o tepelnou energii vynásobenou integračním faktorem a energie je v počtu částic aditivní.

Druhý odvozený vztah je stavovou rovnicí ideálního plynu ($pV = NkT$) a na Planckově konstantě samozřejmě nemůže záviset. Jde o klasické vlastnosti klasického plynu.

5. Vnitřní energie. Vnitřní energii bychom mohli určit přímou integrací z definice $U = \langle E \rangle = \int E dw$, ale rychlejší je využít definici volné energie $F = U - TS$:

$$U = F + TS = -NkT \ln(a VT^{3/2}) + \frac{3NkT}{2} + NkT \ln(a VT^{3/2}) = \frac{3}{2} NkT.$$

Vnitřní energie opět nezávisí na Planckově konstantě, povšimněte si, že každý stupeň volnosti systému přispívá k vnitřní energii hodnotou $kT/2$. Toto tvrzení je známo jako *ekvipartiční teorém*.

Na závěr vypíšeme odvozené vztahy pro ideální plyn:

$$Z = a V^N T^{3N/2}; \quad a = \frac{(2\pi mk)^{3N/2}}{(2\pi\hbar)^{3N}},$$

$$F = -NkT \ln(a VT^{3/2}),$$

!

$$S = \frac{3Nk}{2} + Nk \ln(a VT^{3/2}), \quad (3.68)$$

$$p = \frac{NkT}{V},$$

$$U = \frac{3}{2} NkT.$$

Poznámka: Zpravidla se výpočet partiční sumy provádí jen pro systém s jednou jedinou částicí. Partiční sumu jedné částice označujeme malým písmenem z . Jak je z výpočtu vidět, budeme-li mít N nezávislých částic, bude celková partiční suma součinem integrálů partičních sum jednotlivých částic. Pro identické nekvantové částice proto platí

$$Z = z_1 z_2 \dots z_N = z^N \quad (3.69)$$

Partiční suma je multiplikativní v počtu částic, volná energie, entropie, tlak a vnitřní energie jsou aditivní veličiny.

3.5.3. Klasický oscilátor

Termodynamické veličiny

Za systém budeme nyní považovat soustavu N stejných nezávislých oscilátorů. Označme ε energii jednoho oscilátoru a z partiční sumu jednoho oscilátoru. Určíme tyto veličiny:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 + \frac{p^2}{2m} .$$

$$z = \int \exp \left[-\frac{m \omega^2 x^2}{2kT} - \frac{p^2}{2mkT} \right] \frac{dx dp}{2\pi\hbar} \Rightarrow$$

$$z = \frac{1}{2\pi\hbar} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{m \omega^2 x^2}{2kT} \right] dx \right) \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{p^2}{2mkT} \right] dp \right) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m\omega^2}} \sqrt{2\pi mkT} \Rightarrow$$

$$z = \frac{kT}{\hbar\omega} ; \quad Z = \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^N .$$

Povšimněte si, že partiční suma je bezrozměrná, je podílem tepelné energie a energie elementárního kvanta energie oscilátoru. Váhový prostor nám opět zanesl Planckovu konstantu i do nekvantového výpočtu. V klasických veličinách Planckova konstanta přirozeným způsobem vymizí. Dále již jen určíme jednotlivé termodynamické veličiny:

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln \frac{kT}{\hbar\omega} ,$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \left[1 + \ln \frac{kT}{\hbar\omega} \right] ,$$

$$U = F + TS = NkT .$$

Partiční suma je opět multiplikativní v počtu částic, ostatní veličiny jsou aditivní. Zapišme znovu přehledně dosažené výsledky pro klasický oscilátor

!

$$Z = \left(\frac{kT}{\hbar\omega} \right)^N ; \quad F = -NkT \ln \frac{kT}{\hbar\omega} ; \quad S = Nk \left[1 + \ln \frac{kT}{\hbar\omega} \right] ; \quad U = NkT . \quad (3.70)$$

Pravděpodobnostní rozdělení

Napišme na závěr ještě pravděpodobnostní rozdělení v polohách a hybnostech klasického oscilátoru s určenými normovacími konstantami (normovací konstanty jsou převrácenou hodnotou odpovídající části partiční sumy):

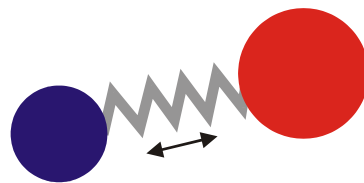
$$dw(x) = \sqrt{\frac{m\omega^2}{2\pi kT}} \exp \left[-\frac{m\omega^2 x^2}{2kT} \right] dx ,$$

$$dw(p) = \sqrt{\frac{1}{2\pi m kT}} \exp \left[-\frac{p^2}{2m kT} \right] dp .$$
(3.71)

Obě rozdělení mají charakter Gaussova balíku a v principu jsou u souboru mnoha oscilátorů při dané teplotě možné i velmi velké výchylky z rovnovážné polohy a velké hybnosti. Jsou ale velmi nepravděpodobné.

3.6. DALŠÍ PŘÍKLADY

3.6.1. Kvantový oscilátor (vibrátor)



Termodynamické veličiny

Problém jednoho harmonického oscilátoru je definován vztahy (2.41)

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle; \quad \hat{H} \equiv \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{\mathbf{X}}^2 .$$

Energetické spektrum harmonického oscilátoru (2.52) jsme odvodili v druhém dílu sylabu několika způsoby (Schrödingerova, Diracova, Heisenbergova reprezentace):

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad |n\rangle = \psi_n(\xi) = \alpha_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Nezávislá proměnná a normovací koeficienty jsou dány vztahy

$$\xi \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x; \quad \alpha_n = \frac{1}{\sqrt{\pi^{1/2} n! 2^n}} .$$

Nyní již můžeme přistoupit k výpočtu partiční funkce, nejprve pro jeden oscilátor

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{(n+\frac{1}{2})\hbar\omega}{kT}\right] = \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right] \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{n\hbar\omega}{kT}\right] = \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{2kT}\right] \sum_{n=0}^{\infty} \left[\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right)\right]^n$$

Zbylá řada je geometrická řada, kterou lze snadno sečíst podle (V7), exponentem je kvantové číslo n :

$$z = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} = \frac{1}{e^{+\frac{\hbar\omega}{2kT}} - e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}} = \frac{1}{2 \operatorname{sh}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)} .$$

Pro N nezávislých oscilátorů je partiční funkce příslušnou mocninou,

$$Z = 2^{-N} \operatorname{sh}^{-N}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) .$$

Nyní nalezneme standardním postupem volnou energii, entropii a vnitřní energii systému:

$$F = -kT \ln Z = NkT \ln \left[2 \operatorname{sh}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \right];$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -Nk \ln \left[2 \operatorname{sh}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \right] + \frac{N\hbar\omega}{2T} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT};$$

$$U = F + TS = \frac{N\hbar\omega}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2kT} .$$

Shrňme dosažené výsledky (místo teploty použijeme koeficient β):

$$\begin{aligned} Z &= 2^{-N} \operatorname{sh}^{-N}(\beta\hbar\omega/2); \\ F &= NkT \ln \left[2 \operatorname{sh}(\beta\hbar\omega/2) \right]; \\ S &= -Nk \ln \left[2 \operatorname{sh}(\beta\hbar\omega/2) \right] + N\beta\hbar\omega \operatorname{cth}(\beta\hbar\omega/2); \\ U &= \frac{N\hbar\omega}{2} \operatorname{cth}(\beta\hbar\omega/2) . \end{aligned} \quad (3.72)$$

Poslední vztah pro vnitřní energii odvodil Albert Einstein v roce 1906. Nalezneme střední energii soustavy harmonických oscilátorů v limitě nízkých a vysokých teplot:

$$1) T \rightarrow 0: \quad U = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{N\hbar\omega}{2} \operatorname{cth}(\beta\hbar\omega/2) = N \frac{\hbar\omega}{2}.$$

$$2) kT \gg \hbar\omega: \quad U = \frac{N\hbar\omega}{2} \operatorname{cth}(\beta\hbar\omega/2) \rightarrow \frac{N\hbar\omega}{2} \frac{2}{\beta\hbar\omega} = NkT.$$

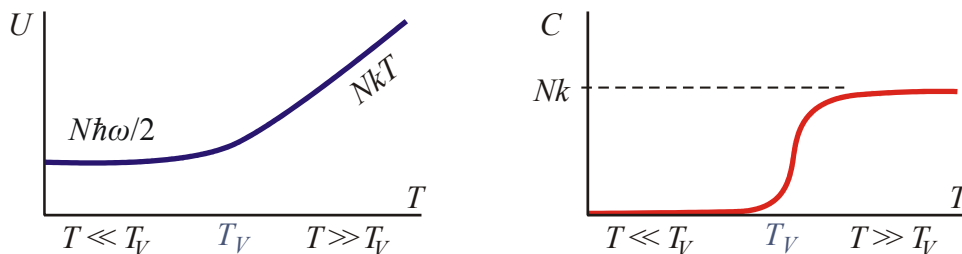
Případ nízkých teplot je ryze kvantový. Při absolutní nule jsou všechny oscilátory v základním stavu a vnitřní energie je rovna počtu oscilátorů krát energie základního stavu. Při vysokých teplotách jde naopak o ryze klasický případ. Střední tepelná energie je podstatně větší než základní energetické kvantum a vnitřní energie je dána klasickým vztahem (3.70).

Teplota, při které je střední tepelná energie rovna vibračnímu kvantu (argument exponenciál je roven jedné, $\hbar\omega \cong kT$) se nazývá *vibrační teplota*, označujeme ji T_V . Limita nízkých teplot znamená $T \ll T_V$, limita vysokých teplot znamená $T \gg T_V$. Pro vibrační teplotu máme vztah

$$! \quad T_V = \frac{\hbar\omega}{k}. \quad (3.73)$$

Pro různé kvantové vibrátory (například vibrující molekuly či krystalovou mříž) jde o charakteristickou veličinu. Například pro molekulu dusíku je vibrační teplota 3 340 K.

Na následujících obrázcích jsou vykresleny vypočtené průběhy vnitřní energie a tepelné kapacity. Při nízkých teplotách je vnitřní energie dána nulovými kmity ($N\hbar\omega/2$), při vysokých teplotách je lineární funkcí teploty. K přechodu mezi oběma průběhy dochází v okolí vibrační teploty. Při nízkých teplotách vibrační stupně volnosti nepřispívají k měrnému teplu. Říkáme, že při teplotách výrazně nižších, než je vibrační teplota, jsou vibrační stupně volnosti „zamrzlé“. Při vysokých teplotách přispívají vibrační stupně volnosti k měrnému teplu konstantní hodnotou.



Každý vibrační stupeň volnosti přidává při vysokých teplotách k tepelné kapacitě systému hodnotu k . Tento vztah v krystalech experimentálně objevili francouzští chemici Pierre Louis Dulong (1785–1838) a Alexis Thérèse Petit (1791–1820) v roce 1819. Boltzmannovu konstantu můžeme interpretovat jako tepelnou kapacitu jednoho harmonického oscilátoru.

Pravděpodobnost nalezení vibrátoru v daném energetickém stavu

Pravděpodobnost je dána Boltzmannovým faktorem

$$w_n = C \exp\left[-\frac{(n+1/2)\hbar\omega}{kT}\right].$$

Normovací konstantu určíme buď z podmínky, že součet všech pravděpodobností je roven jedné, nebo si uvědomíme, že jde o převrácenou hodnotu partiční sumy. Výsledný vztah je:

$$! \quad w_n = 2 \operatorname{sh}\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega}. \quad (3.74)$$

Opět provedme rozbor v limitě nízkých a vysokých teplot:

$$1) T \ll T_V: \quad w_n = \lim_{T \rightarrow 0} 2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \exp \left(- \frac{(n+1/2)\hbar \omega}{kT} \right) = \begin{cases} 1 & \text{pro } n=0 \\ 0 & \text{pro } n \neq 0 \end{cases} .$$

$$2) T \gg T_V: \quad w_n = 2 \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \exp \left(- \frac{(n+1/2)\hbar \omega}{kT} \right) \rightarrow 2 \cdot \frac{\hbar \omega}{2kT} \cdot 1 = \frac{\hbar \omega}{kT} .$$

První případ je opět ryze kvantový a vidíme, že při absolutní nule je obsazen jen základní energetický stav. Druhý případ je naopak klasický. Při vysoké teplotě jsou všechny stavy zastoupeny rovnoměrně.

Pravděpodobnost nalezení vibrátoru v dané poloze

Výpočet hustoty pravděpodobnosti lze provést buď přímo nebo pomocí triku, na který přišel americký jaderný fyzik Felix Bloch (1905-1983). Přímý výpočet by se vedl takto:

$$\rho(x) = \langle x | \hat{\rho} | x \rangle = \langle x | e^{-\beta \hat{H}} | x \rangle = \langle x | n \rangle \langle n | e^{-\beta \hat{H}} | m \rangle \langle m | x \rangle = \sum_{n,m} \psi_n^* w_n \delta_{nm} \psi_m = \sum_n \psi_n^* \psi_n w_n .$$

Za vlnové funkce se dosadí příslušné Hermitovy polynomy a za pravděpodobnosti rozdělení v energetické reprezentaci (3.74). Je třeba „jen“ sečíst příslušnou řadu Hermitových polynomů. Nepřímé odvození Blochovým trikem využije působení operátorů $\hat{p}\hat{p}$ a $\hat{x}\hat{p}$ v x reprezentaci a v Heisenbergově maticové reprezentaci:

$$\begin{aligned} -i\hbar \frac{d\rho}{dx} &= \langle x | \hat{p}\hat{p} | x \rangle = \langle x | \hat{p} e^{-\beta \hat{H}} | x \rangle = \sum_{n,k} \psi_n \psi_k P_{nk} w_k = \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} i\sqrt{2m\hbar\omega} \left(\sqrt{k+1} \psi_{k+1} \psi_k - \sqrt{k} \psi_{k-1} \psi_k \right) w_k = \\ &= i\sqrt{2m\hbar\omega} \sum_{k=0}^{\infty} \sqrt{k+1} (w_k - w_{k+1}) \psi_{k+1} \psi_k = \\ &= i\sqrt{2m\hbar\omega} \left(1 - e^{-\beta \hbar \omega} \right) \sum_{k=0}^{\infty} \sqrt{k+1} w_k \psi_{k+1} \psi_k . \end{aligned}$$

Při výpočtu jsme použili maticového rozpisu operátoru hybnosti podle kapitoly (2.4.3). Zcela analogicky budeme hledat působení operátoru $\hat{x}\hat{p}$:

$$\begin{aligned} x\rho &= \langle x | \hat{x}\hat{p} | x \rangle = \langle x | \hat{x} e^{-\beta \hat{H}} | x \rangle = \sum_{n,k} \psi_n \psi_k X_{nk} w_k = \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\sqrt{k+1} \psi_{k+1} \psi_k + \sqrt{k} \psi_{k-1} \psi_k \right) w_k = \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \sum_{k=0}^{\infty} \sqrt{k+1} (w_k + w_{k+1}) \psi_{k+1} \psi_k = \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(1 + e^{-\beta \hbar \omega} \right) \sum_{k=0}^{\infty} \sqrt{k+1} w_k \psi_{k+1} \psi_k . \end{aligned}$$

Působení obou dvou operátorů vede na tutéž řadu. V tom právě tkví geniální Blochův trik. Vydělením obou získaných rovností se zbavíme nepříjemné řady a získáme jednoduchou rovnici

$$\frac{-i\hbar \frac{d\rho}{dx}}{x\rho} = \frac{i\sqrt{2m\hbar\omega} (1 - e^{-\beta\hbar\omega})}{\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (1 + e^{-\beta\hbar\omega})},$$

kteřá vede na diferenciální rovnici v separovaném tvaru

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{2m\omega}{\hbar} \operatorname{th}\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) x dx.$$

Řešení je snadné, integrační konstantu určíme jako vždy z normovací podmínky:

!

$$\rho(x) = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \exp[-\lambda x^2]; \quad \lambda(T) \equiv \frac{m\omega}{\hbar} \operatorname{th}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right). \quad (3.75)$$

Tuto, dnes slavnou, Blochovu formuli odvodil F. Bloch v roce 1932. Formule má velký význam v teorii kmitů krystalové mříže. Odvodme, tak jako v minulých případech, limitu při nízkých a vysokých teplotách:

1) $T \ll T_V$:
$$\rho(x) \rightarrow \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \exp\left[-\frac{m\omega x^2}{\hbar}\right] = \psi_0^2(x).$$

2) $T \gg T_V$:
$$\rho(x) \rightarrow \sqrt{\frac{m\omega^2}{2\pi kT}} \exp\left[-\frac{m\omega^2 x^2}{2kT}\right].$$

První případ odpovídá opět ryze kvantovému řešení, jde o hustotu pravděpodobnosti oscilátoru v základním kvantovém stavu. Příklad vysokých teplot dává klasický výsledek (3.71).

Příklad 8: Určete vibrační teplotu pro dvojici atomů, jejichž interakce je popsána Morseovým potenciálem $V(r) = V_0 \left(1 - e^{\alpha^2(r-r_0)^2}\right)$.

Řešení: Nejprve určíme tuhost oscilací při malých výchylkách z rovnovážné polohy (1.37) jako druhou derivaci potenciální energie v minimu, z tuhosti oscilátoru určíme frekvenci:

$$\omega = \sqrt{\frac{V''(r_0)}{m}} = \sqrt{\frac{2\alpha^2 V_0}{m}}.$$

Nyní již snadno odvodím vibrační teplotu:

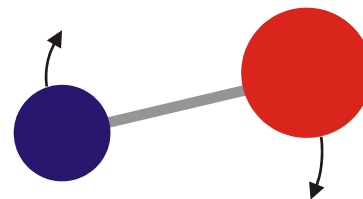
$$T_V = \frac{\hbar\omega}{k} = \frac{\hbar\alpha}{k} \sqrt{\frac{2V_0}{m}}$$

Z charakteristického průběhu potenciální energie lze snadno určit vibrační teplotu. ♦

3.6.2. Kvantový rotátor

Prozkoumejme nyní vlastnosti rotující částice s nenulovým momentem hybnosti L a nenulovým momentem setrvačnosti J . Může jít například o rotující dvouatomovou molekulu nebo nějaký podobný systém. Nejprve odvodíme partiční sumu pro systém tvořený jedinou molekulou. Standardní translační vztah $p^2/2m$ u rotačních pohybů přejde v $L^2/2J$:

$$\varepsilon = \frac{L^2}{2J} = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2J}; \quad l = 0, 1, 2, \dots$$



Využili jsme vztah (2.65) pro kvantování velikosti momentu hybnosti. Nesmíme zapomenout, že každý takový energetický stav je degenerován, vyskytuje se $2l+1$ krát, jednotlivé stavy se stejnou energií se liší magnetickým kvantovým číslem $m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$. Proto v partiční sumě musíme každý Boltzmannův faktor vzít v úvahu tolikrát, kolikrát je daný stav degenerován:

$$z = \sum_{l=0}^{\infty} g_l \exp\left[-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2JkT}\right] = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left[-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2JkT}\right].$$

Poprvé se setkáváme s řadou, která není analyticky řešitelná. Tuto řadu můžeme sečíst jen numericky nebo v limitě nízkých či vysokých teplot. Oblast nízkých a vysokých teplot je dána argumentem exponenciely. Je-li argument roven jedné, dostáváme charakteristickou teplotu, při níž je tepelná energie rovna rotační energii. Vyjdeme-li ze vztahu $\hbar^2 \approx 2JkT$, dostaneme pro tzv. *rotační teplotu* vztah

$$T_R = \frac{\hbar^2}{2kJ}. \quad (3.76)$$

Rotační teplota je pro daný systém, podobně jako vibrační teplota, zcela charakteristickou veličinou. Hodnoty rotačních a vibračních teplot některých plynů naleznete v tabulce:

Plyn	Rotační teplota	Vibrační teplota
N ₂	3 K	3340 K
O ₂	2 K	2230 K
H ₂	85 K	6100 K
HCl	15 K	4140 K
HCN	30 K	1500 K

Nyní se pokusíme sečíst řadu pro partiční sumu alespoň v limitě nízkých a vysokých teplot.

1) $T \ll T_R$. Při nízkých teplotách exponenciely v řadě s rostoucím l prudce klesají, členy řady velmi rychle konvergují, a proto stačí vzít v úvahu první dva členy řady:

$$z = 1 + 3 \exp\left[-\frac{\hbar^2}{JkT}\right] = 1 + 3 \exp(-2T_R/T).$$

Standardním postupem určíme termodynamické veličiny v limitě nízkých teplot:

$$Z = [1 + 3 \exp(-2T_R/T)]^N,$$

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln [1 + 3 \exp(-2T_R/T)],$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \ln [1 + 3 \exp(-2T_R/T)] + 6Nk \frac{T_R}{T} \frac{\exp(-2T_R/T)}{1 + 3 \exp(-2T_R/T)},$$

$$U = F + TS = 6NkT_R \frac{\exp(-2T_R/T)}{1 + 3 \exp(-2T_R/T)} \approx 6NkT_R \exp(-2T_R/T).$$

2) $T \gg T_R$. Při vysokých T je obsazeno mnoho stavů s velkým l a sumu nahradíme integrací:

$$z = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left[-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2JkT}\right] \approx \int_0^{\infty} (2x+1) \exp\left[-\frac{x(x+1)\hbar^2}{2JkT}\right] dx.$$

V integrálu provedeme substituci $\xi = x(x+1)$:

$$z \approx \int_0^\infty \exp\left[-\frac{\hbar^2}{2JkT} \xi\right] d\xi = \frac{2JkT}{\hbar^2} = \frac{T}{T_R} .$$

Standardním postupem určíme termodynamické veličiny v limitě vysokých teplot:

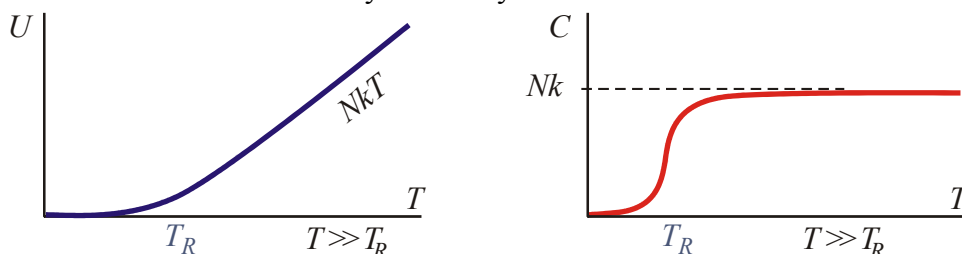
$$\begin{aligned} Z &= (T/T_R)^N , \\ F &= -kT \ln Z = -NkT \ln(T/T_R) , \\ S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk[1 + \ln(T/T_R)] , \\ U &= F + TS = NkT . \end{aligned}$$

Jak jsme mohli očekávat, dostáváme v limitě vysokých teplot klasické výsledky. Sepišme na závěr výsledky v limitě nízkých i vysokých teplot do přehledné tabulky:

$T \ll T_R$	$T \gg T_R$
$Z = [1 + 3 \exp(-2T_R/T)]^N$	$Z = (T/T_R)^N$
$F = -3NkT \exp(-2T_R/T)$	$F = -NkT \ln(T/T_R)$
$S = 3Nk \exp(-2T_R/T) + 6Nk \frac{T_R}{T} \exp(-2T_R/T)$	$S = Nk[1 + \ln(T/T_R)]$
$U = 6NkT_R \exp(-2T_R/T)$	$U = NkT$

(3.77)

Situace je obdobná jako u oscilátoru. Do rotační teploty není systém schopen absorbovat teplo. Jeho stupně volnosti jsou „zamrzlé“. Nad rotační teplotou přispívá k tepelné kapacitě každý rotátor hodnotou Boltzmannovy konstanty.



U dvouatomárních molekul jsou rotační teploty podstatně nižší než vibrační. Při postupném zahřívání plynu se nejprve uvolní rotační stupně volnosti a teprve později vibrační stupně volnosti.

Příklad 9: Určete nejpravděpodobnější rotační kvantové číslo pro kvantový rotátor (stav s nejvyšším zastoupením).

Řešení: Pravděpodobnost, že se systém nachází ve stavu s vedlejším kvantovým číslem l je

$$w_l = A(2l+1) \exp\left[-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2JkT}\right] = A(2l+1) \exp\left[-l(l+1)\frac{T_R}{T}\right] .$$

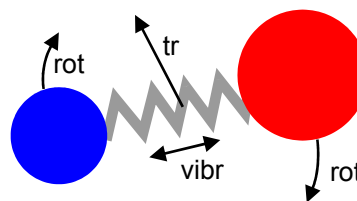
Při nízkých teplotách systém nerotuje, pravděpodobnost je téměř nulová. Při vysokých teplotách nalezneme standardním postupem maximum (s proměnnou l budeme zacházet jako se spojitou proměnnou):

$$\frac{\partial w_l}{\partial l} = 0 \quad \Rightarrow \quad l_{\max} = \sqrt{\frac{T}{2T_R}} - \frac{1}{2} \approx \sqrt{\frac{T}{2T_R}} .$$

Z vypočteného vztahu můžeme zjistit typická vedlejší kvantová čísla rotujících molekul při dané teplotě.

3.6.3. Dvoutomární plyn

Uvažujme nyní systém složený z N dvoutomových molekul s rozlišitelnými atomy (jinak bychom se museli zabývat symetrií vlnových funkcí). Tak se chová řada plynů. Energie jedné molekuly bude složena z translační energie, vibrační energie, rotační energie a energie dalších (například jaderných) stupňů volnosti. Partiční suma pro jednu molekulu bude *součinem* partičních sum jednotlivých stupňů volnosti a termodynamické veličiny budou *součtem* odpovídajících členů:



$$\varepsilon = \varepsilon_{tr} + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{nucl} + \dots$$

$$z = \sum e^{-\beta(\varepsilon_{tr} + \varepsilon_{vib} + \varepsilon_{rot} + \dots)} = \int e^{-\beta\varepsilon_{tr}} d\Gamma \cdot \sum e^{-\beta\varepsilon_{vib}} \cdot \sum e^{-\beta\varepsilon_{rot}} \dots = z_{tr} \cdot z_{vib} \cdot z_{rot} \dots$$

Celková partiční suma pro N částic potom bude:

$$Z = z_{tr}^N \cdot z_{vib}^N \cdot z_{rot}^N \dots$$

Základní termodynamické veličiny jsou podle své definice aditivní a bude pro ně platit

$$F = -kT \ln Z = F_{tr} + F_{vibr} + F_{rot} + \dots,$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = S_{tr} + S_{vibr} + S_{rot} + \dots,$$

$$U = F + TS = U_{tr} + U_{vibr} + U_{rot} + \dots,$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_{tr} + C_{vibr} + C_{rot} + \dots.$$

Zkoumejme nyní příspěvek k tepelné kapacitě jednotlivých stupňů volnosti:

Translační stupně volnosti

$$U_{tr} = \frac{3}{2} NkT \quad \Rightarrow \quad c \equiv \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} k.$$

Translační stupně volnosti přispívají k měrné tepelné kapacitě plynu (tepelná kapacita vztahovaná na počet částic) konstantní hodnotou.

Vibrační stupně volnosti

$$U_{vib} = \frac{N\hbar\omega}{2} \operatorname{cth} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \quad \Rightarrow \quad c \equiv \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = k \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right)^2 \operatorname{sh}^{-2} \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right).$$

Na následujících obrázcích jsou vykresleny vypočtené průběhy. Při nízkých teplotách je vnitřní energie dána nulovými kmity ($N\hbar\omega/2$), při vysokých teplotách je lineární funkcí teploty. K přechodu mezi oběma průběhy dochází v okolí vibrační teploty. Při nízkých teplotách vibrační stupně volnosti nepřispívají k měrnému teplu. Říkáme, že při teplotách výrazně nižších, než je vibrační teplota jsou vibrační stupně volnosti „zamrzlé“. Při vysokých teplotách přispívají vibrační stupně volnosti k měrnému teplu konstantní hodnotou.

Provedeme-li limity malých a velkých teplot, dostaneme:

$$\begin{aligned} T \ll T_V &\Rightarrow U = N\hbar\omega/2, & C = 0; & & c = 0; \\ T \gg T_V &\Rightarrow U = NkT, & C = Nk, & & c = k. \end{aligned}$$

Každý vibrační stupeň volnosti přidává při vysokých teplotách k tepelné kapacitě plynu hodnotu k . Boltzmannovu konstantu můžeme interpretovat jako tepelnou kapacitu jedné vibrující molekuly.

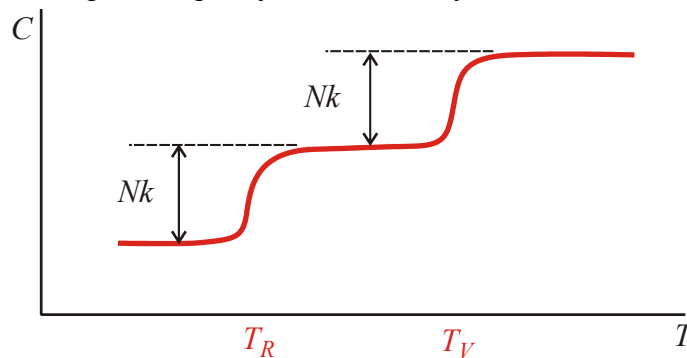
Rotační stupně volnosti

Pro rotační stupně volnosti neznáme analytický průběh vnitřní energie a tepelné kapacity při konstantním objemu. Známe ale hodnoty v limitě nízkých a vysokých teplot vzhledem k rotační teplotě, viz (3.77):

$$\begin{aligned} T \ll T_R &\Rightarrow U = 6NkT_R \exp(-2T_R/T), & C \approx 0; & c \approx 0; \\ T \gg T_R &\Rightarrow U = NkT, & C = Nk, & c = k. \end{aligned}$$

Vidíme, že rotační stavy přispívají k měrnému teplu stejným způsobem jako vibrační stavy, příspěvek se projeví při teplotách vyšších než je rotační teplota. Při teplotách nižších jsou rotační stavy opět „zamrzlé“. Každý rotační stav přispěje k tepelné kapacitě opět hodnotou Boltzmannovy konstanty.

Výsledný průběh měrné tepelné kapacity má schodovitý charakter:



Při zvyšování teploty přibývají další a další stupně volnosti, každý „rozmrzlý“ stupeň volnosti přispěje k měrné tepelné kapacitě hodnotou k . Translační stupně přispívají k měrné tepelné kapacitě nezávisle na teplotě hodnotou $k/2$.

Poznámka: U kyanu HCN odpovídá přechod mezi druhou a první rotační hladinou vlnové délce 1.3 mm, což koresponduje s vlnovým maximem reliktního záření. Právě reliktní záření proto způsobuje rotační excitace mezihvězdného kyanu.

3.6.4. Anharmonický oscilátor

Velmi zajímavá situace nastane, pokud v Taylorově rozvoji potenciální energie v okolí minima je důležitý i třetí (asymetrie minima) nebo dokonce čtvrtý člen. Nyní již nejde o harmonické oscilace, ale o anharmonický oscilátor s energií ve tvaru

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} + a_3 x^3 + a_4 x^4. \quad (3.78)$$

Za předpokladu vysoké teploty ($k_B T \gg \hbar \omega$) můžeme počítat klasickou partiční sumu pro N nezávislých oscilátorů. Za nízké teploty by se problém musel řešit kvantově. Pro jeden oscilátor máme:

$$\begin{aligned} z &\equiv \int e^{-\beta E} \frac{dp dx}{2\pi\hbar} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int \exp \left[- \left(\frac{p^2}{2mk_B T} + \frac{m\omega^2 x^2}{2k_B T} + \frac{a_3 x^3}{k_B T} + \frac{a_4 x^4}{k_B T} \right) \right] dp dx = \\ &= \frac{\sqrt{2\pi mk_B T}}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[- \frac{m\omega^2 x^2}{2k_B T} \right] \exp \left[- \frac{a_3 x^3}{k_B T} - \frac{a_4 x^4}{k_B T} \right] dx \end{aligned} \quad (3.79)$$

Je třeba poznamenat, že jakkoli malý anharmonický člen třetího řádu vede k nekonečnému integrálu (3.79). Konvergenci zajišťuje přítomnost členu 4. řádu s $a_4 > 0$. Nyní budeme předpokládat, že anharmonické členy jsou malé ve srovnání s harmonickým a provedeme rozvoj druhé exponenciely do druhého řádu v argumentu:

$$z \approx \frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{m\omega^2 x^2}{2k_B T}\right] \left(1 - \frac{a_3 x^3}{k_B T} - \frac{a_4 x^4}{k_B T} + \frac{1}{2k_B^2 T^2} (a_3 x^3 + a_4 x^4)^2\right) dx.$$

Jde o součet Gaussových integrálů s různými mocninami x násobícími základní exponencielu. Integrály s lichými mocninami jsou nulové, ponecháme sudé do šestého řádu v x :

$$z \approx \frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{m\omega^2 x^2}{2k_B T}\right] \left(1 - \frac{a_4 x^4}{k_B T} + \frac{a_3^2 x^6}{2k_B^2 T^2} + \dots\right) dx$$

Po triviálním výpočtu za pomoci vztahu (V2), nebo v Mathlabu, Mathematice, atp. dostaneme

$$z \approx \frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m\omega^2}} \left(1 - 3 \frac{a_4 k_B T}{m^2 \omega^4} + \frac{15}{2} \frac{a_3^2 k_B T}{m^3 \omega^6} + \dots\right) = \frac{k_B T}{\hbar \omega} - 3 \frac{a_4 k_B^2 T^2}{\hbar m^2 \omega^5} + \frac{15}{2} \frac{a_3^2 k_B^2 T^2}{\hbar m^3 \omega^7} + \dots,$$

$$Z \approx \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} - 3 \frac{a_4 k_B^2 T^2}{\hbar m^2 \omega^5} + \frac{15}{2} \frac{a_3^2 k_B^2 T^2}{\hbar m^3 \omega^7} + \dots\right)^N \quad (3.80)$$

Nyní určíme standardním způsobem termodynamické veličiny

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} - 3 \frac{a_4 k_B^2 T^2}{\hbar m^2 \omega^5} + \frac{15}{2} \frac{a_3^2 k_B^2 T^2}{\hbar m^3 \omega^7} + \dots\right) \quad (3.81)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk_B \ln \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} - 3 \frac{a_4 k_B^2 T^2}{\hbar m^2 \omega^5} + \frac{15}{2} \frac{a_3^2 k_B^2 T^2}{\hbar m^3 \omega^7} + \dots\right) + Nk \frac{1 - 6 \frac{a_4 k_B T}{m^2 \omega^4} + 15 \frac{a_3^2 k_B T}{m^3 \omega^6} + \dots}{\left(1 - 3 \frac{a_4 k_B T}{m^2 \omega^4} + \frac{15}{2} \frac{a_3^2 k_B T}{m^3 \omega^6} + \dots\right)},$$

$$U = F + TS = Nk_B T \frac{1 - 6 \frac{a_4 k_B T}{m^2 \omega^4} + 15 \frac{a_3^2 k_B T}{m^3 \omega^6} + \dots}{\left(1 - 3 \frac{a_4 k_B T}{m^2 \omega^4} + \frac{15}{2} \frac{a_3^2 k_B T}{m^3 \omega^6} + \dots\right)} \approx NkT \left(1 - 3 \frac{a_4 k_B T}{m^2 \omega^4} + \frac{15}{2} \frac{a_3^2 k_B T}{m^3 \omega^6} + \dots\right),$$

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} \approx Nk_B + Nk_B^2 \left(\frac{15 a_3^2}{m^3 \omega^6} - \frac{6 a_4}{m^2 \omega^4}\right) T + \dots$$

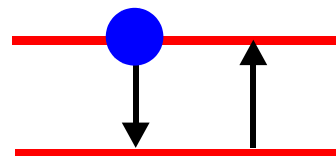
Vidíme, že anharmoničnost vibrací v krystalech nebo molekulách vede k narušení Dulongova Petitova zákona. V tepelné kapacitě se objevuje lineární a případně i kvadratický člen v teplotě.

Poznamenejme, že pokud položíme čtvrtou mocninu x v rozvoji energie (3.78) přesně rovnou nule, nebude integrál (3.79) konvergovat a systém bude nestabilní, při rostoucí výchylce z rovnováhy půjde potenciální energie k nekonečné hodnotě. Pokud budeme předpokládat, že čtvrtá mocnina x v rozvoji je byť jen velmi malá, zajistíme konvergenci integrálu i stabilitu zkoumaného systému.

3.6.5. Dvouhladinový systém

Nalezneme chování kvantového systému s dvěma blízkými energetickými hladinami $\varepsilon_0 = 0$ a $\varepsilon_1 = \varepsilon$ s degeneračními faktory g_0 a g_1 . Partiční suma pro jednu částici bude mít jen dva členy

$$z = g_0 + g_1 \exp(-\beta\varepsilon).$$



Nyní budeme postupovat standardně:

$$Z = [g_0 + g_1 \exp(-\beta\varepsilon)]^N,$$

$$F = -kT \ln Z = -NkT \ln [g_0 + g_1 \exp(-\beta\varepsilon)],$$

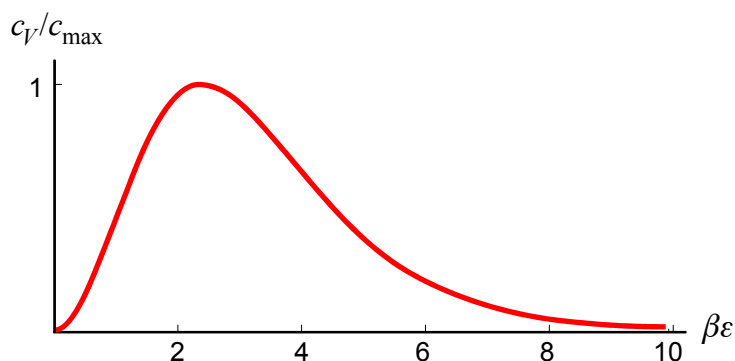
$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \ln [g_0 + g_1 \exp(-\beta\varepsilon)] + \frac{N\varepsilon k\beta}{[1 + g \exp(\beta\varepsilon)]}; \quad g \equiv \frac{g_0}{g_1},$$

$$U = F + TS = \frac{N\varepsilon}{[1 + g \exp(\beta\varepsilon)]},$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = Ngk\varepsilon^2 \frac{\beta^2 \exp(\beta\varepsilon)}{[1 + g \exp(\beta\varepsilon)]^2},$$

$$c_V = \frac{C_V}{N} = gk\varepsilon^2 \frac{\beta^2 \exp(\beta\varepsilon)}{[1 + g \exp(\beta\varepsilon)]^2}.$$

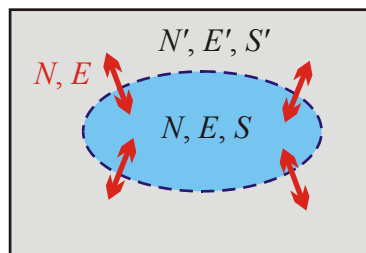
Dostali jsme velmi známý vztah pro příspěvek dvouhladinového systému k měrnému teplu. Příspěvek konverguje k nule v oblasti nízkých i vysokých teplot. To znamená, že existuje teplota, při které je příspěvek k měrnému teplu maximální. Maximum je možné určit numericky, pro $g = 1$ vychází $c_{\max} \sim 0,34 k$.



3.7. GRANDKANONICKÝ SOUBOR

3.7.1. Odvození rozdělení

Na rozdíl od kanonického rozdělení připouštíme u grandkanonického rozdělení výměnu částic s okolím. Ostatní předpoklady jsou stejné jako u kanonického rozdělení. Systém samozřejmě může s okolím vyměňovat energii, zanedbáme povrchové jevy a jediným vnějším parametrem systému bude prozatím objem. Opět předpokládáme platnost Liouvillova teoremu. První větu termodynamickou budeme psát ve standardním tvaru (pro jednoduchost uvažujeme jeden druh částic):



$$dU = T dS - p dV + \mu d\bar{N} \quad (3.82)$$

Vzhledem k tomu, že N ve statistice znamená okamžitý počet částic v systému, musíme střední počet v první větě označit symbolem s pruhem. Pravděpodobnostní rozdělení v diskrétním, resp. spojitém případě označíme

$$w_{nN} = w_{nN}(E); \quad \text{resp.} \quad \rho_N = \rho_N(E) . \quad (3.83)$$

Index n čísluje kvantové stavy systému, index N počet částic v systému. Požadujeme aditivnost v energii a počtu částic systému a jeho okolí:

$$E_{\text{tot}} = E + E'; \quad N_{\text{tot}} = N + N' . \quad (3.84)$$

Podobně jako v kanonickém případě požadujeme nezávislost (multiplikativnost) pravděpodobnostních rozdělení systému a okolí:

$$w_{nN+N'}(E + E') = w_{nN}(E) w_{nN'}(E') . \quad (3.85)$$

Řešením je jediné exponenciální funkce typu

$$w_{nN} = e^{c_1 + c_2 E_{nN} + c_3 N} = e^{\alpha - \beta E_{nN} + \gamma N} . \quad (3.86)$$

Konstanty lineární kombinace jsme označili $\alpha, -\beta, \gamma$ a určíme je v následující kapitole.

3.7.2. Konstanty rozdělení

Při určení konstant budeme postupovat obdobně jako u kanonického rozdělení, tj. porovnáme diferenciál vnitřní energie s termodynamickým vztahem. Postup je poněkud pracný a student, kterého to nezajímá, si může přečíst výsledek na konci této kapitoly. V principu pro určení tří konstant musíme využít tři rovnice: jde o normování pravděpodobnosti, středování energie a středování počtu částic (poslední rovnice nebyla třeba u kanonického rozdělení). Problém můžeme řešit jak diskrétně, tak spojitě (v levém sloupci naleznete diskrétní vztahy, v pravém spojitě analogie):

$$\begin{aligned} \sum_{n,N} w_{nN} &= 1, & \sum_N \int \rho_N(E) d\Gamma_N &= 1, \\ \sum_{n,N} E_{nN} w_{nN} &= U, & \sum_N \int E \rho_N(E) d\Gamma_N &= U, \\ \sum_{n,N} N w_{nN} &= \bar{N}. & \sum_N N \int \rho_N(E) d\Gamma_N &= \bar{N}. \end{aligned} \quad (3.87)$$

I ve spojitém případě musíme počítat přes všechny možné počty částic. Odvození budeme provádět v diskrétním případě. Podobně jako u kanonického rozdělení nejprve nalezeme diferenciál vnitřní energie:

$$dU = d \sum_{n,N} E_{nN}(V) w_{nN} = \sum_{n,N} \left[\left(\frac{\partial E_{nN}}{\partial V} dV + \frac{\partial E_{nN}}{\partial N} dN \right) w_{nN} \right] + \sum_{n,N} E_{nN} dw_{nN} .$$

Derivaci energie podle objemu budeme opět interpretovat jako parciální tlak, změna energie s počtem částic je parciální chemický potenciál, v posledním členu vyjádříme E_{nN} z rozdělení (3.86):

$$dU = \sum_{n,N} (-p_{nN} w_{nN} dV) + \sum_{n,N} (\mu_{nN} w_{nN} dN) + \sum_{n,N} \left(\frac{\alpha}{\beta} + \frac{\gamma}{\beta} N - \frac{1}{\beta} \ln w_{nN} \right) dw_{nN} .$$

První člen interpretujeme stejně jako u kanonického rozdělení jako mechanickou práci. Poslední člen roznásobíme a vytkneme konstanty:

$$dU = -pdV + \sum_{n,N} \mu_{nN} w_{nN} dN + \frac{\gamma}{\beta} \sum_{n,N} N dw_{nN} + \frac{\alpha}{\beta} d \sum_{n,N} w_{nN} - \frac{1}{\beta} \sum_{n,N} \ln w_{nN} dw_{nN} .$$

Třetí a pátý člen upravíme podle vztahu pro derivaci součinu $fdg = d(fg) - gdf$, čtvrtý člen je nulový (součet pravděpodobností je roven jedné a diferenciál jednotky je nulový):

$$dU = -pdV + \sum_{n,N} \mu_{nN} w_{nN} dN + \frac{\gamma}{\beta} d \sum_{n,N} N w_{nN} - \frac{\gamma}{\beta} \sum_{n,N} w_{nN} dN - \frac{1}{\beta} d \sum_{n,N} (\ln w_{nN}) w_{nN} .$$

Jako jeden z posledních kroků sloučíme druhý a čtvrtý člen:

$$dU = -pdV + \sum_{n,N} \left(\mu_{nN} - \frac{\gamma}{\beta} \right) w_{nN} dN + \frac{\gamma}{\beta} d\bar{N} - \frac{1}{\beta} d \sum_{n,N} w_{nN} \ln w_{nN}$$

Má-li tento výraz korespondovat s první větou termodynamickou ve tvaru (3.82), musí být

$$! \quad \beta = \frac{1}{kT}, \quad \gamma = \frac{\mu}{kT}, \quad S = -k \sum_{n,N} w_{nN} \ln w_{nN} . \quad (3.88)$$

Druhá podmínka ($\gamma/\beta = \mu$) nám zajistí korespondenci třetího členu s odpovídajícím členem první věty termodynamické a současně vypadnutí členu druhého. Ostatní podmínky jsou shodné kanonickým rozdělením. V tuto chvíli tedy máme určeny dvě konstanty. Zbývá jediná neurčená konstanta rozdělení – konstanta α . Tu určíme například ze vztahu pro entropii:

$$S = -k \sum_{n,N} w_{nN} \ln w_{nN} = -k \sum_{n,N} w_{nN} (\alpha - \beta E_{nN} + \gamma N) = -k\alpha + k\beta U - k\gamma \bar{N} .$$

Po triviálním výpočtu určíme hledanou konstantu:

$$! \quad \alpha = \frac{U - TS - \mu \bar{N}}{kT} = \frac{\Omega}{kT} \quad (3.89)$$

Nyní známe všechny konstanty a můžeme napsat výsledné rozdělení v diskretním i spojitým případě:

$$! \quad w_{nN} = e^{\beta(\Omega - E_{nN} + \mu N)}; \quad \rho_N = e^{\beta(\Omega - E_N + \mu N)} . \quad (3.90)$$

Grandkanonický potenciál zjevně souvisí s normováním pravděpodobnosti, použijeme-li explicitně vypsanou normovací konstantu, má rozdělení často používaný tvar

$$! \quad w_{nN} = K \exp \left[\frac{-E_{nN} + \mu N}{kT} \right]; \quad \rho_N = K \exp \left[\frac{-E_N + \mu N}{kT} \right] . \quad (3.91)$$

3.7.3. Partiční suma

Podobný význam, jako měla volná energie u kanonického rozdělení, má grandkanonický potenciál u systémů s proměnným počtem částic. Grandkanonický potenciál vypočteme z normovací podmínky rozdělení. Výpočet provedeme v diskrétním (nalevo) i spojitým (napravo) případě.

$$\begin{aligned} \sum_{n,N} w_{nN} = 1 &\Rightarrow \sum_N \int \rho_N d\Gamma_N = 1 \Rightarrow \\ \sum_{n,N} e^{\beta(\Omega - E_{nN} + \mu N)} = 1 &\Rightarrow \sum_N \int e^{\beta(\Omega - E_N + \mu N)} d\Gamma_N = 1 \Rightarrow \\ \sum_{n,N} e^{-\beta E_{nN} + \beta \mu N} = e^{-\beta \Omega} &\Rightarrow \sum_N \int e^{-\beta E_N + \beta \mu N} d\Gamma_N = e^{-\beta \Omega} \Rightarrow \\ \ln \left(\sum_{n,N} e^{-\beta E_{nN} + \beta \mu N} \right) = -\beta \Omega &\Rightarrow \ln \left(\sum_N \int e^{-\beta E_N + \beta \mu N} d\Gamma_N \right) = -\beta \Omega \Rightarrow \\ \Omega = -kT \ln \left(\sum_{n,N} e^{-\beta E_{nN} + \beta \mu N} \right) &\quad \Omega = -kT \ln \left(\sum_N \int e^{-\beta E_N + \beta \mu N} d\Gamma_N \right). \end{aligned}$$

Veličina nacházející se v logaritmu v kulaté závorce se nazývá *grandkanonická partiční funkce* a je ústřední veličinou statistické fyziky s proměnným počtem částic, označujeme ji Ξ . Vzhledem k tomu, že argument logaritmu by měl být bezrozměrný, je použití váhového faktoru namísto fázového objemu vhodnější.

Schéma statistického výpočtu s proměnným počtem částic:

1. Zjistíme, jakých energií E_{nN} může systém nabývat. V klasickém případě jde o všechny hodnoty energií, které se v systému mohou vyskytnout. V kvantovém případě musíme určit spektrum Hamiltonova operátoru (například řešit Schrödingerovu rovnici).
2. Nalezneme partiční funkci Ξ jako součet veličin $e^{-\beta E + \beta \mu N}$ přes celý obor energetického spektra:

$$\Xi = \sum_{n,N} e^{-\beta E_{nN} + \beta \mu N}; \quad \text{resp.} \quad \Xi = \sum_N \int e^{-\beta E_N + \beta \mu N} d\Gamma_N \quad (3.92)$$

3. Určíme grandkanonický potenciál

$$\Omega = -kT \ln \Xi. \quad (3.93)$$

4. Určíme základní termodynamické veličiny S, p, \bar{N} :

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right), \quad p = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right), \quad \bar{N} = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right). \quad (3.94)$$

5. Určíme vnitřní energii U a její derivace:

$$U = \Omega + TS + \mu \bar{N}. \quad (3.95)$$

6. Vzhledem k tomu, že grandkanonický potenciál je funkcí chemického potenciálu μ , je třeba ho ze všech odvozených termodynamických vztahů vyloučit. Teoreticky to lze provést z relace

$$\bar{N} = \sum_{n,N} N w_{nN} \Rightarrow \mu = \mu(\bar{N}, T, V). \quad (3.96)$$

Prakticky může vyloučení chemického potenciálu z rovnic činit problémy. Chemický potenciál lze také chápat jako parametr v parametrickém zadání křivek. Poznáme-li například z (3.94) závislosti $p = p(T, V, \mu)$ a $\bar{N} = \bar{N}(T, V, \mu)$ můžeme do grafu s osami (p, \bar{N}) vykreslovat souřadnice (p, \bar{N}) pro určitý interval hodnot μ a tím zkonstruovat graficky závislost tlaku na průměrném počtu částic.

Vztah grandkanonické a kanonické partiční sumy

Upravme nyní vztah pro grandkanonickou partiční sumu:

$$\Xi = \sum_{n, N} e^{-\beta E_{nN} + \beta \mu N} = \sum_N \left[\left(\sum_n e^{-\beta E_{nN}} \right) \cdot (e^{\beta \mu})^N \right].$$

Označíme-li Z_N kanonickou partiční sumu pro N částic a zavedeme tzv. *fugacitu*

$$\zeta \equiv e^{\beta \mu}, \quad (3.97)$$

dostaneme přehledný vztah

$$\Xi = \sum_N Z_N \zeta^N. \quad (3.98)$$

Uvedený vztah platí v klasické fyzice, kde jsou v systému N částic jednotlivé částice v principu rozlišitelné. V kvantové teorii jsou částice nerozlišitelné a každá z $N!$ možných permutací částic je stejným stavem. Ve vztahu (3.98) je každá permutace v součtu započítána, to znamená, že jeden stav je započten namísto jednou vícekrát ($N!$ krát). V kvantové teorii je proto správným vztahem výraz

$$\Xi = \sum_N \frac{Z_N}{N!} \zeta^N, \quad (3.99)$$

který silně připomíná Taylorův rozvoj v proměnné nazývané *fugacita*. Koeficienty jsou kanonické partiční sumy pro N částic.

3.8. FERMIONY A BOSONY

Nerozlišitelné částice

V kvantové teorii můžeme předpovědět jen pravděpodobnost výskytu částice v nějakém místě a čase. Tato pravděpodobnost má maximum v místě klasické trajektorie a se vzdáleností od ní zpravidla exponenciálně ubývá a dosti daleko od klasické trajektorie je sice velmi malá, nikoli však nulová. Máme-li dvě stejné částice, nikdy si nemůžeme být jisti, která částice je která. Pravděpodobnost výskytu jedné částice v místě druhé je nenulová. Hovoříme o tom, že stejné částice jsou v kvantové teorii *nerozlišitelné*. To ve svém důsledku vede k rozdělení všech částic na dva základní typy, *fermiony* a *bosony*, které se liší svými vlastnostmi a chováním (viz kapitola 2.8). Fermiony mají poločíselný spin, dva nemohou být ve stejném kvantovém stavu (splňují Pauliho vylučovací princip), jejich vlnová funkce je antisymetrická a jejich kreační a anihilační operátory splňují komutační relace. Naopak bosony mají celočíselný spin, ve stejném kvantovém stavu jich může být libovolné množství, jejich vlnová funkce je symetrická a jejich kreační a anihilační operátory splňují antikomutační relace. Všechny intermediální částice tvořící interakce (fotony, gluony, W^+ , W^- , Z^0) jsou bosony se spinem 1. K bosonům také patří částice složené ze dvou kvarků (mezony), které mají spin roven 0 (skalární mezony) nebo 1 (vektorové mezony). Všechny základní stavební kameny hmoty (kvarky a leptony) jsou naopak fermiony se spinem 1/2. K fermionům také patří částice složené ze tří kvarků (hadrony), například neutron a proton. Z hlediska statistiky mají, zejména při nízkých teplotách, fermiony a bosony zcela odlišné chování a jejich pravděpodobnostní rozdělení jsou různá. Fermiony podléhají Fermi-Diracovu rozdělení a bosony Bose-Einsteinovu rozdělení.

Reprezentace obsazovacích čísel

Obsazovacím číslem nazýváme počet částic v daném energetickém stavu:

Energie stavu	Obsazovací číslo
ε_1	N_1
ε_2	N_2
\vdots	\vdots

Pro fermiony může obsazovací číslo (z důvodu platnosti Pauliho vylučovacího principu) nabývat jen hodnot 0, 1. Pro bosony může jít o jakékoli celé nezáporné číslo 0, 1, 2, ... V reprezentaci obsazovacích čísel můžeme pro počet částic a celkovou energii psát

$$N = \sum_i N_i, \tag{3.100}$$

$$E_N = \sum_i \varepsilon_i N_i.$$

Grandkanonickou partiční sumu můžeme upravit v reprezentaci obsazovacích čísel takto:

$$\Xi = \sum_{N,n} e^{-\beta E_{nN} + \beta \mu N} = \sum_{N_1, N_2, \dots} \exp \left[-\beta \sum_i (\varepsilon_i N_i - \mu N_i) \right] = \prod_i \sum_{N_i} \exp \left[-\beta N_i (\varepsilon_i - \mu) \right].$$

Čárka v prvním součtu má naznačit, že všechny permutace částic považujeme v kvantové teorii za jeden jediný stav a do celkového součtu přispějí tyto permutace jediným členem. Je vidět, že celková grandkanonická suma se rozpadá na součin parciálních grandkanonických sum jednotlivých stavů:

$$\Xi = \prod_i \Xi_i; \quad \Xi_i = \sum_{N_i} \exp \left[-\beta N_i (\varepsilon_i - \mu) \right]. \tag{3.101}$$

V důsledku toho jsou termodynamické veličiny dány součtem příslušných parciálních členů:

$$\begin{aligned}
 \Omega &= \sum_i \Omega_i ; & \Omega_i &= -kT \ln \Xi_i , \\
 S &= \sum_i S_i ; & S_i &= - \left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial T} \right) , \\
 p &= \sum_i p_i ; & p_i &= - \left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial V} \right) , \\
 \bar{N} &= \sum_i \bar{N}_i ; & \bar{N}_i &= - \left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial \mu} \right) .
 \end{aligned}
 \tag{3.102}$$

3.8.1. Fermiho-Diracovo a Boseho-Einsteinovo rozdělení

Fermi-Diracovo rozdělení

Zabývejme se nejprve fermiony. Podle Pauliho vylučovacího principu nemohou být dva fermiony ve stejném kvantovém stavu. V daném stavu tedy není buď žádný fermion, nebo je přítomen jeden jediný

$$N_i = 0, 1 . \tag{3.103}$$

Partiční suma i -tého stavu má proto v reprezentaci obsazovacích čísel jen dva členy:

$$\Xi_i = \sum_{N_i} \exp[-\beta N_i (\varepsilon_i - \mu)] = 1 + \exp[-\beta (\varepsilon_i - \mu)] .$$

Snadno dopočteme grandkanonický potenciál i -tého stavu

$$\Omega_i = -kT \ln \Xi_i = -kT \ln(1 + \exp[-\beta (\varepsilon_i - \mu)])$$

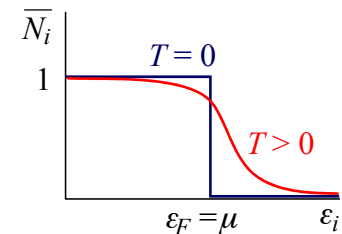
a střední počet částic v i -tém stavu

$$\bar{N}_i = - \frac{\partial \Omega_i}{\partial \mu} = \frac{1}{\exp[\beta (\varepsilon_i - \mu)] + 1} . \tag{3.104}$$

Tento výraz se nazývá Fermiho-Diracovo rozdělení. Nalezneme jeho průběh v limitě nízkých teplot ($T \rightarrow 0, \beta \rightarrow \infty$):

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \bar{N}_i = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{1}{\exp[\beta (\varepsilon_i - \mu)] + 1} = \begin{cases} 1 & \text{pro } \varepsilon_i < \mu , \\ 0 & \text{pro } \varepsilon_i > \mu . \end{cases}$$

Všechny stavy jsou zaplněné po jedné částici až po tzv. Fermiho mez $\varepsilon_F = \mu$. Nad Fermiho mezi jsou stavy neobsazené. Fermiho mez je tak poslední obsazenou energetickou hladinou při nulové teplotě. Chemický potenciál je při absolutní nule roven Fermiho mezi. Fermiony se chovají „nesnášenlivě“. Je-li nějaký stav obsazen částicí, další částice již tento stav nemůže obsadit. Při absolutní nule se snaží zaujmout stav s co nejnižší energií. Je-li již obsazen, obsadí nejbližší další volný. Tím dojde k tomu, že při absolutní nule jsou obsazené všechny stavy až po Fermiho mez.



Bose-Einsteinovo rozdělení

Nalezneme nyní rozdělení souboru bosonů. Bosony nesplňují Pauliho vylučovací princip a v daném stavu jich může být libovolné množství. Obsazovací čísla proto jsou:

$$N_i = 0, 1, 2, \dots \tag{3.105}$$

Grandkanonická partiční suma i -tého stavu bude nekonečnou řadou

$$\Xi_i = \sum_{N_i=0}^{\infty} \exp[-\beta N_i (\varepsilon_i - \mu)] = \sum_{N_i=0}^{\infty} (\exp[-\beta (\varepsilon_i - \mu)])^{N_i} .$$

Jde o geometrickou řadu, kterou bez problémů sečteme:

$$\Xi_i = \frac{1}{1 - \exp[-\beta (\varepsilon_i - \mu)]} . \quad (3.106)$$

Snadno dopočteme grandkanonický potenciál i -tého stavu

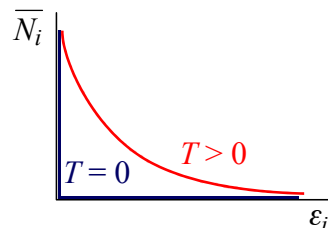
$$\Omega_i = -kT \ln \Xi_i = +kT \ln(1 - \exp[-\beta (\varepsilon_i - \mu)])$$

a střední počet částic v i -tém stavu

!

$$\bar{N}_i = -\frac{\partial \Omega_i}{\partial \mu} = \frac{1}{\exp[\beta (\varepsilon_i - \mu)] - 1} . \quad (3.107)$$

Tento výraz se nazývá Bose-Einsteinovo rozdělení. Povšimněte si, že od Fermi-Diracova rozdělení se liší jen znaménkem. To je pro vztahy popisující fermiony a bosony typické (symetrická a antisymetrická vlnová funkce, komutátor a antikomutátor). Z podmínky pro konvergenci geometrické řady plyne, že chemický potenciál souboru bosonů musí splňovat podmínku



$$\mu \leq \varepsilon_0 . \quad (3.108)$$

Nalezneme průběh rozdělení v limitě nízkých teplot ($T \rightarrow 0, \beta \rightarrow \infty$):

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \bar{N}_i = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{1}{\exp[\beta (\varepsilon_i - \mu)] - 1} = \begin{cases} \infty & \text{pro } \varepsilon_i = \varepsilon_0 = \mu , \\ 0 & \text{pro } \varepsilon_i > \varepsilon_0 . \end{cases}$$

Mlčky jsme při součtu geometrické řady předpokládali nekonečný počet částic. Při absolutní nule všechny obsadí základní energetický stav. V reálných systémech je počet částic konečný. Stav látky při které se částice hromadí v základním stavu nazýváme *bosonový kondenzát*. Typickým příkladem jsou například Cooperovy páry elektronů, které při nízkých teplotách vykazují jako bosonový kondenzát supravodivé a supratekuté vlastnosti.

Obě rozdělení lze je souhrnně zapsat

$$\bar{N}_i = \frac{1}{\exp[\beta (\varepsilon_i - \mu)] \pm 1} .$$

Znaménko „+“ platí pro fermiony a „-“ pro bosony. Za jakých podmínek obě rozdělení splynou? Je zřejmé, že k tomu dojde tehdy, lze-li zanedbat jedničku ve jmenovateli, tj. exponenciála převládne a $\bar{N}_i \ll 1$. Potom

$$\bar{N}_i \ll 1 \quad \Rightarrow \quad \bar{N}_i \sim \frac{1}{\exp[\beta (\varepsilon_i - \mu)]} \sim K \exp[-\beta \varepsilon_i]$$

a obě rozdělení přechází v Boltzmannovo rozdělení. Kvantové stavy jsou většinou prázdné a jen tu a tam je některý obsazený. K této situaci dochází, je-li

- vysoký počet kvantových stavů,
- řídký plyn (malý počet částic),
- vysoké teploty (částice excitovány do vysokých energetických stavů).

Shrňme na závěr vlastnosti fermionů a bosonů do přehledné tabulky:

	Fermiony	Bosony
Spin	1/2, 3/2, ...	0, 1, 2, ...
Hamiltonián	$\hat{H}(1,2) = \hat{H}(2,1)$	$\hat{H}(1,2) = \hat{H}(2,1)$
Vlnová funkce	$ 1,2\rangle = - 2,1\rangle$	$ 1,2\rangle = + 2,1\rangle$
Kreační a anihilační operátory	$[a_k^+, a_l]_+ = \delta_{kl}$	$[a_k^+, a_l]_- = \delta_{kl}$
Statistika	$\bar{N}_i = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_i - \mu)] + 1}$	$\bar{N}_i = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon_i - \mu)] - 1}$

3.8.2. Soubor fotonů (Planckův vyzařovací zákon)

Fotony jsou částice elektromagnetické interakce šířící se rychlostí světla. Jejich základní charakteristiky (spin, chemický potenciál, klidová hmotnost, elektrický náboj) jsou

$$s = 1; \quad \mu = 0; \quad m_0 = 0; \quad Q_e = 0. \quad (3.109)$$

Mezi částicovými a vlnovými vlastnostmi platí převod daný de Broglieho relacemi (2.2)

$$\varepsilon = \hbar\omega, \quad \mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \quad (3.110)$$

Ze vztahu pro fázovou rychlost určíme snadno vztah mezi energií a hybností pro částice s nulovou klidovou hmotností (jen ty se šíří rychlostí světla):

$$c = \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar\omega}{\hbar k} = \frac{\varepsilon}{p} \quad \Rightarrow \quad \varepsilon = pc. \quad (3.111)$$

Tento vztah nahrazuje pro částice s nulovou klidovou hmotností vztah $\varepsilon = p^2/2m$. Představme si soubor fotonů uzavřený v nějaké oblasti o objemu V při teplotě T . Na fotony budeme v prvním přiblížení nahlížet jako na spojitý systém (WKB aproximace) a určíme element váhového prostoru systému skládajícího se z jednoho fotonu. Degenerační faktor $g = 2$, protože elektromagnetické záření je příčné a existují dva nezávislé příčné mody (polarizace) záření. U elementu váhového faktoru provedeme automaticky všechny triviálně proveditelné integrace, element hybnostního prostoru převedeme do sférických souřadnic a hybnost převedeme podle vztahu (3.111) na energii:

$$d\Gamma_\varepsilon = g \frac{d\phi}{(2\pi\hbar)^3} = 2 \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3} \rightarrow \frac{2V}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi p^2 dp = \frac{V \varepsilon^2}{\pi^2 \hbar^3 c^3} d\varepsilon.$$

Získali jsem tak vztah pro hustotu energetických stavů, která kvadraticky roste s energií stavu:

$$d\Gamma_\varepsilon = \gamma(\varepsilon) d\varepsilon; \quad \gamma(\varepsilon) = \frac{V \varepsilon^2}{\pi^2 \hbar^3 c^3}. \quad (3.112)$$

Napišme přehledně další základní statistické a termodynamické veličiny pro jeden stav:

$$\Xi_\varepsilon = \sum_{N_\varepsilon=0}^{\infty} e^{-\beta N_\varepsilon \varepsilon} = \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon}}, \quad (3.113)$$

$$\Omega_\varepsilon = -kT \ln \Xi_\varepsilon = kT \ln [1 - e^{-\beta \varepsilon}], \quad (3.114)$$

$$\bar{N}_\varepsilon = - \lim_{\mu \rightarrow 0} \frac{\partial \Omega_\varepsilon}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon} - 1}. \quad (3.115)$$

Všechny tyto vztahy již byly odvozeny dříve, viz např. (3.104), stačilo jen položit $\mu=0$. Nyní přistoupíme k výpočtu celkových termodynamických veličin:

$$\Omega = \int_0^{\infty} \Omega_{\varepsilon} d\Gamma_{\varepsilon} = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} kT \int_0^{\infty} \varepsilon^2 \ln[1 - e^{-\beta\varepsilon}] d\varepsilon.$$

Vzniklý integrál budeme řešit per partes

$$\Omega = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} kT \left\{ \left[\frac{\varepsilon^3}{3} \ln(1 - e^{-\beta\varepsilon}) \right]_0^{\infty} - \frac{\beta}{3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^3}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon \right\}.$$

První člen ve složené závorce je nulový, druhý je snadno řešitelný (V.9), ale pro tuto chvíli ho ponecháme v nevyřešeném tvaru (podobný integrál pro fermiony nebude řešitelný a chci, abyste viděli, že i bez řešení integrálu získáme jednoduché vztahy):

$$\Omega = -\frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^3}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon \quad (3.116)$$

Nyní určíme střední počet fotonů, tlak, vnitřní energii a hustotu vnitřní energie:

$$\bar{N} = \int \bar{N}_{\varepsilon} d\Gamma_{\varepsilon} = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^2}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon, \quad (3.117)$$

$$p = -\frac{\partial \Omega}{\partial V} = \frac{1}{3} \frac{1}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^3}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon, \quad (3.118)$$

$$U = \int_0^{\infty} \varepsilon \bar{N}_{\varepsilon} d\Gamma_{\varepsilon} = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^3}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon, \quad (3.119)$$

$$u \equiv \frac{U}{V} = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^3}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon. \quad (3.120)$$

Všimněte si, že i bez provedení integrace zjistíme porovnáním rovnic (3.118) a (3.120) vztah mezi tlakem záření a hustotou energie

$$\text{!} \quad p = \frac{1}{3} u. \quad (3.121)$$

Ze vztahu 3.116 nalezneme snadno diferenciál hustoty energie

$$du = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \frac{\varepsilon^3}{e^{\beta\varepsilon} - 1} d\varepsilon. \quad (3.122)$$

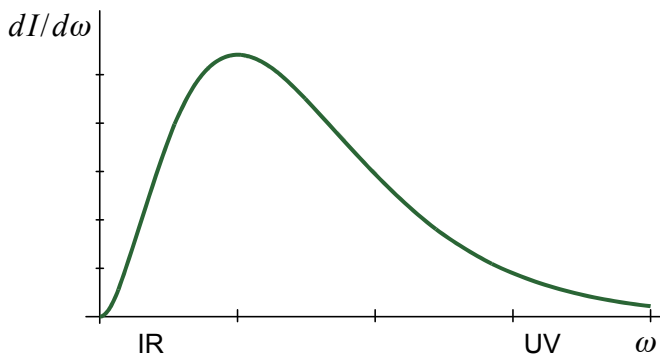
Tok energie neboli intenzitu záření ($I \equiv uc$) můžeme nyní snadno napsat jako funkci energie stavu ε , úhlové frekvence ($\varepsilon = \hbar\omega$) nebo vlnové délky ($\omega = 2\pi c/\lambda$):

$$dI(\varepsilon) = \frac{1}{\pi^2 \hbar^3 c^2} \frac{\varepsilon^3}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1} d\varepsilon; \quad (3.123)$$

$$dI(\omega) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^2} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} d\omega; \quad (3.124)$$

$$dI(\lambda) = -16\pi^2 \hbar c^2 \frac{\lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{2\pi\hbar c}{\lambda kT}\right) - 1} d\lambda. \quad (3.125)$$

Jde o slavný Planckův vyzařovací zákon odvozený v roce 1901. Asi nejčastěji se používá intenzita záření připadající na frekvenční interval $dI/d\omega$. Průběh vidíme na přiloženém obrázku



Pro nízké frekvence je $dI/d\omega \sim \omega^2$ (ve jmenovateli $\exp[x] - 1 \approx x$). Pro vysoké frekvence dominuje exponenciála a platí $dI/d\omega \sim \exp[-\hbar\omega/kT]$. Vztah pro nízké frekvence se nazývá Rayleigh-Jeansův zákon. Byl znám před objevem Planckova zákona. Vztah diverguje pro vysoké frekvence (tzv. UV katastrofa)

Příklad 11: Nalezněte vlnovou délku maxima vyzařování.

Řešení: Toto maximum je závislé na teplotě a určíme ho derivováním vztahu (3.124):

$$\frac{d}{d\omega} \left(\frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\hbar\omega}{kT} \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) = 3 \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right].$$

Výsledná rovnice je transcendentní rovnice typu

$$x e^x = 3(e^x - 1),$$

kteřou lze snadno řešit numericky nebo graficky, vyjde $x_0 = 2,822$ a proto

$$\frac{\hbar\omega_{\max}}{kT} = 2,822.$$

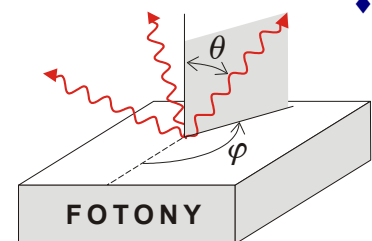
Převedením na vlnovou délku získáme Wienův posunovací zákon:

!
$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T}; \quad b = 0,00289 \text{ K m}. \quad (3.126)$$

Čím teplejší těleso, tím na kratších vlnových délkách vyzařuje. Reliktní záření ($T \sim 3 \text{ K}$) má maximum pro vlnové délky přibližně 1 mm, člověk ($T \sim 300 \text{ K}$) pro vlnové délky asi 10 μm , chladné hvězdy ($T \sim 3000 \text{ K}$) vyzařují v IR oboru na délce asi 1000 nm, hvězdy jako Slunce ($T \sim 6000 \text{ K}$) ve viditelném spektru na vlnové délce 500 nm a velmi horké hvězdy ($T \sim 30\,000 \text{ K}$) vyzařují v UV na vlnové délce 100 nm. ♦

Příklad 12: Nalezněte celkovou vyzářenou energii za jednotku času z jednotkové plochy tělesa.

Řešení: Intenzita vyzářená v daném směru (φ, θ) na frekvenční interval $d\omega$ a prostorový úhel $d\omega$ je podle (3.124) rovna (celý prostorový úhel je 4π)



$$I = \left\langle \int_0^\infty dI(\omega) \cos\theta d\omega \right\rangle_o = \frac{1}{4\pi} \int \left[\int_0^\infty \frac{\hbar}{\pi^2 c^2} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \cos\theta d\omega \right] d\omega;$$

Vztah budeme integrovat přes celé frekvenční spektrum a přes vnější prostorovou polokouli:

$$I = \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty \left(\int_0^{\pi/2} \left(\int_0^{2\pi} \frac{\hbar}{\pi^2 c^2} \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} \cos\theta \sin\theta d\varphi \right) d\theta \right) d\omega.$$

Integrace přes úhly je triviální a dává

$$I = \frac{\hbar}{4\pi^2 c^2} \int_0^\infty \frac{\omega^3}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1} d\omega.$$

Jako poslední krok provedeme substituci $x = \hbar\omega/kT$:

$$I = \frac{k^4}{4\hbar^3 \pi^2 c^2} T^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx \stackrel{(V9)}{=} \frac{k^4}{4\hbar^3 \pi^2 c^2} T^4 \cdot \frac{\pi^4}{15} = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2} T^4.$$

Výsledkem je známý Stefanův-Boltzmannův zákon

$$! \quad I = \sigma T^4; \quad \sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5,8 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}. \quad (3.127) \blacklozenge$$

Příklad 13: Nalezněte závislost hustoty energie záření na rozměrech Vesmíru při jeho expanzi.

Řešení: Celý Vesmír nemá žádné okolí se kterým by si vyměňoval tepelnou energii a proto je dokonale tepelně izolovaný, $dQ = 0$. Jako celek Vesmír nevyměňuje částice s okolím, a proto z první věty termodynamické zůstane jen

$$\begin{aligned} dU &= -p dV, \\ d(uV) &= -\frac{1}{3} u dV, \\ d(uV) + \frac{1}{3} u dV &= 0, \\ d(uR^3) + \frac{1}{3} u dR^3 &= 0, \\ R^3 du + 3R^2 u dR + u R^2 dR &= 0, \\ \frac{du}{u} + 4 \frac{dR}{R} &= 0, \\ \ln uR^4 = K &\Rightarrow u \sim \frac{1}{R^4}. \end{aligned}$$

Hustota energie záření klesá rychleji než hustota energie hmoty. To je dáno tím, že s rostoucím objemem klesá hustota jako $1/R^3$, ale navíc se při expanzi prodlužuje vlnová délka fotonů, která expanzi Vesmíru „sleduje“. Tím se dále snižuje energie fotonů a výsledný pokles je roven $1/R^4$. \blacklozenge

Poznámky

- Při odvození Planckova zákona jsme váhový faktor odvodili spojitě. Fotony jsme si ale mohli představit jako stojaté vlny v krabici ve tvaru kvádrů, které mají vlnové vektory ve směru souřadnicových os a uzly na hranicích kvádrů. Výsledek by byl stejný jako při našem odvození.
- Známé problémy s vyzařováním absolutně černého tělesa z konce 19. století byly dány využitím klasických vztahů pro energii a počet částic

$$dU = \varepsilon \cdot N_\varepsilon \cdot \gamma(\varepsilon) \cdot d\varepsilon = kT \cdot 1 \cdot K \varepsilon^2 \cdot d\varepsilon \sim \varepsilon^2 \cdot d\varepsilon.$$

Tyto úvahy vedly na chybný Rayleigh-Jeansův vztah, který nebyl v souhlasu s experimentem a dával jen nízkofrekvenční část Planckovy křivky.

3.8.3. Soubor fermionů (bílý trpaslík, neutronová hvězda)

V závěrečných fázích vývoje hvězd může snahu gravitace zhroutit hvězdu do černé díry zastavit tlak degenerovaného elektronového planu (bílý trpaslík) nebo degenerovaného neutronového plynu (neutronová hvězda). Proto se budeme zabývat souborem fermionů nenulové hmotnosti. Výpočet bude podobný jako v předchozí kapitole, jen vztahy pro energii a pro hustotu energetických stavů se budou lišit. Základní charakteristiky obou částic jsou

$$s = 1/2; \quad \mu \neq 0; \quad m_0 \neq 0. \quad (3.128)$$

Nenulovost chemického potenciálu znamená provést dopočet podle vztahu (3.96), nenulovost klidové hmotnosti znamená jiný vztah mezi hybností a energií stavu než v minulé kapitole:

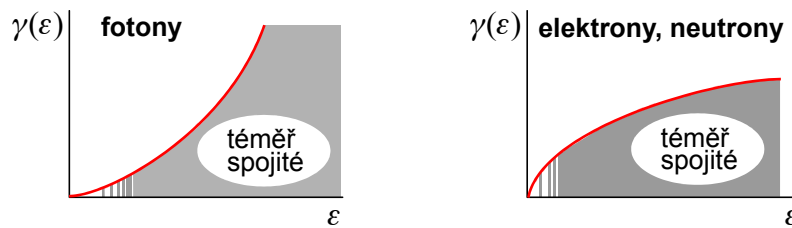
$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}; \quad p = \sqrt{2m\varepsilon}; \quad dp = \frac{1}{2}\sqrt{2m} \varepsilon^{-1/2} d\varepsilon. \quad (3.129)$$

Určeme nyní element váhového faktoru

$$d\Gamma_\varepsilon = g \frac{d^3x d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \rightarrow \frac{4\pi gV}{(2\pi\hbar)^3} p^2 dp = \frac{4\pi gV}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 2m\varepsilon \cdot \frac{1}{2}\sqrt{2m} \varepsilon^{-1/2} d\varepsilon;$$

$$d\Gamma_\varepsilon = \gamma(\varepsilon) d\varepsilon; \quad \gamma(\varepsilon) = \alpha V \varepsilon^{1/2}; \quad \alpha \equiv \frac{g m^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2 \hbar^3}}. \quad (3.130)$$

Na rozdíl od souboru fotonů neroste s energií počet kvantových stavů tak drastickým způsobem, přesto má rostoucí tendenci a pro vyšší energie lze hustotu energetických stavů považovat za téměř spojitou.



Určeme statistické a termodynamické veličiny odpovídající jednomu energetickému stavu:

$$\Xi_\varepsilon = \sum_{N_\varepsilon=0}^1 e^{-\beta N_\varepsilon(\varepsilon-\mu)} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}; \quad (3.131)$$

$$\Omega_\varepsilon = -kT \ln \Xi_\varepsilon = -kT \ln [1 + e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}]; \quad (3.132)$$

$$\bar{N}_\varepsilon = -\frac{\partial \Omega_\varepsilon}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}; \quad (3.133)$$

$$U_\varepsilon = \varepsilon \bar{N}_\varepsilon = \frac{\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1}. \quad (3.134)$$

Nyní nalezneme integrální veličiny, podobně jako v minulé kapitole je třeba grandkanonický potenciál integrovat per partes. Výpočty jsou jinak zcela přímočaré:

$$\Omega = \int \Omega_\varepsilon d\Gamma_\varepsilon = \dots = -\frac{2}{3} \alpha V \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon; \quad (3.135)$$

$$p = -\frac{\partial \Omega}{\partial V} = \frac{2}{3} \alpha \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon; \quad (3.136)$$

$$\bar{N} = \int \bar{N}_\varepsilon d\Gamma_\varepsilon = \alpha V \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon; \quad (3.137)$$

$$U = \int U_\varepsilon d\Gamma_\varepsilon = \alpha V \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon. \quad (3.138)$$

Integrály v jednotlivých vztazích je nutné nalézt numericky, ale i bez jejich výpočtu je patrný vztah mezi tlakem a hustotou vnitřní energie pro fermiony o nenulové hmotnosti:

!

$$p = \frac{2}{3} u. \quad (3.139)$$

Hvězdy ve fázích bílého trpaslíka nebo neutronové hvězdy jsou v závěrečných fázích svého vývoje. V centru neprobíhá termojaderná fúze, a i když teplota nitra je z „lidského“ hlediska značná, z hlediska aktivního života hvězdy je zanedbatelná a pro hvězdu v podstatě znamená nulovou teplotu. V limitě nízkých teplot ($\beta \rightarrow \infty$) lze integrály snadno vypočítat, protože

$$\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \rightarrow \begin{cases} 1 & \text{pro } \varepsilon \leq \mu_0 \\ 0 & \text{pro } \varepsilon > \mu_0 \end{cases}$$

a integrace se tak stává triviální záležitostí:

$$\Omega = -\frac{4}{15} \alpha V \mu_0^{5/2}; \quad p = \frac{4}{15} \alpha \mu_0^{5/2}; \quad \bar{N} = \frac{2}{3} \alpha V \mu_0^{3/2}; \quad U = \frac{2}{5} \alpha V \mu_0^{5/2}.$$

Povšimněme si intenzivních veličin (tlak p , koncentrace částic \bar{N}/V , hustota energie U/V):

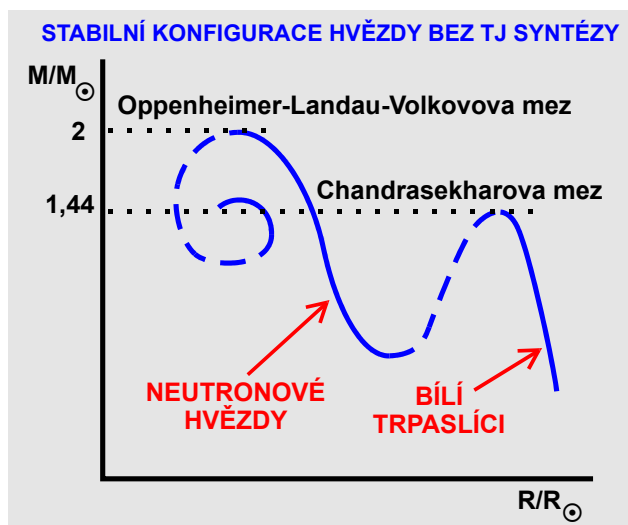
$$p = \frac{4}{15} \alpha \mu_0^{5/2}; \quad n = \frac{2}{3} \alpha \mu_0^{3/2}; \quad u = \frac{2}{5} \alpha \mu_0^{5/2}. \quad (3.140)$$

Chemický potenciál je parametrem rovnic a lze ho vyloučit z rovnice pro koncentraci částic:

!

$$\mu_0 = \text{const } n^{2/3} \quad \Rightarrow \quad p = \text{const } n^{5/3}; \quad u = \frac{3}{2} p.$$

Fermionový plyn vykazuje polytropní chování s koeficientem 5/3. I při nulové teplotě existuje obrovský nenulový tlak způsobený kvantovými procesy („nesnášenlivostí“ fermionů). Plyn se střední tepelnou energií menší než Fermiho mez ($kT < \mu_0$) nazýváme degenerovaný. V případě relativistického výpočtu vyjde polytropní koeficient 4/3, což je právě na hranici stability a nestability polytropní hvězdy.



3.9. FLUKTUACE A ENTROPIE

3.9.1. Fluktuační

V minulých kapitolách jsme zavedli střední hodnotu dynamické proměnné A středovanou přes soubor

$$\langle A \rangle \equiv \sum_n A_n w_n.$$

Definujeme nyní odchylku veličiny A od střední hodnoty

$$\Delta A \equiv A - \langle A \rangle \quad (3.141)$$

Střední hodnota odchylek je samozřejmě nulová (je zhruba stejně kladných i záporných odchylek od střední hodnoty):

$$\langle \Delta A \rangle = 0 \quad (3.142)$$

Chceme-li přesto znát průměrnou velikost odchylek, musíme průměrovat buď absolutní hodnoty odchylek nebo kvadráty odchylek (průměr z kvadrátů je třeba samozřejmě nakonec odmocnit):

$$\Delta A_{abs} \equiv \langle |\Delta A| \rangle; \quad \Delta A_{kv} \equiv \sqrt{\langle (\Delta A)^2 \rangle}. \quad (3.143)$$

Druhá z veličin se nazývá *střední kvadratická fluktuace* veličiny A . Velký význam má ve statistice i sama neodmocněná veličina (průměr z kvadrátů odchylek, *rozptyl*, *variance* nebo *druhý centrální moment* veličiny A):

$$\text{var } A \equiv \overline{(\Delta A)^2} = \overline{(A - \bar{A})^2} = \overline{A^2 - 2A\bar{A} + \bar{A}^2} = \bar{A}^2 - 2\bar{A}^2 + \bar{A}^2 = \bar{A}^2 - \bar{A}^2.$$

Pro jednoduchost zápisu jsme pro střední veličiny použili pruh nad proměnnou. Výsledek je samozřejmě možné zapsat standardním způsobem:

$$\text{var } A \equiv \langle (\Delta A)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2. \quad (3.144)$$

Fluktuační různých fyzikálních veličin úzce souvisí s důležitými charakteristikami systému. Například fluktuační velikosti rychlosti v souvisí s teplotou, fluktuační energie E souvisí s měrným teplem, fluktuační počtu částic N s kompresibilitou systému a fluktuační magnetizace M (hustoty dipólového momentu) se susceptibilitou. Tyto charakteristiky systému lze relativně snadno experimentálně měřit. Při počítačových simulacích je naopak snadné sledovat fluktuační simulovaných veličin a z nich usuzovat na měrná tepla, kompresibilitu a susceptibilitu systému. Uvedme nyní vztahy pro fluktuační některých veličin:

$$\begin{aligned} \text{var } v &= \frac{kT}{m} (3 - 8/\pi); & \text{var } v^2 &= 6 \left(\frac{kT}{m} \right)^2; \\ \text{var } E &= kT^2 C_V; & \text{var } S &= k C_p; \\ \text{var } N &= kT \frac{\bar{N}^2}{V^2} K; & \text{var } M &= \frac{1}{\mu_0} \frac{kT}{V} \chi. \end{aligned} \quad (3.145)$$

V uvedených vztazích je C tepelná kapacita, K komprese a χ susceptibilita:

$$C \equiv \frac{\partial U}{\partial T}; \quad K \equiv - \frac{\partial V}{\partial p}; \quad \chi \equiv \frac{\partial M}{\partial H}. \quad (3.146)$$

Odpovídající intenzivní veličiny jsou měrné teplo (měrná tepelná kapacita) a kompresibilita:

$$c \equiv \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial T}; \quad \mathcal{K} \equiv -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}. \quad (3.147)$$

V této kapitole se budeme zabývat fluktuací rychlosti a energie. V kapitole 3.10.2 dokážeme vztah pro fluktuaci magnetizace. Důkazy ostatních vztahů přesahují rámec tohoto sylabu. Čtenář je nalezne v každé učebnici statistické fyziky (např. J. Kvasnica: *Statistická fyzika*, ACADEMIA 1983).

Fluktuace rychlosti

Odvoďme první ze vztahů pro fluktuace velikosti rychlosti. Využijeme při tom hodnotu střední kvadratické rychlosti a střední rychlosti ze vztahu (3.66):

$$\text{var } v = \langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2 = v_{kv}^2 - v_s^2 = \frac{3kT}{m} - \frac{8kT}{\pi m} = \frac{kT}{m} (3 - 8/\pi).$$

Přímým výpočtem z Maxwellova rozdělení můžeme odvodit vztah pro fluktuace kvadrátu rychlosti:

$$\text{var } v^2 = \langle v^4 \rangle - \langle v^2 \rangle^2 = \dots = 6(kT/m)^2.$$

Fluktuace energie

Spočtěme z definice tepelnou kapacitu při stálém objemu

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_n E_n w_n \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_n E_n(V) \exp \left[\frac{F(T,V) - E_n(V)}{kT} \right] \right) \Rightarrow \\ C_V &= \sum_n E_n \left(\frac{\frac{\partial F}{\partial T} kT - (F - E_n)k}{(kT)^2} \right) \exp \left[\frac{F - E_n}{kT} \right] \Rightarrow \\ C_V &= \sum_n E_n \left(\frac{-SkT - (F - E_n)k}{(kT)^2} \right) w_n. \end{aligned}$$

Získaný výraz rozdělíme na jednotlivé členy a ze součtu vytkneme veličiny, přes které se nesčítá:

$$C_V = -\frac{S}{kT} \sum_n E_n w_n - \frac{F}{kT^2} \sum_n E_n w_n + \frac{1}{kT^2} \sum_n E_n^2 w_n.$$

Nyní jsou již úpravy jednoduché:

$$\begin{aligned} C_V &= -\frac{S}{kT} U - \frac{F}{kT^2} U + \frac{1}{kT^2} \langle E^2 \rangle \Rightarrow \\ C_V &= \frac{-(F + TS)U + \langle E^2 \rangle}{kT^2} = \frac{-UU + \langle E^2 \rangle}{kT^2} = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{kT^2}. \end{aligned}$$

Rozptyl energie proto je

$$\text{var } E = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = kT^2 C_V.$$

Tím jsme dokázali třetí z fluktučních vztahů. Tepelná kapacita je dána fluktuacemi energie systému!! Kdyby energie nefluktovala, systém by měl nulovou tepelnou kapacitu.

Relativní fluktuace energie (disperze)

Předpokládejme ideální plyn, pro který je $U = fNkT/2$ a $C_V = fNk/2$. Určeme relativní fluktuaci energie (disperzi) definovanou vztahem

$$(\delta_E)^2 \equiv \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{\langle E \rangle^2} = \frac{kT^2 C_V}{U^2} = \frac{2}{fN} \sim \frac{1}{N} \Rightarrow$$

$$\delta_E \sim \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

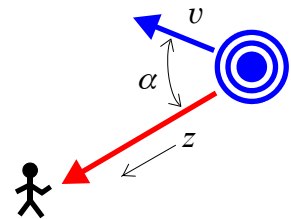
Disperze je bezrozměrná veličina charakterizující fluktuační energii systému. Čím větší počet částic systém obsahuje, tím menší fluktuační vykazují. Systémy s velkým počtem částic mají minimální relativní fluktuační celkové energie. Systémy s malým počtem částic mají velké relativní fluktuační energie.

Fluktuační fyzikálních veličin mají ve fyzice mimořádný význam. Sama příroda na nejelementárnější úrovni nutí veličiny fluktuační. Malá fluktuační libovolné zobecněné souřadnice vede podle Heisenbergových relací neurčitosti na velkou fluktuační odpovídající zobecněné hybnosti a naopak. I sama kvantová pole lze chápat jako zobecněné souřadnice a přísluší jim zobecněné hybnosti. Ani u polí nelze fluktuační potlačit a jsou jim vlastní. Zodpovídají za tvorbu virtuálních párů ve vakuu i za samotnou složitou strukturu časoprostoru v malých měřítcích. Fluktuační mají význam také v teorii chyb, právě fluktuační způsobují předpověditelné chyby měření. Další význam fluktuační je v numerických simulacích. Sledováním fluktuační lze zjišťovat měrné teplo, susceptibilitu či kompresibilitu systému. Přestože jsme fluktuačním věnovali relativně malou část tohoto sylabu, mají pro statistickou fyziku mimořádný význam.

Příklad 14: Nalezněte profil spektrální čáry způsobený chaotickým pohybem atomů zdroje.

Řešení: Pohybuje-li se zdroj záření vzhledem k pozorovateli, mění se přijímaná frekvence podle Dopplerova jevu

$$\omega = \omega_0 \left(1 + \frac{v}{c} \cos \alpha \right) = \omega_0 \left(1 + \frac{v_z}{c} \right)$$



Je-li zdrojem záření například nějaký zahřátý plyn či obálka hvězdy, jednotlivé atomy se pohybují různými rychlostmi ve shodě s Maxwell-Boltzmannovým rozdělením. Pozorovatel vidí jednotlivé emisní akty frekvenčně posunuté a celkovým výsledkem je Dopplerovo rozšíření spektrální čáry. Ze vztahu pro Dopplerův jev určíme fluktuační frekvence záření:

$$! \quad \omega - \omega_0 = \omega_0 \frac{v_z}{c} \Rightarrow \Delta\omega^2 = \omega_0^2 \frac{v_z^2}{c^2} \Rightarrow \overline{\Delta\omega^2} = \omega_0^2 \frac{\overline{v_z^2}}{c^2} = \omega_0^2 \frac{kT}{mc^2}.$$

Nalezli jsme tak kvadratickou fluktuační frekvence. Je úměrná kvadrátu základní frekvence a podílu tepelné energie a klidové energie jedné zářivé částice. Čím chladnější plyn září, tím užší je spektrální čára. Nalezněme nyní přesný profil čáry. Napíšeme profil intenzity pomocí rozdělení rychlostí zdrojů záření:

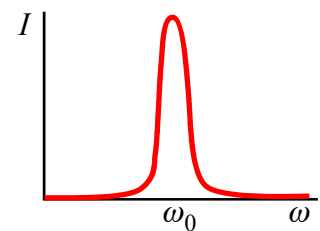
$$dI(v_z) = I_0 \exp\left[-m v_z^2 / 2kT\right] dv_z.$$

Rychlost v_z převedeme na frekvenci pomocí Dopplerova vztahu

$$\omega = \omega_0 (1 + v_z / c) \Rightarrow v_z = c(\omega - \omega_0) / \omega_0$$

a dosadíme do vztahu pro intenzitu:

$$! \quad dI(\omega) = I_0 \exp\left[-\frac{mc^2}{2kT} \left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}\right)^2\right] d\omega.$$



Spektrální čára získává vlivem Dopplerova jevu profil Gaussova balíku. ♦

3.9.2. Entropie

Entropie je veličina, kterou jsme zavedli v termodynamice rovnovážných procesů jako diferenciál tepla vynásobený integračním faktorem. Entropie je úplnou diferenciální formou. Statistická fyzika nám poskytla další možnou (statistickou) definici entropie jako střední hodnotu logaritmu pravděpodobnosti (až na nepodstatnou konstantu):

$$dS = \frac{dQ}{T}; \quad dS = -k \sum_n w_n \ln w_n.$$

Tím entropie souvisí s pravděpodobností realizace daného stavu systému. Pro entropii platí velmi zajímavé tvrzení:

! Entropie rovnovážného stavu je extrémální \Leftrightarrow systém podléhá kanonickému, respektive grandkanonickému rozdělení.

Tedy platí-li kanonické (grandkanonické) rozdělení, potom entropie dosahuje při rovnováze extrému (maxima). Nerovnovážné děje v uzavřeném izolovaném systému směřují k tomuto maximu a zvyšují neuspořádanost systému. A naopak, přijmeme-li extrémalnost entropie v rovnovážném stavu jako výchozí princip, musí platit kanonické (grandkanonické) rozdělení. Dokažme tuto implikaci pro grandkanonické rozdělení:

$$\begin{aligned} \delta S &= 0, \\ \sum_n w_n &= 1, \\ \sum_n E_n w_n &= U, \\ \sum_n N w_n &= \bar{N}. \end{aligned}$$

Jde o hledání extrému za tří vazebních podmínek. Extrémy s vazebními podmínkami se hledají metodou Lagrangeových multiplikátorů. Zavedeme funkci:

$$\phi(w_l, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = -k \sum_n w_n \ln w_n + \lambda_1 \left(\sum_n w_n - 1 \right) + \lambda_2 \left(\sum_n E_n w_n - U \right) + \lambda_3 \left(\sum_n N w_n - \bar{N} \right).$$

Jde o entropii, k níž jsou přidány vazby (nulové výrazy) s multiplikátory λ . Nyní budeme zkoumat podmínku extrémalnosti nově zavedené funkce tří proměnných.

$$\frac{\partial \phi}{\partial w_l} = 0 \quad \Rightarrow \quad -k \ln w_l - k + \lambda_1 w_l + \lambda_2 E_l + \lambda_3 N \quad \Rightarrow \quad w_l = e^{c_1 + c_2 E_l + c_3 N}.$$

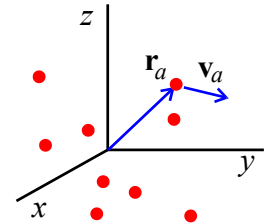
Grandkanonické rozdělení je tak přirozeným způsobem provázáno s extrémalností entropie. V případě kanonického rozdělení je počet částic konstantní a extrémalnost entropie zkoumáme jen za přítomnosti dvou vazeb. Výsledkem stejné úvahy je kanonické rozdělení.

3.10. ELEKTRICKY A MAGNETICKY AKTIVNÍ SYSTÉMY

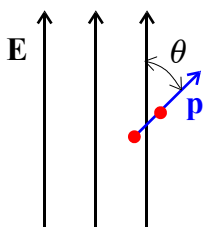
3.10.1. Základní pojmy

Soustava nabitých částic

Představme si systém složený z N nabitých částic, které jsou schopné reagovat na vnější elektrická a magnetická pole, vytvářet vlastní pole a vzájemně interagovat prostřednictvím těchto polí. Budeme-li chtít úlohu řešit komplexně, musíme počítat *pole* z Maxwellových rovnic doplněných o materiálové vztahy (vztahy popisující jak systém reaguje na přítomnost polí jako celek) a dále počítat *pohyby částic* z Lorentzovy pohybové rovnice. Označme polohu a -té částice \mathbf{r}_a a rychlost a -té částice \mathbf{v}_a . Soustava částic vykazuje jako celek dipólový elektrický a magnetický moment. Zopakujme v této kapitole některé pojmy z elektřiny a magnetismu, které budeme ke statistickému popisu potřebovat.



Elektrický dipól



Dipólový moment \mathbf{p} soustavy částic je definován vztahem

$$\mathbf{p} = \sum_a \mathbf{p}_a = \sum_a Q_a \mathbf{r}_a . \quad (3.148)$$

Elementární dipól: Pro dvojici částic s opačným nábojem a vzájemnou polohou \mathbf{d} dá tato definice výraz

$$\mathbf{p} = +Q\mathbf{r}_+ - Q\mathbf{r}_- = Q(\mathbf{r}_+ - \mathbf{r}_-) = Q\mathbf{d} .$$

Interakce dipólu s vnějším elektrickým polem je dána prostřednictvím energetického předpisu

$$W_{\text{int}} = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} . \quad (3.149)$$

Polarizace \mathbf{P} systému je definována jako hustota elektrického dipólového momentu:

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum_a Q_a \mathbf{r}_a . \quad (3.150)$$

Materiálový vztah mezi indukcí a intenzitou elektrického pole lze zapsat s pomocí polarizace (právě polarizace popisuje reakci systému na elektrické pole) takto:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}(\mathbf{E}) . \quad (3.151)$$

Elektrická susceptibilita: Pro slabá pole lze odezvu systému považovat za lineární a provést Taylorův rozvoj vektoru polarizace do prvního řádu (používáme sumační konvenci):

$$D_k = \varepsilon_0 E_k + \frac{\partial P_k}{\partial E_l} E_l = \varepsilon_0 E_k + \varepsilon_0 \kappa_{kl} E_l = \varepsilon_0 (\delta_{kl} + \kappa_{kl}) E_l .$$

Příslušná matice koeficientů se nazývá tenzor elektrické susceptibility

$$\kappa_{kl} \equiv \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial P_k}{\partial E_l} . \quad (3.152)$$

Při lineární odezvě lze proto psát vztah mezi indukcí a intenzitou v maticovém tvaru

$$D_k = \varepsilon_{kl} E_l ; \quad \varepsilon_{kl} \equiv \varepsilon_0 (\delta_{kl} + \kappa_{kl}) . \quad (3.153)$$

Matice ε_{kl} se nazývá tenzor permitivity. Pole \mathbf{D} a \mathbf{E} nemusí mířit ve stejném směru.

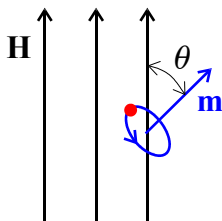
Hustota vnitřní energie:

Z celkové hustoty energie elektrického pole $du_E = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D} = \mathbf{E} \cdot d(\varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P})$ odpovídá vnitřní energii druhý člen, který souvisí s reakcí systému na pole, tedy s polarizací:

$$du = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} \quad (3.154)$$

Stejně jako u elektrického dipólu budeme postupovat s přehledem základních vztahů pro interakci magnetického pole se systémem (magnetického dipólu).

Magnetický dipól



Dipólový moment soustavy částic je definován vztahem

$$\mathbf{m} = \sum_a \mathbf{m}_a = \frac{1}{2} \sum_a Q_a \mathbf{r}_a \times \mathbf{v}_a . \quad (3.155)$$

Elementární dipól: Pro jednu po kružnici rotující nabitou částici je velikost magnetického dipólového momentu (T označuje periodu oběhu, I proud způsobený oběhem náboje)

$$|\mathbf{m}| = \frac{Qrv}{2} = \frac{ITrv}{2} = \frac{I \frac{2\pi r}{v} rv}{2} = I \pi r^2 = IS .$$

Magnetický dipólový moment systému stejných částic souvisí s celkovým momentem hybnosti \mathbf{L} (hmotnost částice je označena m_0 , aby se nepletla s velikostí momentu):

$$\mathbf{m} = \frac{Q}{2} \sum_a \mathbf{r}_a \times \mathbf{v}_a = \frac{Q}{2m_0} \sum_a m_0 \mathbf{r}_a \times \mathbf{v}_a = \frac{Q}{2m_0} \mathbf{L} . \quad (3.156)$$

Interakce dipólu s vnějším magnetickým polem je dána prostřednictvím energetického předpisu

$$W_{\text{int}} = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} = -\mu_0 \mathbf{m} \cdot \mathbf{H} . \quad (3.157)$$

Magnetizace \mathbf{M} systému je definována jako hustota magnetického dipólového momentu:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_a \frac{1}{2} Q_a \mathbf{r}_a \times \mathbf{v}_a . \quad (3.158)$$

Materiálový vztah mezi indukci a intenzitou magnetického pole lze zapsat s pomocí vektoru magnetizace (právě magnetizace popisuje reakci systému na magnetické pole) takto:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}(\mathbf{H})) . \quad (3.159)$$

Magnetická susceptibilita: Pro slabá pole lze odezvu systému považovat za lineární a provést Taylorův rozvoj vektoru magnetizace do prvního řádu (používáme sumační konvenci):

$$B_k = \mu_0 H_k + \mu_0 \frac{\partial M_k}{\partial H_l} H_l = \mu_0 H_k + \mu_0 \chi_{kl} H_l = \mu_0 (\delta_{kl} + \chi_{kl}) H_l .$$

Příslušná matice koeficientů se nazývá tenzor magnetické susceptibility

$$\chi_{kl} \equiv \frac{\partial M_k}{\partial H_l} . \quad (3.160)$$

Při lineární odezvě lze proto psát vztah mezi indukci a intenzitou v maticovém tvaru

$$B_k = \mu_{kl} H_l ; \quad \mu_{kl} \equiv \mu_0 (\delta_{kl} + \chi_{kl}) . \quad (3.161)$$

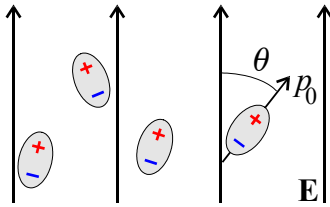
Matice μ_{kl} se nazývá tenzor permitivity. Pole \mathbf{B} a \mathbf{H} nemusí mířit ve stejném směru.

Hustota vnitřní energie:

Z celkové hustoty energie magnetického pole $du_M = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \cdot d(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ odpovídá vnitřní energii druhý člen, který souvisí s reakcí systému na pole, tedy s magnetizací:

$$du = \mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} . \quad (3.162)$$

Příklad 15: Nalezněte rozdělení souboru elektrických dipólů ve vnějším poli.



$$W_{\text{int}} = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = -p_0 E \cos \theta \quad \Rightarrow$$

$$dw(\varphi, \theta) = K \cdot \exp\left[\frac{p_0 E \cos \theta}{kT}\right] d\varphi d\theta \quad \Rightarrow$$

$$dw(\varphi, \theta) = K \cdot \exp\left[\frac{p_0 E \cos \theta}{kT}\right] \sin \theta d\varphi d\theta.$$

3.10.2. Magneticky aktivní materiály

První věta termodynamická a volná energie

Pro interakci elektrických a magnetických polí se systémem známe hustotu vnitřní energie. Proto budeme muset i první větu termodynamickou přepsat do hustot. Zaveďme

$$u = \frac{U}{V}; \quad a = \frac{A}{V}; \quad s = \frac{S}{V}; \quad f = \frac{F}{V}; \quad n = \frac{N}{V}.$$

Pozor na kolize tohoto zavedení. Písmena abecedy je žalostně málo a tak v místech, kde je význam veličiny zřejmý použijeme k označení i písmeno, které má již jiný význam (typické kolize: magnetický dipólový moment – hmotnost, elektrický dipólový moment – hybnost, hustota volné energie – počet stupňů volnosti, hustota hmoty – hustota pravděpodobnosti, atd.). Převěďme do hustot první větu termodynamickou pro konstantní počet částic (3.19).

$$du = Tds - \frac{1}{V} p dV + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} + \mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$$

V zákonu zachování energie se objevují další členy vyjadřující, že systém může konat práci elektricky a magneticky. Nezapomeňte, že poslední členy jsou skalárním součinem, tj. každý z nich je součtem tří členů. Nalezneme diferenciál objemu

$$\rho V = M \quad \Rightarrow \quad \rho dV + V d\rho = 0 \quad \Rightarrow \quad dV = -V \frac{d\rho}{\rho}.$$

Diferenciál objemu dosadíme do členu pro mechanickou práci a získáme výsledný vztah

$$! \quad du = Tds + \frac{p}{\rho} d\rho + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P} + \mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} \quad (3.163)$$

Proveďme zúplnění diferenciálů prvního, třetího a čtvrtého členu na pravé straně:

$$d(u - Ts - \mathbf{E} \cdot \mathbf{P} - \mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathbf{M}) = -s dT + \frac{p}{\rho} d\rho - \mathbf{P} \cdot d\mathbf{E} - \mu_0 \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}.$$

Získáváme tak vztah pro diferenciál volné energie se všemi přidruženými vztahy:

$$f = u - Ts - \mathbf{E} \cdot \mathbf{P} - \mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathbf{M};$$

$$df = -s dT + \frac{p}{\rho} d\rho - \mathbf{P} \cdot d\mathbf{E} - \mu_0 \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}; \quad (3.164)$$

$$f = f(T, \rho, \mathbf{E}, \mathbf{H}).$$

Derivace hustoty volné energie podle jejich proměnných dají jednotlivé koeficienty diferenciálu:

$$s = -\frac{\partial f}{\partial T}; \quad p = \rho \frac{\partial f}{\partial \rho}; \quad \mathbf{P} = -\frac{\partial f}{\partial \mathbf{E}}; \quad \mathbf{M} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{H}}. \quad (3.165)$$

Znalost hustoty volné energie umožňuje zjistit hustotu entropie, stavovou rovnici, vektor polarizace a vektor magnetizace, tedy reakce vyvolané v systému vnějšími poli. Poslední dvě relace jsou vektorové, ve složkách mají tvar

$$P_k = -\frac{\partial f}{\partial E_k}; \quad M_k = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial f}{\partial H_k}.$$

Pomocí vztahů (3.152) a (3.160) můžeme z hustoty volné energie určit i tenzory elektrické a magnetické susceptibility

$$\kappa_{kl} = -\frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial^2 f}{\partial E_k \partial E_l}; \quad \chi_{kl} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial^2 f}{\partial H_k \partial H_l} \quad (3.166)$$

a samozřejmě podle vztahů (3.153) a (3.161) i tenzory permitivity a permeability:

$$\varepsilon_{kl} \equiv \varepsilon_0 \delta_{kl} - \frac{\partial^2 f}{\partial E_k \partial E_l}; \quad \mu_{kl} \equiv \mu_0 \delta_{kl} - \frac{\partial^2 f}{\partial H_k \partial H_l}. \quad (3.167)$$

Znalost hustoty volné energie nám umožní výpočet základních charakteristik systému, a to jak termodynamických, tak elektrických a magnetických.

Střední kvadratická fluktuační magnetizace

Uvažujme jen magneticky aktivní materiál. Odvození provedeme diskrétně, magnetizace souvisí s momentem hybnosti částic a ten je kvantovaný. Jednotlivé možné stavy magnetizace budeme indexovat indexem α .

$$w_\alpha = \exp[\beta(F - W_{\text{int},\alpha})] = \exp[\beta(F + \mu_0 V \mathbf{M}_\alpha \cdot \mathbf{H})].$$

Nalezneme susceptibilitu, pro jednoduchost jen v jednorozměrném problému:

$$\chi = \frac{\partial \bar{M}}{\partial H} = \frac{\partial}{\partial H} \left(\sum_\alpha M_\alpha \exp[\beta f(T, H) V + \beta \mu_0 M_\alpha V H] \right) \Rightarrow$$

$$\chi = \sum_\alpha \left(M_\alpha \beta \left(\frac{\partial f}{\partial H} V + \mu_0 V M_\alpha \right) \exp[\dots] \right).$$

Podobně jako jsme postupovali u odvození fluktuační energie oddělíme jednotlivé členy a vytkneme ze součtu veličiny, přes které se nesčítá:

$$\chi = \sum_\alpha \left(M_\alpha \beta (-\mu_0 \bar{M} V + \mu_0 M_\alpha V) w_\alpha \right);$$

$$\chi = -\beta \mu_0 \bar{M} V \sum_\alpha M_\alpha w_\alpha + \beta \mu_0 V \sum_\alpha M_\alpha^2 w_\alpha;$$

$$\chi = -\beta \mu_0 V \bar{M}^2 + \beta \mu_0 V \overline{M^2};$$

$$\chi = \beta \mu_0 V \left(\overline{M^2} - \bar{M}^2 \right).$$

Získali jsme tak jednoduchý vztah pro fluktuační magnetizaci mezi susceptibilitou a fluktuační magnetizací:

$$\text{!} \quad \chi = \beta \mu_0 V \left(\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2 \right) = \beta \mu_0 V \text{var } M. \quad (3.168)$$

Dokázali jsme tak další z fluktuačních vztahů (3.145).

Zdroje magnetického momentu, Landéův faktor

Zdrojem magnetického momentu částice může být jak orbitální (**L**), tak spinový (**S**) moment hybnosti částice. Jak se vůbec v kvantové teorii sčítají dva momenty hybnosti? Uveďme jen přehled výsledků pro dva momenty označené **L** a **S** bez ohledu na to, co znamenají:

$$\begin{array}{lll}
\mathbf{L} & L = \sqrt{l(l+1)} \hbar & L_3 = m_L \hbar; \quad m_L = -l, -l+1, \dots, l-1, l \\
\mathbf{S} & S = \sqrt{s(s+1)} \hbar & S_3 = m_S \hbar; \quad m_S = -s, -s+1, \dots, s-1, s \\
\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} & J = \sqrt{j(j+1)} \hbar; & J_3 = m_J \hbar; \quad m_J = -j, -j+1, \dots, j-1, j
\end{array}$$

samo výsledné kvantové číslo j může nabývat hodnot $j = |l-s|, \dots, l+s$.

I neutrální částice (například neutron) může být zdrojem magnetického dipólového momentu, za který odpovídá nenulový spin. Magnetický dipólový moment (3.156) je modifikován takto:

$$\mathbf{m} = g \frac{Q}{2m_0} \mathbf{J}. \quad (3.169)$$

Veličina \mathbf{J} je celkový moment částice a faktor g je charakteristický pro konkrétní částici:

$$\begin{array}{ll}
g = -2, & \text{elektron;} \\
g = +5.68, & \text{proton;} \\
g = -3.86, & \text{neutron.}
\end{array}$$

Trochu složitější je situace v komplexním systému, jakým je celý atom. Zde dochází k LS vazbě – interakci kolektivních orbitálních a spinových stupňů volnosti celého systému. Výsledek je shodný se vztahem (3.169) jen faktor g je dán složitější formulí

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (3.170)$$

a nazývá se *Landéův faktor*. Naznačme zde odvození tohoto faktoru. V kvantově mechanickém Hamiltoniánu popisuje interakci atomu s vnějším polem člen

$$\hat{H}_{\text{int}} = \text{const} (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{H}.$$

Koeficient 2 u spinového momentu je dán anomálním magnetickým momentem elektronu. V časovém průměru přispívají k interakci z orbitální i spinové části jen složky rovnoběžné s celkovým momentem \mathbf{J} . Nalezneme proto projekci kombinace vektorů $\mathbf{L}+2\mathbf{S}$ do celkového momentu \mathbf{J} :

$$P_{\mathbf{J}}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = \frac{|\mathbf{J}\rangle \langle \mathbf{J} | \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \rangle}{\langle \mathbf{J} | \mathbf{J} \rangle} = \frac{\mathbf{J} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S})}{J^2} \mathbf{J}$$

Tuto projekci se pokusíme převést na kvadráty velikostí základních momentů J^2, L^2, S^2 :

$$P_{\mathbf{J}}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = \frac{\mathbf{J} \cdot (\mathbf{J} + \mathbf{S})}{J^2} \mathbf{J} = \frac{J^2 + \mathbf{J} \cdot \mathbf{S}}{J^2} \mathbf{J} = \frac{J^2 + (\mathbf{L} + \mathbf{S}) \cdot \mathbf{S}}{J^2} \mathbf{J} = \frac{J^2 + S^2 + \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}}{J^2} \mathbf{J}.$$

Člen $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ určíme z rovnosti $J^2 = (\mathbf{L} + \mathbf{S})^2 = L^2 + 2\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + S^2$. Výsledek je

$$P_{\mathbf{J}}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = \frac{J^2 + S^2 + (J^2 - L^2 - S^2)/2}{J^2} \mathbf{J} = \frac{3J^2 + S^2 - L^2}{2J^2} \mathbf{J} = \left(1 + \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2} \right) \mathbf{J}.$$

Využijeme-li nyní kvantování těchto veličin, máme výsledek

$$P_{\mathbf{J}}(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = \left(1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right) \mathbf{J}.$$

Faktor v závorce je právě Landéův faktor, který multiplikativně modifikuje celkový moment hybnosti \mathbf{J} v důsledku LS vazby.

Interakce magnetických momentů

Energie interakce magnetického momentu s vnějším polem je dána vztahem

$$W_{\text{int}} = - \mathbf{m} \cdot \mathbf{B} = - g \frac{Q}{2m_0} \mathbf{J} \cdot \mathbf{B} . \quad (3.171)$$

Moment \mathbf{J} bude mít snahu orientovat se buď ve směru vnějšího pole nebo proti směru pole podle znaménka faktoru g . Celý výraz se často píše v podobě

$$W_{\text{int}} = - g \frac{Q}{2m_0} J_z B = - g \frac{Q}{2m_0} m_J \hbar B = - m_J g \frac{Q\hbar}{2m_0} B .$$

Zlomek ve výrazu se nazývá *Bohrův magneton* μ_B , znaménko je nepodstatné, protože magnetické kvantové číslo m_J probíhá záporné i kladné hodnoty.

!
$$W_{\text{int}} = m_J g \mu_B B ; \quad \mu_B \equiv \frac{Q\hbar}{2m_0} , \quad m_J = -j, -j+1, \dots, j-1, j . \quad (3.172)$$

Pro systém magnetických momentů musíme uvážit i interakci momentů mezi sebou a namísto indukce magnetického pole je výhodná intenzita pole, která souvisí s volnou energií systému:

$$W_{\text{int}} = \sum_{a,b} W_0(\mathbf{m}_a, \mathbf{m}_b) - g \mu_0 \frac{Q}{2m_0} \sum_a \mathbf{J}_a \cdot \mathbf{H} \quad (3.173)$$

Zeemanův jev

Ve vnějším magnetickém poli se původně jedna energetická hladina podle vztahu (3.172) rozštěpí na $2j+1$ podhladin. To vede na štěpení spektrálních čar nazývané *Zeemanův jev*. Rozdíl energie dvou sousedních podhladin je $\Delta E = g \mu_B B$, z tohoto vztahu můžeme snadno určit vzdálenost mezi rozštěpenými čarami.

Magnetická rezonance

Systém magnetických dipólů ve vnějším magnetickém poli je schopen pohlcovat kvanta elektromagnetického záření, která odpovídají rozdílu energetických hladin interakce dipólu s vnějším polem. Procházející elektromagnetické pole vlastně způsobuje přeskoky magnetického dipólu mezi stavy s různým m_J . Energetické spektrum (3.172) je ekvidistantní a rezonanční (pohlcované) fotony tak musí splňovat relaci:

$$\hbar \omega_{\text{rez}} = g \mu_B B .$$

Snadno dopočteme rezonanční frekvenci

$$f_{\text{rez}} = K B ; \quad K = \begin{cases} 1,44 \text{ MHz T}^{-1} & \text{pro atom ,} \\ 0,76 \text{ kHz T}^{-1} & \text{pro jádro .} \end{cases} \quad (3.174)$$

Magnetická rezonance se využívá jako úspěšná zobrazovací metoda. Předmět je vnořen do pole B a ozářen elektromagnetickým zářením rezonanční frekvence. Rezonance na celých atomech (respektive jejich obalech) se nazývá *elektronová magnetická rezonance* (EMR) a rezonance na částicích jádra *jaderná magnetická rezonance* (NMR – Nuclear Magnetic Resonance).

Curieův zákon

Uvažujme nyní nejjednodušší možný systém složený z N elementárních magnetických dipólů, které neinteragují mezi sebou a jejich magnetický moment může nabývat jen dvou hodnot ($m_J = \pm 1/2$). Provedeme klasický statistický výpočet podle dříve uvedeného schématu. Interakce jednoho dipólu s vnějším magnetickým polem má jen dvě energetické hodnoty:

$$W_{\text{int}} = \pm \frac{1}{2} g \mu_0 \mu_B H$$

Partiční suma jednoho dipólu bude mít jen dva členy

$$z = \exp\left[+\frac{g\mu_0\mu_B H}{2kT}\right] + \exp\left[-\frac{g\mu_0\mu_B H}{2kT}\right] = 2 \operatorname{ch}\left[\frac{g\mu_0\mu_B H}{2kT}\right].$$

Partiční suma soustavy N vzájemně neinteragujících dipólů bude

$$Z_N = z^N = \left(2 \operatorname{ch}\left[\frac{g\mu_0\mu_B H}{2kT}\right]\right)^N.$$

Standardním způsobem určíme hustotu volné energie a z ní magnetizaci, susceptibilitu a permeabilitu:

$$f = -\frac{1}{V} kT \ln Z_N = -\frac{NkT}{V} \ln \left[2 \operatorname{ch}\left(\frac{g\mu_0\mu_B H}{2kT}\right)\right],$$

$$M = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial f}{\partial H} = n \frac{\mu_B g}{2} \operatorname{th}\left[\frac{\mu_0\mu_B g H}{2kT}\right], \quad (3.175)$$

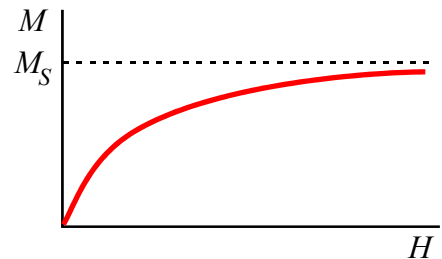
$$\chi = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial^2 f}{\partial H^2} = n \frac{\mu_0\mu_B^2 g^2}{4kT} \operatorname{cosh}^{-2}\left[\frac{\mu_0\mu_B g H}{2kT}\right], \quad (3.176)$$

$$\mu \equiv \mu_0 - \frac{\partial^2 f}{\partial H^2} = \mu_0 + n \frac{\mu_0^2\mu_B^2 g^2}{4kT} \operatorname{cosh}^{-2}\left[\frac{\mu_0\mu_B g H}{2kT}\right]. \quad (3.177)$$

Poznámky:

- I takto jednoduchý systém (dvě možnosti orientace spinů) má nelineární chování. Magnetizace není lineární funkcí intenzity pole, ale obecnou funkcí $M = M(H)$.
- Magnetizace vykazuje při vysokých polích a nízkých teplotách saturaci (získá maximální hodnotu nezávislou na velikosti pole). Všechny spiny jsou za těchto podmínek zorientovány ve směru pole. Hodnota saturace je

$$M_S = n \mu_B g / 2$$

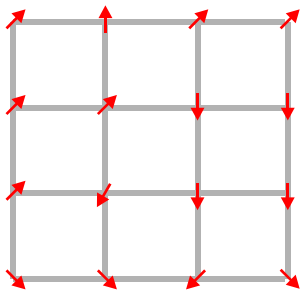


Provedeme-li linearizaci vztahu pro slabá pole, dostáváme

$$M = \chi H; \quad \chi \equiv \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H=0} = \frac{n\mu_0\mu_B^2 g^2}{4kT}. \quad (3.178)$$

Susceptibilita je nepřímo úměrná teplotě magnetika. Tento vztah se nazývá Curieův zákon a platí jen v limitě slabých polí.

3.10.3. Mřížové modely



Připustíme-li více možných hodnot spinů a jejich interakci navzájem, je výpočet partiční sumy většinou nepřekonatelným problémem. Proto se často využívá relativně jednoduchý model spinů lokalizovaných ve vrcholech pravoúhlé mříže, který v mnoha případech svým chováním velmi dobře odpovídá skutečným materiálům. Zpravidla se předpokládá, že spolu vzájemně interagují jen nejbližší spiny v sousedních vrcholech mříže, takové sousední vrcholy označujeme $\langle a, b \rangle$. Interakční předpis je

analogický výrazu (3.173), jen součet vzájemné interakce probíhá přes nejbližší sousedy:

$$W_{\text{int}} = \sum_{\langle a, b \rangle} W_0(\mathbf{m}_a, \mathbf{m}_b) - K \sum_a \mathbf{m}_a \cdot \mathbf{H}. \quad (3.179)$$

Podle typu vzájemné interakce W_0 rozlišujeme jednotlivé modely.

Isingův model

Jde o nejjednodušší možný model. Spiny mohou nabývat jen dvou hodnot a interakční energie je dána předpisem ($1/2$ i ostatní konstanty jsou zahrnuty do J)

$$W_0 = -J \sum_{\langle a,b \rangle} m_a m_b ; \quad m_a \in \{-1, +1\}. \quad (3.180)$$

Pro $J > 0$ přispějí dva sousední shodně orientované spiny k energii hodnotou $-J$, dva opačně orientované spiny hodnotou $+J$. Při nízkých teplotách má systém snahu zaujmout co nejnižší energii a vznikají proto domény souhlasně orientovaných spinů (*Weissovy domény*). Při vysokých teplotách jsou spiny orientovány náhodně. Již tento jednoduchý model vykazuje základní vlastnosti *feromagnetik*. Při nízkých teplotách existuje *uspořádaná fáze*, při vysokých teplotách *chaotická fáze*. Mezi oběma fázemi nastává fázový přechod při tzv. Curieově teplotě. Pro $J < 0$ jsou při nízkých teplotách preferovány nesouhlasně orientované spiny a systém vykazuje *antiferomagnetické* vlastnosti. V jednorozměrném problému je nalezení partiční sumy i za přítomnosti vnějších polí triviální záležitost. Ve dvou dimenzích vyřešil problém Lars Onsager v roce 1944 (1903-1976, získal Nobelovu cenu za chemii v roce 1968) s pomocí vytříbených grafických metod. Analytické řešení ve třech dimenzích není známé dodnes a partiční suma, magnetizace a susceptibilita se dohledávají numericky.

Pottsův model

Jde o Q stavový model s podobným interakčním předpisem jako Isingův model:

$$W_0 = -J \sum_{\langle a,b \rangle} \delta_{m_a m_b} ; \quad m_a \in \{1, \dots, Q\}. \quad (3.181)$$

Spiny se mohou orientovat do Q směrů, sousední souhlasně orientované spiny přispějí k energii hodnotou $-J$, ostatní k energii nepřispějí. Model má opět uspořádanou nízkoteplotní fázi, ve které se vyskytují domény souhlasně orientovaných spinů a vysokoteplotní chaotickou fázi. Obě fáze jsou odděleny Curieovým fázovým přechodem za Curieovy teploty.

Z_Q model

Jde o Q stavový model s interakcí dvou spinů danou kosinem vzájemného úhlu mezi nimi:

$$W_0 = -J \sum_{\langle a,b \rangle} \cos(\alpha_a - \alpha_b) ; \quad \alpha_a = \frac{2\pi}{Q} m_a ; \quad m_a \in \{1, \dots, Q\}. \quad (3.182)$$

Model má tři fáze: Nízkoteplotní uspořádanou fázi s charakteristickými doménami, „soft“ fázi při středních teplotách, při které se sousední spiny svou orientací liší jen velmi málo. Vznikají charakteristické víry spinů nebo spinové vlny. Další fází je vysokoteplotní chaotická fáze. Fázový přechod z nízkoteplotní fáze k „soft“ fázi se nazývá Curieův přechod (T_C), fázový přechod ze „soft“ fáze do vysokoteplotní neuspořádané fáze se nazývá Kosterlitz-Thoulessův přechod (T_K).

Heisenbergův model

Jde o spojitý model, který připouští veškeré orientace spinů. Energetický předpis je:

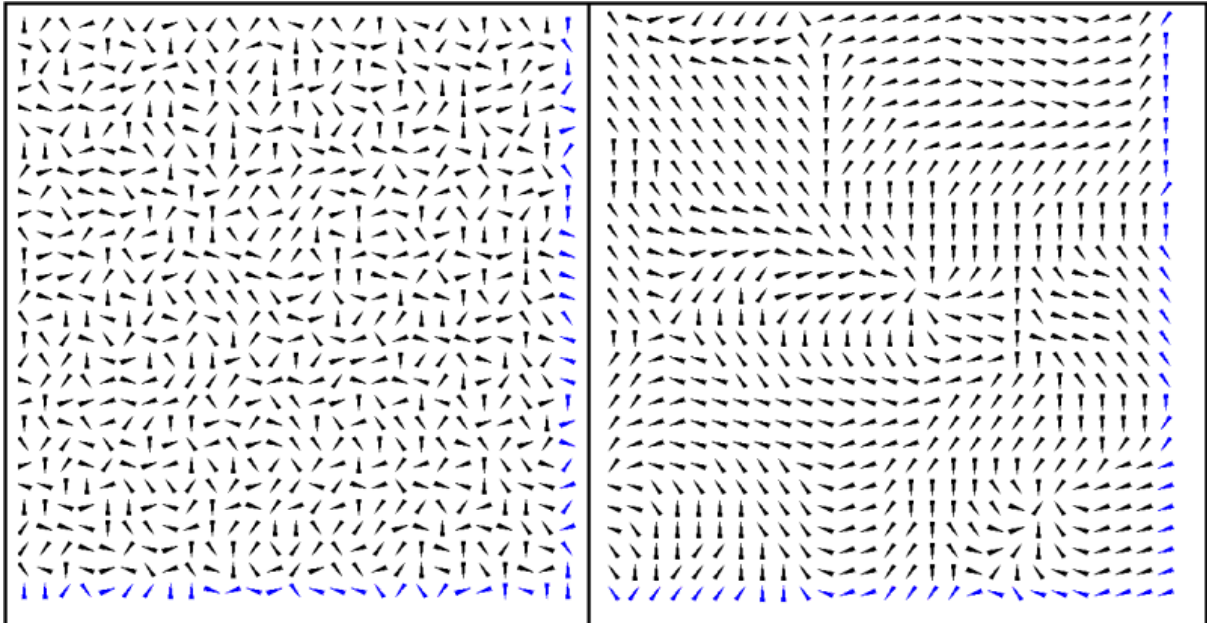
$$W_0 = -J \sum_{\langle a,b \rangle} \cos(\alpha_a - \alpha_b) ; \quad \alpha_a \in \langle 0, 2\pi \rangle. \quad (3.183)$$

Model má jen dvě fáze, nízkoteplotní soft fázi s charakteristickými dvojicemi vírů a se spinovými vlnami a vysokoteplotní neuspořádanou fázi. Obě fáze jsou oddělené Kosterlitz-Thoulessovým přechodem. Materiály popisované Heisenbergovým modelem nemají fázi s oddělenými doménami.

Spinová skla

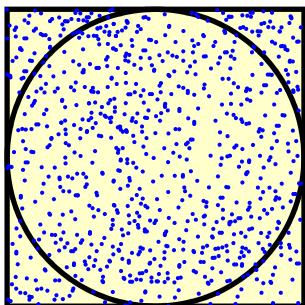
Jde o materiály, u kterých se vazbová konstanta J liší od dvojice spinů ke dvojici. Často má náhodný charakter. Energetický předpis je

$$W_0 = - \sum_{\langle a,b \rangle} J_{ab} f(m_a, m_b) : \tag{3.184}$$



Na levém obrázku vidíte výsledek Monte Carlo simulace Z_Q modelu Metropolisovou metodou při vysoké teplotě (neuspořádaná vysokoteplotní fáze) a na pravém obrázku „soft“ fázi při nižší teplotě. Modré krajní šipky označují společnou levou a pravou, respektive horní a dolní hranu systému (byly použity periodické okrajové podmínky).

3.11. MONTE CARLO METODY



Monte Carlo metody využívají k výpočtům generátorů náhodných čísel a u mnohazměrných integrálů nebo při výpočtu partiční sumy jsou často jediným způsobem zjištění výsledku. Téměř každý programovací jazyk má implementováno několik generátorů náhodných čísel v intervalu $\langle 0,1 \rangle$ různé kvality. Ukažme si princip metody na algoritmu pro nalezení čísla π jednoduchou Monte Carlo metodou. V kartézském souřadnicovém systému budeme mít čtverec $\langle 0,1 \rangle \times \langle 0,1 \rangle$. Využijeme nějaký vestavěný generátor γ_i čísel v intervalu $\langle 0,1 \rangle$ a vygenerujeme mnoho bodů „padnoucích“ do plochy čtverce:

$$\begin{aligned}x &= \gamma_{2i-1}, \\y &= \gamma_{2i}, \quad i = 1, 2, \dots\end{aligned}$$

Budeme sledovat celkový počet generovaných bodů N a dále počet bodů N_1 , které padly do jednotkového kruhu na obrázku (splňují relaci $x^2 + y^2 < 1$). Pro dosti velký počet bodů jsou jejich počty úměrné plochám obrazců:

$$\frac{N_1}{N} \doteq \frac{\text{plocha kruhu}}{\text{plocha čtverce}} = \frac{\pi R^2}{(2R)^2} = \frac{\pi}{4}.$$

Pouhým počítáním generovaných bodů tak můžeme při značném počtu kroků určit s vysokou přesností číslo π .

Je jasné, že pro Monte Carlo výpočty je dosti často rozhodující kvalita a rychlost generátoru náhodných čísel. K nejčastěji používaným generátorům při MC výpočtech patří:

a) *Lineární multiplikativní kongruenční generátor (LCG)*, má maximální periodu $M - 1$.

$$\gamma_i = (\lambda \cdot \gamma_{i-1} + C) \bmod P, \quad (3.185)$$

V generované posloupnosti dochází ke korelacím typu 2^N . Tento typ generátoru je výhodný, využívá-li k provedení funkce modulo architektury počítače:

$$P = 2^k, \quad \lambda = 8n + 3; \quad \text{např.:} \quad P = 2^{31}, \quad \lambda = 2^{16} + 3.$$

b) *Kombinovaný LCG generátor* s maximální periodou $P_1 \cdot P_2$:

$$\begin{aligned}\xi_i &= (\lambda_1 \cdot \xi_{i-1} + C_1) \bmod P_1, \\ \eta_i &= (\lambda_2 \cdot \eta_{i-1} + C_2) \bmod P_2; \\ \gamma_i &= (\xi_i + \eta_i) \bmod \max(P_1, P_2).\end{aligned} \quad (3.186)$$

c) *Fibonacciho generátory*, které využívají ke generování i starší členy posloupnosti náhodných čísel:

$$\gamma_i = f(\gamma_{i-p}, \gamma_{i-q}) \bmod P. \quad (3.187)$$

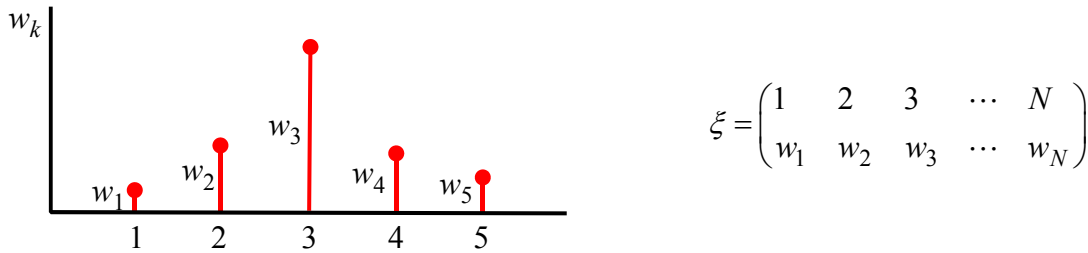
Tyto generátory mají zpravidla vynikající vlastnosti, je však třeba uchovávat určitý počet vygenerovaných čísel. Funkce f může být například prostým násobením.

3.11.1. Realizace rozdělení

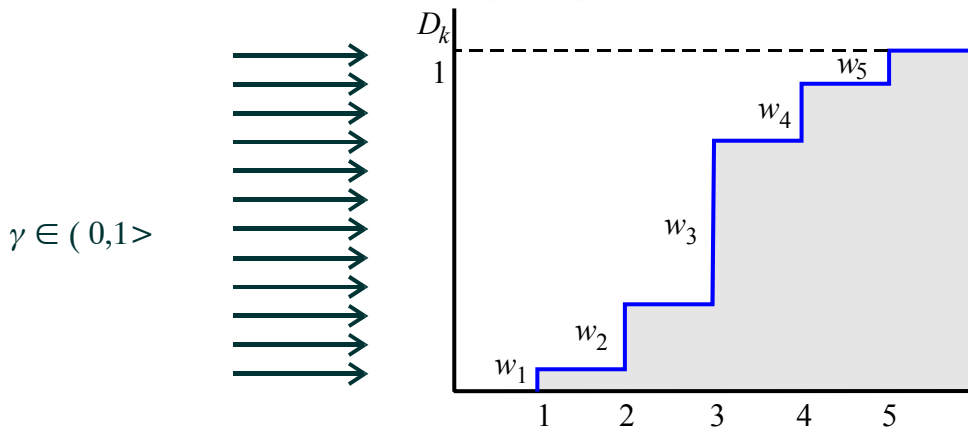
Často potřebujeme jiný generátor než je rovnoměrný. Například můžeme chtít zkonstruovat generátor, který nám bude generovat děje ve shodě s nějakým pravděpodobnostním rozdělením. V této kapitole se naučíme některé způsoby realizace pravděpodobnostních rozdělení.

Metoda střelby (distribuční funkce)

Představme si, že máme N dějů s pravděpodobnostmi w_1, w_2, \dots, w_N . Graficky můžeme pravděpodobnostní rozdělení znázornit takto (na obrázku vlevo bylo zvoleno 5 dějů):



V matematice se někdy zavádí náhodná veličina ξ , v prvním řádku je hodnota veličiny ξ (pořadí děje) a ve druhém řádku pravděpodobnost děje. Vytvořme schody, u kterých bude výška jednotlivých stupňů odpovídat velikosti pravděpodobnosti děje:



V matematice se takovéto schody nazývají distribuční posloupnost (ve spojitém případě distribuční funkce), jde o postupné načítání hodnot pravděpodobností. Poslední schod musí proto být ve výšce 1, protože je součtem všech pravděpodobností. Distribuční posloupnost je definována předpisem

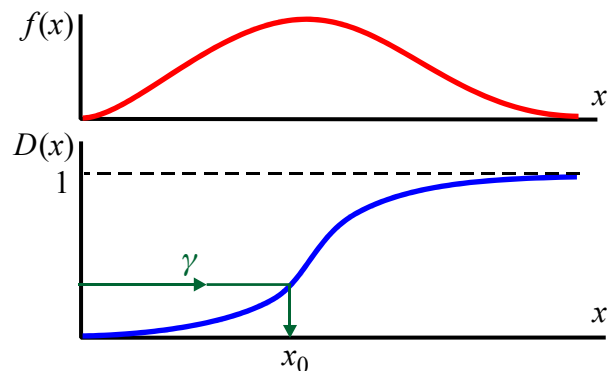
$$D_k \equiv \sum_{j=1}^k w_j. \tag{3.188}$$

Vždy jde o rostoucí posloupnost s hodnotami mezi 0 a 1. Právě toho se využívá při MC realizaci děje. Mnohokrát opakovaně generujeme náhodné číslo z intervalu $(0,1)$ a každé si představíme si ho jako střelu, která zleva nalétává na naše schody. Zjistíme do kterého schodu se střela trefila (viz obrázek). Padla-li do schodu k , prohlásíme, že nastal děj k . Vzhledem k tomu, že výška schodu odpovídá pravděpodobnosti děje, generujeme náhodné děje přesně ve shodě s pravděpodobnostním rozdělením.

Ve spojitém případě můžeme postupovat podobně. Je-li hustota pravděpodobnosti $f(x)$, zavedeme distribuční funkci předpisem

$$D(x) = \int_{-\infty}^x f(x) dx. \tag{3.189}$$

Opět jde o rostoucí funkci s limitou v pravém krajním bodě danou součtem všech pravděpodobností $\lim_{x \rightarrow \infty} D(x) = 1$.



Metodou střelby můžeme stejně jako v diskrétním případě realizovat rozdělení pomocí rovnoměrného generátoru γ z intervalu $\langle 0,1 \rangle$. Řekneme, že padl děj x_0 , je-li $D(x_0) = \gamma$. Pro uskutečněný děj tedy platí

$$x = D^{-1}(\gamma). \tag{3.190}$$

Celý postup realizace daného rozdělení je proto ve spojitém případě následující:

1. nalezneme distribuční funkci $D(x)$,
2. nalezneme inverzní funkci k $D(x)$,
3. generujeme rovnoměrně náhodné číslo $\gamma \in \langle 0,1 \rangle$,
4. prohlásíme, že „padl“ děj $x = D^{-1}(\gamma)$.

Příklad 16: Realizujte rovnoměrné rozdělení na intervalu (a, b) .

Hustota pravděpodobnosti rovnoměrného rozdělení je konstantní funkce $f(x)$. Hodnotu konstanty určíme z normovací podmínky:

$$f(x) = K; \quad \int_a^b f(x) dx = 1 \quad \Rightarrow \quad K(b-a) = 1 \quad \Rightarrow \quad f(x) = \frac{1}{b-a}.$$

Nyní snadno nalezneme distribuční funkci

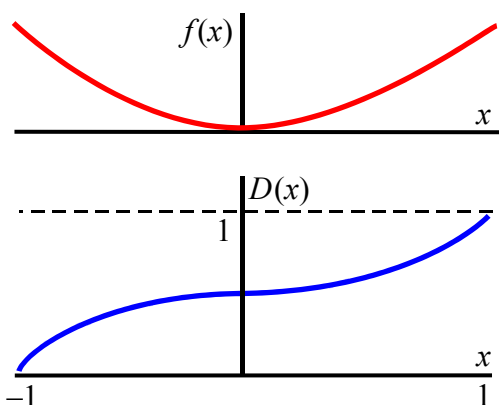
$$D(x) = \int_a^x f(x) dx = \frac{x-a}{b-a}$$

a položíme ji funkci rovnou náhodnému číslu γ z intervalu $\langle 0,1 \rangle$ a provedeme inverzi:

$$D(x) = \gamma \quad \Rightarrow \quad \frac{x-a}{b-a} = \gamma \quad \Rightarrow \quad x = a + \gamma(b-a).$$

Výsledek je zcela přirozený: Náhodné číslo γ mezi 0 a 1 roztáhneme koeficientem $(b-a)$ na nový interval a posuneme o hodnotu a do počátku nového intervalu. ♦

Příklad 17: Realizujte rozdělení Kx^2 na intervalu $(-1, +1)$.



Nejprve určíme normovací konstantu rozdělení K :

$$f(x) = Kx^2; \quad \int_{-1}^{+1} f(x) dx = 1 \quad \Rightarrow$$

$$K = \frac{3}{2} \quad \Rightarrow \quad f(x) = \frac{3}{2}x^2.$$

Jako další krok nalezneme distribuční funkci $D(x)$:

$$D(x) = \int_{-1}^x f(x) dx = \frac{x^3 + 1}{2}.$$

Distribuční funkci položíme rovnou náhodnému číslu γ z intervalu $\langle 0,1 \rangle$ a provedeme inverzi:

$$D(x) = \gamma \quad \Rightarrow \quad \frac{x^3 + 1}{2} = \gamma \quad \Rightarrow \quad x = \sqrt[3]{2\gamma - 1}.$$

Výsledkem je nerovnoměrný generátor na intervalu $(-1, 1)$. Ve shodě s parabolickou hustotou pravděpodobnosti nejčastěji padají hodnoty na krajích intervalu a nejméně často uprostřed. Na distribuční funkci je dobře patrné, že trefit se „střelou“ do pozice $x = 0$ je téměř nemožné. ♦

Příklad 18: Realizujte rozdělení $\exp[-x]$ na intervalu $(0, \infty)$.

Normovaná hustota pravděpodobnosti je $f(x) = \exp[-x]$, distribuční funkce po výpočtu integrálu vyjde $D(x) = 1 - \exp[-x]$. Položme $D(x) = \gamma$, tedy $1 - \exp[-x] = \gamma$, a po inverzi máme výsledek $x = -\ln[1 - \gamma]$. Vzhledem k tomu, že γ a $1 - \gamma$ mají na intervalu $(0,1)$ stejné rovnoměrné rozdělení, postačí volit

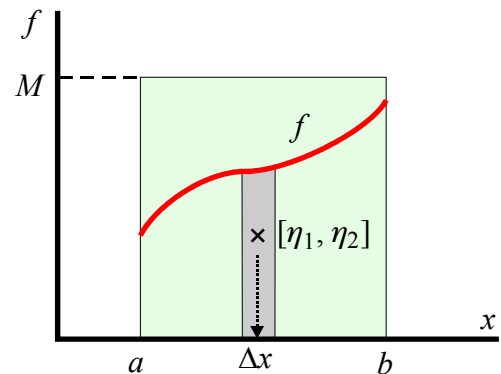
$$x = -\ln \gamma .$$



Poznámka: Pozor na názvosloví: *Hustota pravděpodobnosti* se ve fyzice někdy nazývá *rozdělovací funkce* (někdy také distribuční funkce). V matematice je vždy *distribuční funkce* je integrálem s horní proměnnou mezi z hustoty pravděpodobnosti. Tak budeme chápat distribuční funkci i v tomto sylabu.

Metoda von Neumanna

Mějme hustotu pravděpodobnosti $f(x)$ definovanou na konečném intervalu (a, b) . Nalezneme co nejmenší obdélník, do kterého se vejde graf křivky $f(x)$. Na volbě výšky M nezáleží, postačí $M > f(x)$ pro $\forall x$, ale metoda je neúčinnější pro co možná nejmenší hodnotu M . Nejprve generujeme náhodný bod v obdélníku:



$$\eta_1 = a + \gamma_1 (b - a) ,$$

$$\eta_2 = M \gamma_2 .$$

Pravděpodobnost, že padne děj v intervalu Δx je úměrná ploše pod křivkou, protože $\Delta P = f \Delta x$. Stačí tedy algoritmus doplnit tak, aby odpovídal úměrnosti této ploše:

$$\eta_2 < f(\eta_1) \quad \Rightarrow \quad \text{padl děj } x = \eta_1 ;$$

$$\eta_2 \geq f(\eta_1) \quad \Rightarrow \quad \text{volíme nový bod } [\eta_1, \eta_2] .$$

Metodu von Neumanna lze aplikovat vždy, ale není tak účinná jako metoda střelby (inverzní funkce, distribuční funkce). Tyto metody jsou lepší, pokud se podaří nalézt inverzní funkci k distribuční funkci.

Metoda superpozice

Nechť

$$f(x) = \sum_{i=1}^m c_i f_i(x) ; \quad \sum_{i=1}^m c_i = 1 ; \quad \int_{\Omega} f(x) dx = \int_{\Omega} f_i(x) dx = 1 .$$

Zavedme součet parciálních distribučních funkcí pro jednotlivá f_i :

$$D(x) = \sum_{i=1}^m c_i D_i(x)$$

K realizaci rozdělení vede tento algoritmus:

1. Zavedeme náhodnou veličinu $\xi = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & m \\ c_1 & c_2 & \dots & c_m \end{pmatrix}$ a generujeme rovnoměrné náhodné číslo $\gamma_1 \in (0, 1)$. Podle některé z předchozích metod (nejlépe metodou střelby). Potom zvolíme podle pravděpodobností c_1, c_2, \dots, c_m některý z dějů $k \in \{1, 2, \dots, m\}$.
2. Generujeme náhodné číslo $\gamma_2 \in (0, 1)$ a realizujeme rozdělení $f_k(x)$ některou z metod (inverzní funkce, von Neumannova).

Příklad 19: Realizujte rozdělení $f(x) = \frac{5}{12} [1 + (x-1)^4]$ na intervalu $(0, 2)$.

Metoda inverzní funkce pro celou hustotu pravděpodobnosti je principiálně možná, ale zbytečně složitá. Hustotu pravděpodobnosti rozložíme takto (určíme f_1 a f_2 s koeficienty tak, aby byly normovány k jedné a poté nalezneme koeficienty c_1 a c_2):

$$f_1(x) = \frac{1}{2}; \quad f_2(x) = \frac{5}{2}(x-1)^4 \quad \Rightarrow \quad f(x) = \frac{5}{6} f_1(x) + \frac{1}{6} f_2(x).$$

Distribuční funkce nyní bude:

$$D(x) = \frac{5}{6} D_1(x) + \frac{1}{6} D_2(x); \quad D_1(x) = \frac{x}{2}; \quad D_2(x) = \frac{1}{2} [1 + (x-1)^5].$$

Nejprve generujeme číslo γ_1 a rozhodneme se podle předpisu:

$$\begin{aligned} \gamma_1 < \frac{5}{6} &\Rightarrow \text{padl děj 1;} \\ \gamma_1 \geq \frac{5}{6} &\Rightarrow \text{padl děj 2.} \end{aligned}$$

Poté použijeme metodu inverzní funkce. Generujeme γ_2 a využijeme předpis:

$$\begin{aligned} \text{pro děj 1:} \quad x &= 2\gamma_2; \\ \text{pro děj 2:} \quad x &= 1 + \sqrt[5]{2\gamma_2 - 1}. \end{aligned}$$

Celou metodu můžeme shrnout takto: Generujeme dvojici náhodných čísel v intervalu $(0,1)$ a využijeme předpis:

$$x = \begin{cases} 2\gamma_2, & \gamma_1 < \frac{5}{6}; \\ 1 + \sqrt[5]{2\gamma_2 - 1}, & \gamma_1 \geq \frac{5}{6}. \end{cases} \quad \blacklozenge$$

Zajímavé realizace některých rozdělení

Gaussovo rozdělení:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{x^2}{2}\right]; \quad x \in (-\infty, \infty).$$

generujeme dvojici γ_1, γ_2 náhodných čísel z intervalu $(0,1)$. Potom dvě hodnoty Gaussova rozdělení jsou:

$$\begin{aligned} x_1 &= \sqrt{-2 \ln \gamma_1} \cos(2\pi\gamma_2); \\ x_2 &= \sqrt{-2 \ln \gamma_1} \sin(2\pi\gamma_2). \end{aligned}$$

Gama rozdělení:

$$f(x) = \frac{1}{n-1} x^{n-1} \exp[-x]; \quad x \in (0, \infty); \quad n = 2, 3, \dots$$

Generujeme $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n, \dots$ a určíme hodnoty

$$x_n = -\ln(\gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdots \gamma_n).$$

Body uvnitř koule o poloměru R:

Budeme generovat rovnoměrně body v kouli o poloměru R . K řešení využijeme sférické souřadnice (r, φ, θ) :

$$r = R\sqrt[3]{\gamma_1}; \quad \varphi = 2\pi\gamma_2; \quad \cos\theta = 2\gamma_3 - 1.$$

Výpočet určitého integrálu $\int_a^b f(x)dx$:

Mnohokrát po sobě generujeme bod z definičního intervalu hledaného integrálu (a, b) :

$$x_i = a + \gamma_i(b - a).$$

Nyní najdeme střední hodnotu integrované funkce f na integračním intervalu (a, b) :

$$\bar{f} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f(x_i).$$

Integrál je potom přibližně roven ploše obdélníka s výškou rovnou střední hodnotě f :

$$\int_a^b f(x)dx \doteq \bar{f} \cdot (b - a).$$

3.11.2. MC metody pro mřížové modely

Využití Monte Carlo metod ve fyzice a přírodních vědách ukážeme na problematice mřížových modelů feromagnetik. Každý možný stav spinů na mříži budeme chápat jako určitou možnou konfiguraci \mathcal{K}_i . Partiční suma je potom součtem Boltzmannových faktorů přes všechny možné konfigurace na mříži (H_N je hamiltonián pro N spinů na mříži) :

$$Z = \sum_i \exp[-\beta H_N(\mathcal{K}_i)] .$$

Vzhledem k tomu, že sčítání přes všechny konfigurace znamená velké množství součtů přes jednotlivé stupně volnosti systému, není vhodné při výpočtu používat přímé numerické metody. Ani náhodný MC výběr členů sumace není vhodný vzhledem k faktoru $\exp[-\beta H_N]$, který se může měnit o mnoho řádů. Účinnější je vybrat statisticky „*reprezentativní*“ posloupnost konfigurací $\{\mathcal{K}_i\}_R$, která simuluje soubor stavů v termodynamické rovnováze při teplotě T . Označme P_i pravděpodobnost výskytu konfigurace \mathcal{K}_i v reprezentativní posloupnosti. Nyní je třeba reprezentativní posloupnost zkonstruovat tak, aby pravděpodobnosti výskytu jednotlivých konfigurací konvergovaly ke kanonickému rovnovážnému rozdělení :

$$P_i \rightarrow P_i^{eq} . \tag{3.191}$$

Tuto konstrukci lze provést Markovovým procesem, který je určen pravděpodobnostmi přechodu $w_{i \rightarrow j}$ z konfigurace \mathcal{K}_i do konfigurace \mathcal{K}_j . Postačující podmínkou pro konvergenci je tzv. *balanční podmínka*

$$P_i^{eq} w_{i \rightarrow j} = P_j^{eq} w_{j \rightarrow i} , \tag{3.192}$$

kteřou musejí splňovat pravděpodobnosti $w_{i \rightarrow j}$. Tato podmínka zajišťuje, že matice $w_{i \rightarrow j}$ má za vlastní vektor Boltzmannovo rozdělení a tedy převede soubor v termodynamické rovnováze na sebe. Konvergenci (3.191) lze potom dokázat z věty o kontrahujícím zobrazení. Balanční podmínka (3.192) vyjadřuje fakt, že v termodynamické rovnováze je počet systémů souboru přecházejících z \mathcal{K}_i do \mathcal{K}_j roven počtu systémů souboru přecházejících z \mathcal{K}_j do \mathcal{K}_i . Pomocí kanonického rozdělení lze balanční podmínku přepsat na tvar

$$\frac{w_{i \rightarrow j}}{w_{j \rightarrow i}} = \exp\left[-\beta(H_N(\mathcal{K}_j) - H_N(\mathcal{K}_i))\right]. \quad (3.193)$$

Je-li balanční podmínka splněna, můžeme střední hodnotu libovolné dynamické proměnné odhadnout prostým středováním přes generovanou reprezentativní posloupnost:

$$\langle A \rangle \approx \bar{A} = \frac{1}{M} \sum_{\{\mathcal{K}_i\}_{i=1}^M} A(\mathcal{K}_i). \quad (3.194)$$

Při M dosti velkém \bar{A} dosti dobře aproximuje $\langle A \rangle$.

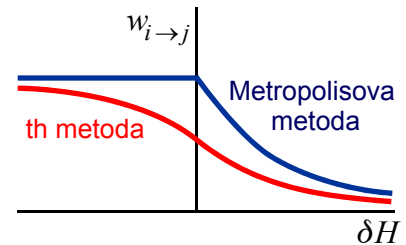
Balanční podmínka neurčuje pravděpodobnosti přechodu $w_{i \rightarrow j}$ jednoznačně. Reprezentativní posloupnost $\{\mathcal{K}_i\}_R$ lze například získat tak, že dvě následné konfigurace \mathcal{K}_i a \mathcal{K}_{i+1} se od sebe liší jen hodnotami spinů na nějaké podmnožině mříže nebo dokonce v jediném vrcholu mříže. V tomto případě další člen reprezentativní posloupnosti získáme tak, že systematicky nebo náhodně vybíráme vrchol mříže a v tomto vrcholu zaměníme spin s odpovídající pravděpodobností. Ani nyní není pravděpodobnost $w_{i \rightarrow j}$ určena jednoznačně. Existují tři základní metody, které balanční podmínku splňují a pomocí nichž lze generovat reprezentativní posloupnost.

Metropolisova metoda

Splnění balanční podmínky lze například zajistit tímto předpisem:

$$w_{i \rightarrow j} = \begin{cases} \exp[-\beta\delta H] & \text{pro } \delta H > 0 \\ 1 & \text{pro } \delta H \leq 0 \end{cases}; \quad \delta H \equiv H_N(\mathcal{K}_j) - H_N(\mathcal{K}_i). \quad (3.195)$$

Náhodně vybereme novou konfiguraci \mathcal{K}_j . Je-li $\delta H \leq 0$ považujeme \mathcal{K}_j za následující člen reprezentativní posloupnosti. Je-li $\delta H > 0$ generujeme náhodné číslo $\gamma \in (0,1)$ a pro $\gamma \leq \exp[-\beta\delta H]$ považujeme \mathcal{K}_j za novou konfiguraci, pro $\gamma > \exp[-\beta\delta H]$ ponecháme původní konfiguraci \mathcal{K}_i jako nový člen posloupnosti. Konfiguraci s nižší energií tedy volíme za novou vždy. Pravděpodobnost volby konfigurace s vyšší energií než stávající exponenciálně klesá s rozdílem energií.



Metoda teplotní lázně

Další předpis, kterým splníme balanční podmínku je

$$w_{i \rightarrow j} = \frac{\exp[-\beta H_N(\mathcal{K}_j)]}{\sum_k \exp[-\beta H_N(\mathcal{K}_k)]}. \quad (3.196)$$

Tato metoda je pomalejší než Metropolisova metoda (je nutné počítat sumu ve jmenovateli), ale rychleji konverguje k termodynamické rovnováze a pro středování (3.194) přes reprezentativní posloupnost lze vzít menší počet členů. To je způsobeno tím, že výběr spinu v daném vrcholu nezávisí na původní hodnotě spinu v tomto vrcholu.

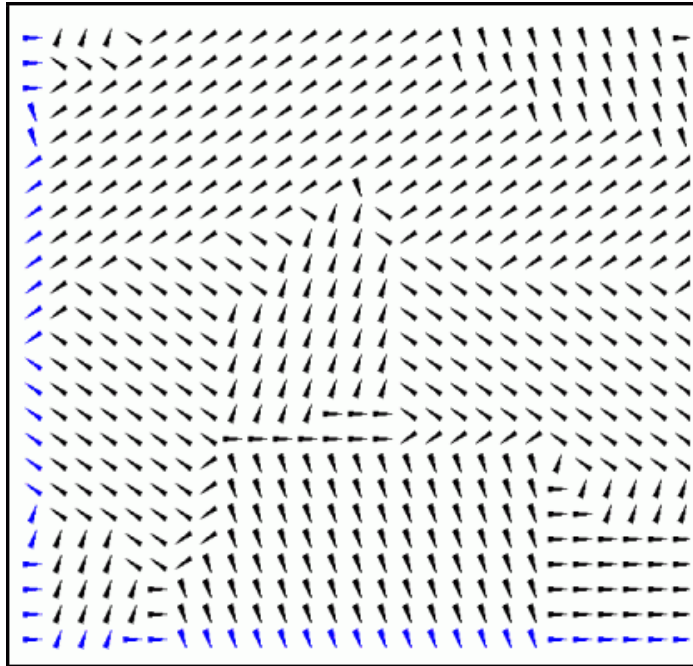
Metoda s hyperbolickou tangentou

$$w_{i \rightarrow j} = \frac{1}{2} \left[1 - \text{th} \left(\frac{\beta \delta H}{2} \right) \right]; \quad \delta H \equiv H_N(\mathcal{K}_j) - H_N(\mathcal{K}_i). \quad (3.197)$$

Metoda je velmi podobná Metropolisově metodě, z hlediska konvergence dokonce mívá někdy i lepší výsledky, ale za cenu trochu složitějšího předpisu (algoritmu).

Poznámky:

- MC metody zpravidla selhávají v blízkosti fázových přechodů, kdy se neúměrně prodlužují relaxační časy.
- MC výpočet probíhá při konstantní teplotě. Další výpočet můžeme odstartovat s pozměněnou teplotou a postupně tímto způsobem simulovat teplotní průběh veličin.
- Měrná tepla a susceptibility je výhodnější počítat z fluktuací než z derivací závislostí na teplotě a magnetickém poli získaných ze simulací.
- Závislost na velikosti mříže lze částečně eliminovat periodickými okrajovými podmínkami.



Weissovy domény v Pottsově modelu simulované Metropolisovou metodou. Při simulaci byly použity periodické okrajové podmínky (levá a pravá strana mají společné modré spiny, horní a dolní taktéž).

3.11.3. Optimalizace a řízené ochlazování

Typickou úlohou pro Monte Carlo metody je optimalizace nějaké situace. Uvedme příklady optimalizačních problémů:

- *Nalezení základního stavu* (stavu s minimální energií) pro systém s komplikovaným Hamiltoniánem, například pro spinové sklo.
- *Nalezení extrému komplikované funkce* s tisíci maximy a minimy. Zejména je třeba, aby numerická metoda neskončila v některém z četných lokálních minim či maxim.
- *Problém obchodníka*. Obchodník má navštívit větší počet měst, známy jsou silniční vzdálenosti mezi jednotlivými městy. Je třeba navrhnout pro obchodníka optimální trajektorii tak, aby vyřizováním záležitostí strávil co nejméně času.
- *Problém rozvrhu*. Je třeba optimálně navrhnout využití učeben, času pedagogů a žáků na nějaké velké škole (nikoli na FEL, zde se přesouvají kartičky v rozvrhu ručně).
- *Návrhy plošného spoje*. Ze znalosti rozměrů součástek, rozmístění vývodů, schématu jejich propojení a různých omezení známých při rozmísťování součástek navrhnout optimální řešení plošného spoje.

Jednou z možných metod řešení těchto úkolů je metoda SA (Simulated Annealing – řízené ochlazování). Ústřední veličinou je zavedení funkce nákladů (tzv. Cost function) C . Do této funkce musí být zahrnuta veškerá problematika optimalizace. Například při hledání základního stavu je optimalizovanou funkcí sám hamiltonián, hledáme nejnižší energetický

stav. U problému obchodníka může být optimalizovanou funkcí celkový čas strávený na cestách, atd. K problému jako parametr uměle přiřadíme teplotu a podle například Metropolisovy metody generujeme reprezentativní posloupnost. Úlohu energie převezme optimalizovaná funkce m .

Po mnoha krocích nepatrně snížíme teplotu a opět generujeme reprezentativní posloupnost. Generujeme typické stavy problému při dané teplotě. Postupným snižováním teploty se blížíme ke stavu s nejnižší hodnotou energie (funkce nákladů). Nenulová teplota vnáší do metody náhodný prvek a zajišťuje nenulovou pravděpodobnost uniknout z lokálních minim a vyvarovat se tak nalezení nesprávného minima či metastabilního stavu. Nenulová teplota vlastně určuje, jakou šanci máme uniknout z „falešných“ lokálních minim u systémů, kde počet těchto minim může jít do tisíců a jejich poloha je nepřehledná.

Základní podmínkou metody je, aby teplota klesala dostatečně pomalu, při simulovaném ochlazování musí mít systém v každém teplotním kroku dostatečný čas pro termalizaci. Jedině tak je možné dosáhnout základního stavu (optimálního řešení). Lze ukázat, že k cíli vždy vede logaritmické ochlazování

$$T_k = \frac{T_0}{\log k} ,$$

pokud byla počáteční teplota dostatečně vysoká. Tento proces ochlazování je ale velmi pomalý a zpravidla se volí rychlejší postupy, které ale nezajišťují nalezení správného řešení.

Výhody SA

- Lze řešit problémy s libovolnými systémy a libovolnou funkcí nákladů.
- Nalezení optimálního řešení je statisticky zaručeno.
- I pro složité problémy je programový algoritmus velmi jednoduchý.

Nevýhody SA

- Ochlazování typu $1/\log k$, které zaručuje statistické nalezení řešení, je velmi pomalé.
- Je-li funkce nákladů jednoduchá, hladká a má jen několik minim, jsou jiné metody výrazně rychlejší.
- Nikdy si nemůžeme být zcela jisti, zda jsme již skutečně našli optimální řešení a je-li možné již výpočet ukončit.

Monte Carlo metody si v přírodních vědách vydobily mimořádně významnou pozici. Využívají se k simulacím typických konfigurací při dané teplotě, k sledování fázových přechodů a jejich kritických koeficientů, k simulacím povrchových jevů, simulacím lavinovitého růstu (výboje, tvorba krystalů), k simulacím srážek v plazmatu, k simulacím tvorby clusterů a růstu kolonií, k simulaci kondenzačních procesů, k optimalizačním procedurám atd.

3.12. NEROVNOVÁŽNÁ STATISTIKA

Zatím jsme se zabývali systémy v termodynamické rovnováze, ze které vyplynulo kanonické nebo grandkanonické rozdělení. Hustota pravděpodobnosti se ale v obecném případě mění s časem. Systém může být složen z několika druhů částic (elektrony, neutrály, ionty), které budeme označovat indexem α . Označme hustotu pravděpodobnosti výskytu částic druhu α

$$f_\alpha = f_\alpha(t, \mathbf{x}, \mathbf{v}_\alpha) .$$

V termodynamické rovnováze hustota pravděpodobnosti nezávisí na čase a splývá s dosud probíranou rovnovážnou hustotou pravděpodobnosti ρ . Hustotu pravděpodobnosti závislou na čase budeme normovat vzhledem k počtu částic, tj.

$$\begin{aligned} \int f_\alpha(t, \mathbf{x}, \mathbf{v}_\alpha) d^3 \mathbf{v}_\alpha &= n_\alpha(t, \mathbf{x}); \\ \int f_\alpha(t, \mathbf{x}, \mathbf{v}_\alpha) d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{v}_\alpha &= N_\alpha(t); \end{aligned} \quad (3.198)$$

Integrováním přes rychlostní prostor získáme koncentraci částic $n_\alpha = dN_\alpha/dV$ a dostaneme se tak na pozici kontinua. Dalším středováním přes prostorové proměnné dostaneme celkový počet částic N_α . Při středování obecné proměnné A_α musíme vzhledem ke způsobu normování pravděpodobnosti výsledek dělit součtem všech pravděpodobností:

$$\mathcal{A}(t, \mathbf{x}) = \frac{\int A_\alpha f_\alpha(t, \mathbf{x}, \mathbf{v}_\alpha) d^3 \mathbf{v}_\alpha}{\int f_\alpha(t, \mathbf{x}, \mathbf{v}_\alpha) d^3 \mathbf{v}_\alpha}; \quad A(t) = \frac{\int A_\alpha f_\alpha(t, \mathbf{x}, \mathbf{v}_\alpha) d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{v}_\alpha}{\int f_\alpha(t, \mathbf{x}, \mathbf{v}_\alpha) d^3 \mathbf{x} d^3 \mathbf{v}_\alpha} . \quad (3.199)$$

Díky normování je

$$\int A_\alpha f_\alpha(t, \mathbf{x}, \mathbf{v}_\alpha) d^3 \mathbf{v}_\alpha = n_\alpha(t, \mathbf{x}) \langle A_\alpha \rangle_{\mathbf{v}} . \quad (3.200)$$

3.12.1. Boltzmannova rovnice

Hustota pravděpodobnosti výskytu částic druhu α se s časem mění z důvodu srážek částic se sebou samými i s ostatními druhy:

$$\frac{d}{dt} f_\alpha(t, \mathbf{x}, \mathbf{v}_\alpha) = \sum_{\beta} S_{\alpha\beta}$$

Členy napravo se nazývají Boltzmannovy srážkové integrály a budou diskutovány v příští kapitole. Rozepišme úplnou derivaci na levé straně:

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_k} \frac{dx_k}{dt} + \frac{\partial f_\alpha}{\partial v_{k\alpha}} \frac{dv_{k\alpha}}{dt} = \sum_{\beta} S_{\alpha\beta} .$$

Sumační konvence platí v předchozím vztahu jen pro indexy psané latinkou, pro řecké nikoli. Časové derivace poloh jsou rychlosti a časové derivace rychlostí jsou zrychlení, která vyjádříme pomocí síly z druhého Newtonova zákona:

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + v_{k\alpha} \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_k} + \frac{F_{k\alpha}}{m_\alpha} \frac{\partial f_\alpha}{\partial v_{k\alpha}} = \sum_{\beta} S_{\alpha\beta} .$$

Členy přes které se sčítá zapíšeme jako působící operátory:

$$\left(\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{x}}) f_\alpha + \frac{1}{m_\alpha} (\mathbf{F}_\alpha \cdot \nabla_{\mathbf{v}}) f_\alpha \right) = \sum_{\beta} S_{\alpha\beta} . \quad (3.201)$$

Odvozená rovnice se nazývá Boltzmannova rovnice a je základní rovnicí statistiky nerovnovážných procesů. Členy na pravé straně se nazývají Boltzmannův srážkový integrál

(lze je vyjádřit jako integrál přes část fázového prostoru). Podle možných způsobů vyjádření srážkového integrálu tuto rovnici nazýváme různými způsoby:

- **Boltzmanova rovnice:** Srážky jsou zcela obecné a vyjadřují se pomocí srážkového integrálu (viz kapitola 3.2). Boltzmannova rovnice je pojmenována podle Ludwiga Boltzmann (1844–1906), rakouského fyzika a zakladatele statistické fyziky.
- **Fokkerova-Planckova rovnice:** Srážkový člen započítává jen párové Coulombovy interakce, pro které je účinný průřez dobře znám. Rovnice je pojmenována podle Adriaana Daniëla Fokkera (1887–1972), holandského fyzika a muzikanta a podle Maxe Plancka (1858–1947), rakouského fyzika a jednoho ze zakladatelů kvantové teorie.
- **Landauova rovnice:** Jako dolní mez vzdálenosti párových Coulombových srážek zvolíme vzdálenost, při které se srážející se částice odchýlí o pravý úhel (srážek na menší vzdálenosti je málo pravděpodobná) a jako maximální vzdálenost srážky Debyeovu vzdálenost (vzdálenost přirozeného stínění bodových zdrojů). Rovnice je pojmenována podle Lva Davidoviče Landau (1908–1968), sovětského teoretického fyzika a nositele Nobelovy ceny za fyziku pro rok 1962.
- **Krookova rovnice:** Uvažují se jen srážky s neutrály ve tvaru $S_{\alpha\beta} = (f_{\alpha} - f_{\beta})/\tau$. Rovnice je pojmenována podle Maxe Krooka (1913–1985), amerického matematika a astrofyzika.
- **Vlasovova rovnice:** Srážky zcela zanedbáváme (na pravé straně je nula) a působící silou je jen Lorentzova síla. Nejméně přesná, ale nejčastěji používaná aproximace. Rovnice je pojmenována podle Anatolie Alexandroviče Vlasova (1908–1975), ruského a sovětského teoretického fyzika, který se po většinu života věnoval statistické fyzice.

Příklad 20. Ukažte, že stacionární řešení Boltzmannovy rovnice vede na kanonické rozdělení. Řešte v jedné dimenzi, pro jediný druh částic, které nepodléhají srážkám a pro potenciální silové pole $F = -\partial V/\partial x$.

Řešení: Z Boltzmannovy rovnice v tomto případě zbude

$$v \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{1}{m_{\alpha}} \frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial v} = 0.$$

Rovnici řešíme substitucí $f(x, v) = F(x)G(v)$. Pokusíme se separovat proměnné:

$$v \frac{dF}{dx} G - \frac{1}{m} \frac{dV}{dx} F \frac{dG}{dv} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dF}{F dx} = \frac{1}{m} \frac{dG}{G v dv}$$

Na levé straně rovnosti jsou všechny proměnné funkcí souřadnice, na pravé straně funkcí rychlosti. Je zřejmé, že mají-li se sobě rovnat dvě funkce různých proměnných, musí být obě konstantní. Označme tuto konstantu $-\beta$:

$$\frac{dF}{F dx} = -\beta \quad \Rightarrow \quad \frac{dF}{F} = -\beta dx \quad \Rightarrow \quad F(x) = K_x \exp[-\beta V(x)]$$

$$\frac{1}{m} \frac{dG}{G v dv} = -\beta \quad \Rightarrow \quad \frac{dG}{G} = -\beta m v dv \quad \Rightarrow \quad G(v) = K_v \exp[-\beta m v^2/2]$$

Celkové řešení je

$$f(x, v) = F(x) \cdot G(v) = K \exp \left[-\beta \left(\frac{mv^2}{2} + V(x) \right) \right]$$

Řešení má skutečně charakter kanonického rozdělení. Hodnotu koeficientu β bychom zjistili porovnáním s termodynamikou, stejně jako při odvození kanonického rozdělení. ♦

Boltzmannova rovnice v chaotických rychlostech

Vždy musíme rozlišovat mezi třemi rychlostmi:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_\alpha & \text{ fázová proměnná} \\ \mathbf{u}_\alpha(t, \mathbf{x}) & \equiv \langle \mathbf{v}_\alpha \rangle \text{ rychlostní pole (průměrná, středovaná rychlost)} \\ \mathbf{w}_\alpha & \equiv \mathbf{v}_\alpha - \mathbf{u}_\alpha \text{ chaotická (tepelná) složka rychlosti} \end{aligned} \quad (3.202)$$

Doposud jsem využívali fázový prostor se sedmi proměnnými $(t, \mathbf{x}, \mathbf{v}_\alpha)$. Fázová rychlost obsahuje část odpovídající proudění i tepelnou část $(\mathbf{v}_\alpha = \mathbf{u}_\alpha + \mathbf{w}_\alpha)$. Někdy je výhodné pracovat s proměnnými obsahujícími jen tepelnou část pohybu, tj. provést transformaci

$$(t, \mathbf{x}, \mathbf{v}_\alpha) \rightarrow (t, \mathbf{x}, \mathbf{w}_\alpha).$$

V Boltzmannově rovnici potom musíme nahradit derivace a rychlosti podle schématu:

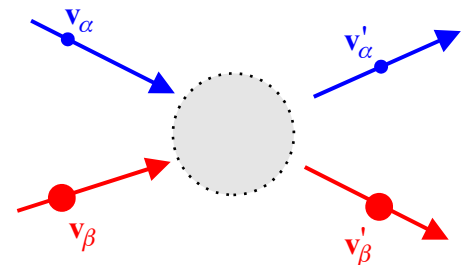
$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} & \rightarrow \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial w_k}{\partial t} \frac{\partial}{\partial w_k} = \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial u_k}{\partial t} \frac{\partial}{\partial w_k}, \\ \frac{\partial}{\partial x_j} & \rightarrow \frac{\partial}{\partial x_j} + \frac{\partial w_k}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial w_k} = \frac{\partial}{\partial x_j} - \frac{\partial u_k}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial w_k}, \\ \frac{\partial}{\partial v_j} & \rightarrow \frac{\partial}{\partial w_j}, \\ v_j & \rightarrow w_j + u_j(t, \mathbf{x}). \end{aligned}$$

Výsledek je

$$\begin{aligned} \frac{d f_\alpha}{dt} + (\mathbf{w}_\alpha \cdot \nabla) f_\alpha + \left(\frac{\mathbf{F}_\alpha}{m_\alpha} - \frac{d \mathbf{u}_\alpha}{dt} \right) \cdot \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mathbf{w}_\alpha} - (\mathbf{w}_\alpha \cdot \nabla) \left(\mathbf{u}_\alpha \cdot \frac{\partial f_\alpha}{\partial \mathbf{w}_\alpha} \right) &= \sum_\beta S_{\alpha\beta}, \\ \text{kde } \frac{d}{dt} &\equiv \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u}_\alpha \cdot \nabla. \end{aligned} \quad (3.203)$$

3.12.2. Boltzmannův srážkový člen

V této kapitole se budeme zabývat pravou stranou Boltzmannovy rovnice, tedy srážkami. Předpokládejme srážku dvou částic α a β . Nejprve přejdeme od rychlostí částic \mathbf{v}_α a \mathbf{v}_β k relativní $\mathbf{v}_{\alpha\beta}$ a těžišťové $\mathbf{v}_{(\alpha\beta)}$ rychlosti. Transformace jedním směrem má tvar:



$$\begin{aligned} \mathbf{v}_{\alpha\beta} &= \mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}_\beta; \\ \mathbf{v}_{(\alpha\beta)} &= \frac{m_\alpha \mathbf{v}_\alpha + m_\beta \mathbf{v}_\beta}{m_\alpha + m_\beta}. \end{aligned} \quad (3.204)$$

Inverzní transformace má tvar:

$$\begin{aligned}\mathbf{v}_\alpha &= \mathbf{v}_{(\alpha\beta)} + \frac{m_\beta}{m_\alpha + m_\beta} \mathbf{v}_{\alpha\beta} ; \\ \mathbf{v}_\beta &= \mathbf{v}_{(\alpha\beta)} - \frac{m_\alpha}{m_\alpha + m_\beta} \mathbf{v}_{\alpha\beta} .\end{aligned}\tag{3.205}$$

Zformulujme v nových proměnných zákon zachování energie a hybnosti:

$$\begin{aligned}\mathbf{p} &= m_\alpha \mathbf{v}_\alpha + m_\beta \mathbf{v}_\beta = (m_\alpha + m_\beta) \mathbf{v}_{(\alpha\beta)} = \text{const}, \\ E &= \frac{1}{2} m_\alpha \mathbf{v}_\alpha^2 + \frac{1}{2} m_\beta \mathbf{v}_\beta^2 = \frac{1}{2} (m_\alpha + m_\beta) \mathbf{v}_{(\alpha\beta)}^2 + \frac{1}{2} \frac{m_\alpha m_\beta}{m_\alpha + m_\beta} \mathbf{v}_{\alpha\beta}^2 = \text{const} .\end{aligned}$$

Zákon zachování hybnosti vede na zachování těžišťové rychlosti. Zákon zachování energie v kombinaci se zákonem zachování hybnosti vede na zachování velikosti vzájemné rychlosti:

- *Těžišťová rychlost obou částic se při srážce nemění.*
- *Velikost vzájemné rychlosti dvou částic se při srážce nemění.*

$$\begin{aligned}\mathbf{v}_{(\alpha\beta)} &= \text{const} , \\ |\mathbf{v}_{\alpha\beta}| &= \text{const} .\end{aligned}\tag{3.206}$$

Jediná veličina, která se při srážce mění je směr vzájemné rychlosti. Zavedme proto dvě nové veličiny charakterizující srážku:

$$\begin{aligned}g_{\alpha\beta} &\equiv |\mathbf{v}_{\alpha\beta}| ; \\ \mathbf{k}_{\alpha\beta} &\equiv \frac{\mathbf{v}_{\alpha\beta}}{|\mathbf{v}_{\alpha\beta}|} .\end{aligned}\tag{3.207}$$

První veličina je velikost vzájemné rychlosti a po celou dobu srážky se nemění ($g_{\alpha\beta} = g'_{\alpha\beta}$).

Druhá veličina je směr vzájemné rychlosti a představuje 2 stupně volnosti srážky (dvě složky vektoru \mathbf{k} , třetí lze dopočítat, protože jde o vektor jednotkový).

Účinný průřez srážky

Dále zavedme účinný průřez srážky σ při konstantním $g_{\alpha\beta}$ jako pravděpodobnost

$$\sigma(\mathbf{k}_{\alpha\beta} | \mathbf{k}'_{\alpha\beta} ; g_{\alpha\beta}) ,$$

která je normována tak, aby

$$dw = g_{\alpha\beta} \sigma(\mathbf{k}_{\alpha\beta} | \mathbf{k}'_{\alpha\beta} ; g_{\alpha\beta}) d^2 \mathbf{k}'_{\alpha\beta} dt\tag{3.208}$$

byla podmíněná pravděpodobnost, že jednotkový vektor ve směru relativní rychlosti bude po srážce ležet v intervalu $(\mathbf{k}'_{\alpha\beta}, \mathbf{k}'_{\alpha\beta} + d\mathbf{k}'_{\alpha\beta})$.

Účinný průřez se nemění při:

- obrácení pohybu částic: $\sigma(\mathbf{k}_{\alpha\beta} | \mathbf{k}'_{\alpha\beta} ; g_{\alpha\beta}) = \sigma(-\mathbf{k}'_{\alpha\beta} | -\mathbf{k}_{\alpha\beta} ; g_{\alpha\beta})$
- Při inverzi souřadnicové soustavy: $\sigma(\mathbf{k}_{\alpha\beta} | \mathbf{k}'_{\alpha\beta} ; g_{\alpha\beta}) = \sigma(-\mathbf{k}_{\alpha\beta} | -\mathbf{k}'_{\alpha\beta} ; g_{\alpha\beta})$

Z obou vlastností plyne důležitý symetrický vztah

$$\mathbf{!} \quad \sigma(\mathbf{k}_{\alpha\beta} | \mathbf{k}'_{\alpha\beta} ; g_{\alpha\beta}) = \sigma(\mathbf{k}'_{\alpha\beta} | \mathbf{k}_{\alpha\beta} ; g_{\alpha\beta}) .\tag{3.209}$$

Boltzmannův srážkový integrál

Nyní již můžeme napsat srážkový člen na pravé straně Boltzmannovy rovnice jako

$$S_{\alpha\beta} = \int \left[f_{\alpha}(t, \mathbf{x}, \mathbf{v}'_{\alpha}) f_{\beta}(t, \mathbf{x}, \mathbf{v}'_{\beta}) - f_{\alpha}(t, \mathbf{x}, \mathbf{v}_{\alpha}) f_{\beta}(t, \mathbf{x}, \mathbf{v}_{\beta}) \right] \cdot g_{\alpha\beta} \sigma(\mathbf{k}_{\alpha\beta} | \mathbf{k}'_{\alpha\beta}; g_{\alpha\beta}) d^2 \mathbf{k}'_{\alpha\beta} d^3 \mathbf{v}_{\beta} \quad (3.210)$$

Interpretace je zřejmá. Pravděpodobnost srážky dvou částic je úměrná součinu hustot pravděpodobností obou částic (tj. výskytu částic v daném místě fázového prostoru) násobené účinným průřezem srážky. První člen popisuje příznivé jevy, kdy ze všech ostatních oblastí fázového prostoru se po srážce částice dostanou do daného místa fázového prostoru. Druhý člen jsou nepříznivé případy, kdy částice z daného místa fázového prostoru po srážce uniknou. Integrace je provedena přes volné parametry srážky. Díky vlastnosti (3.209) bylo možné oba účinné průřezy zapsat jednotně a vytknout z hranaté závorky.

Srážkový invariant

Označme ψ_{α} nějaký sumační invariant (hmotnost, hybnost, energie). Potom pro srážkový člen platí velmi důležitý vztah

$$! \quad \sum_{\alpha, \beta} \int \psi_{\alpha} S_{\alpha\beta} d^3 \mathbf{v}_{\alpha} = 0. \quad (3.211)$$

Důkaz tohoto vztahu je sice jednoduchý, ale poněkud pracný a proto ho může méně pozorný student vynechat.

Důkaz:

$$| S = \sum_{\alpha, \beta} \int \psi_{\alpha} S_{\alpha\beta} d^3 \mathbf{v}_{\alpha} = \sum_{\alpha, \beta} \int \psi_{\alpha} \left[f'_{\alpha} f'_{\beta} - f_{\alpha} f_{\beta} \right] \cdot g_{\alpha\beta} \sigma(\mathbf{k}_{\alpha\beta} | \mathbf{k}'_{\alpha\beta}; g_{\alpha\beta}) d^2 \mathbf{k}'_{\alpha\beta} d^3 \mathbf{v}_{\alpha} d^3 \mathbf{v}_{\beta}$$

V integraci provedeme transformaci k těžišťové a relativní rychlosti podle schématu

$$d^3 \mathbf{v}_{\alpha} d^3 \mathbf{v}_{\beta} = d^3 \mathbf{v}_{(\alpha\beta)} d^3 \mathbf{v}_{\alpha\beta} = d^3 \mathbf{v}_{(\alpha\beta)} g_{\alpha\beta}^2 d g_{\alpha\beta} d^2 \mathbf{k}_{\alpha\beta}.$$

Výsledek bude

$$| S = \sum_{\alpha\beta} \int \psi_{\alpha} \left[f'_{\alpha} f'_{\beta} - f_{\alpha} f_{\beta} \right] g_{\alpha\beta}^3 \sigma(\mathbf{k}_{\alpha\beta} | \mathbf{k}'_{\alpha\beta}; g_{\alpha\beta}) d^2 \mathbf{k}'_{\alpha\beta} d^2 \mathbf{k}_{\alpha\beta} d g_{\alpha\beta} d^3 \mathbf{v}_{(\alpha\beta)}.$$

Nyní zaměníme čárkované a nečárkované veličiny a použijeme relace

$$g'_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta}; \quad \mathbf{v}'_{(\alpha\beta)} = \mathbf{v}_{(\alpha\beta)}; \quad \sigma(\mathbf{k} | \mathbf{k}'; g_{\alpha\beta}) = \sigma(\mathbf{k}' | \mathbf{k}; g_{\alpha\beta})$$

Výsledek bude

$$| S = \sum_{\alpha\beta} \int \psi'_{\alpha} \left[f_{\alpha} f_{\beta} - f'_{\alpha} f'_{\beta} \right] g_{\alpha\beta}^3 \sigma(\mathbf{k}_{\alpha\beta} | \mathbf{k}'_{\alpha\beta}; g_{\alpha\beta}) d^2 \mathbf{k}'_{\alpha\beta} d^2 \mathbf{k}_{\alpha\beta} d g_{\alpha\beta} d^3 \mathbf{v}_{(\alpha\beta)}.$$

Jako další krok provedeme symetrizaci, napíšeme výsledek jako polovinu posledního kroku a polovinu předposledního:

$$| S = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \int (\psi_{\alpha} - \psi'_{\alpha}) \left[f'_{\alpha} f'_{\beta} - f_{\alpha} f_{\beta} \right] g_{\alpha\beta}^3 \sigma(\mathbf{k}_{\alpha\beta} | \mathbf{k}'_{\alpha\beta}; g_{\alpha\beta}) d^2 \mathbf{k}'_{\alpha\beta} d^2 \mathbf{k}_{\alpha\beta} d g_{\alpha\beta} d^3 \mathbf{v}_{(\alpha\beta)}.$$

V dalším kroku zaměníme indexy α a β a opět provedeme symetrizaci:

$$| S = \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta} \int (\psi_{\alpha} + \psi_{\beta} - \psi'_{\alpha} - \psi'_{\beta}) \left[f'_{\alpha} f'_{\beta} - f_{\alpha} f_{\beta} \right] g_{\alpha\beta}^3 \sigma(\dots) d^2 \mathbf{k}'_{\alpha\beta} d^2 \mathbf{k}_{\alpha\beta} d g_{\alpha\beta} d^3 \mathbf{v}_{(\alpha\beta)}.$$

Pro sumační invarianty je ale první závorka nulová a proto $S = 0$. ◆

3.12.3. Rovnice přenosu (momentová rovnice)

Často nepotřebujeme pravděpodobnostní informace o celém fázovém prostoru, ale postačí nám informace jen o vývoji dynamických proměnných v čase a v poloze. Přes informace

o rozložení v rychlostech je možné vystředovat. Nezapomeňte, že pravděpodobnosti jsou normovány k počtu částic a proto podle (3.199) je

$$\mathbf{u}_\alpha(t, \mathbf{x}) = \frac{\int \mathbf{v}_\alpha f_\alpha(t, \mathbf{x}, \mathbf{v}_\alpha) d^3 \mathbf{v}_\alpha}{\int f_\alpha(t, \mathbf{x}, \mathbf{v}_\alpha) d^3 \mathbf{v}_\alpha}.$$

Ztráta informace o proměnné \mathbf{v}_α způsobená středováním vede od statistiky k rovnicím kontinua. Vynásobme Boltzmannovu rovnici (3.201) libovolným sumačním invariantem $\phi_\alpha(\mathbf{v}_\alpha)$ a vystředujeme přes rychlostní proměnné:

$$\int \phi_\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial t} d^3 \mathbf{v}_\alpha + \int \phi_\alpha (\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{x}}) f_\alpha d^3 \mathbf{v}_\alpha + \int \frac{\phi_\alpha}{m_\alpha} (\mathbf{F}_\alpha \cdot \nabla_{\mathbf{v}}) f_\alpha d^3 \mathbf{v}_\alpha = \int \phi_\alpha \sum_{\beta} S_{\alpha\beta} d^3 \mathbf{v}_\alpha.$$

Postupně nyní upravíme všechny tři členy na levé straně:

První člen:

$$\int \phi_\alpha(\mathbf{v}_\alpha) \frac{\partial f_\alpha}{\partial t} d^3 \mathbf{v}_\alpha = \frac{\partial}{\partial t} \int \phi_\alpha f_\alpha d^3 \mathbf{v}_\alpha = \frac{\partial}{\partial t} n_\alpha(t, \mathbf{x}) \langle \phi_\alpha \rangle_{\mathbf{v}} = \frac{\partial}{\partial t} \langle n_\alpha \phi_\alpha \rangle_{\mathbf{v}}.$$

Druhý člen:

$$\int \phi_\alpha(\mathbf{v}_\alpha) v_{i\alpha} \frac{\partial f_\alpha}{\partial x_i} d^3 \mathbf{v}_\alpha = \frac{\partial}{\partial x_i} \int \phi_\alpha(\mathbf{v}_\alpha) v_{i\alpha} f_\alpha d^3 \mathbf{v}_\alpha = \frac{\partial}{\partial x_i} n_\alpha(t, \mathbf{x}) \langle \phi_\alpha v_{i\alpha} \rangle_{\mathbf{v}} = \frac{\partial}{\partial x_i} \langle n_\alpha \phi_\alpha v_{i\alpha} \rangle_{\mathbf{v}}$$

Třetí člen:

$$\begin{aligned} \int \frac{\phi_\alpha(\mathbf{v}_\alpha)}{m_\alpha} F_{k\alpha}(t, \mathbf{x}, \mathbf{v}_\alpha) \frac{\partial f_\alpha}{\partial v_{k\alpha}} d^3 \mathbf{v}_\alpha & \stackrel{\text{(p.p.)}}{=} \left[\frac{\phi_\alpha F_{k\alpha} f_\alpha}{m_\alpha} \right]_{\partial\Omega} - \frac{1}{m_\alpha} \int \frac{\partial}{\partial v_{k\alpha}} [\phi_\alpha F_{k\alpha}] f_\alpha d^3 \mathbf{v}_\alpha = \\ & = - \frac{1}{m_\alpha} \left\langle n_\alpha \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_\alpha} (\phi_\alpha \mathbf{F}_\alpha) \right\rangle_{\mathbf{v}}. \end{aligned}$$

Při úpravě třetího členu musíme předpokládat, že silové pole může být i funkcí rychlostí (například magnetická složka Lorentzovy síly). Provedli jsme integraci per partes. První člen je nulový, protože na hranicích oblasti předpokládáme nulové hustoty pravděpodobnosti výskytu částic. Středováním přes rychlostní prostor z Boltzmannovy rovnice zůstane

$$\text{!} \quad \frac{\partial}{\partial t} \langle n_\alpha \phi_\alpha \rangle_{\mathbf{v}} + \frac{\partial}{\partial x_i} \langle n_\alpha \phi_\alpha v_{i\alpha} \rangle_{\mathbf{v}} - \frac{1}{m_\alpha} \left\langle n \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_\alpha} (\phi_\alpha \mathbf{F}_\alpha) \right\rangle_{\mathbf{v}} = \int \phi_\alpha \sum_{\beta} S_{\alpha\beta} d^3 \mathbf{v}_\alpha. \quad (3.212)$$

Jde o rovnici přenosu (momentovou rovnici), která je základem *teorie kontinua*. Než si o této rovnici řekneme trochu více, napíšeme ji pro elektromagnetickou interakci

$$\mathbf{F}_\alpha = Q_\alpha \mathbf{E} + Q_\alpha \mathbf{v}_\alpha \times \mathbf{B}.$$

Při derivování třetího členu v rychlostech musíme přejít buď ke složkám nebo využít definice vektorového součinu přes Levi-Civitův tenzor. Postup je přímočarý s výsledkem:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle n_\alpha \phi_\alpha \rangle_{\mathbf{v}} + \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \langle n_\alpha \phi_\alpha \mathbf{v}_\alpha \rangle_{\mathbf{v}} - \frac{Q_\alpha}{m_\alpha} \left\langle n_\alpha (\mathbf{E} + \mathbf{v}_\alpha \times \mathbf{B}) \frac{\partial \phi_\alpha}{\partial \mathbf{v}_\alpha} \right\rangle_{\mathbf{v}} = \int \phi_\alpha \sum_{\beta} S_{\alpha\beta} d^3 \mathbf{v}_\alpha \quad (3.213)$$

Poznámky:

- Statistická fyzika využívá proměnné $(t, \mathbf{x}, \mathbf{v}_\alpha)$. Po středování přes rychlostní prostor ztrácíme část informace. Vystředované proměnné jsou jen funkcí (t, \mathbf{x}) . Sama střední hodnota rychlosti

$\mathbf{u}_\alpha(t, \mathbf{x})$ se ale v rovnicích kontinua samozřejmě objevuje. Jen ztrácíme statistickou informaci o rozložení rychlostí.

- Celá rovnice přenosu má tvar rovnice kontinuity. První člen je časová derivace hustoty aditivní veličiny, pak následuje divergence toku veličiny. Třetí člen odpovídá zdrojovým členům od polí a pravá strana zdrojovým členům od srážek. Proto se rovnici říká rovnice přenosu – popisuje jak tečou (přenáší se) různé veličiny.
- V rovnici přenosu je volná funkce rychlosti ϕ_α . Za ní se dosazují různé mocniny rychlosti a tím získáváme tzv. momenty Boltzmannovy rovnice. Proto se rovnici přenosu říká *momentová rovnice*.
- Sečteme-li momentové rovnice pro všechny druhy částic α , bude pravá strana podle vztahu (3.211) nulová:

$$\sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} \langle n_{\alpha} \phi_{\alpha} \rangle_{\mathbf{v}} + \nabla_{\mathbf{x}} \cdot \langle n_{\alpha} \phi_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha} \rangle_{\mathbf{v}} - \frac{Q_{\alpha} n_{\alpha}}{m_{\alpha}} \left\langle (\mathbf{E} + \mathbf{v}_{\alpha} \times \mathbf{B}) \frac{\partial \phi_{\alpha}}{\partial \mathbf{v}_{\alpha}} \right\rangle_{\mathbf{v}} = 0.$$

Tomuto přiblížení říkáme jednotekutinový model. Příspěvky od srážek se v jednotekutinovém modelu vzájemně vyruší.

- Pro nultý moment můžeme položit ϕ_α rovno jedné a v jednotekutinovém přiblížení dostaneme rovnici kontinuity:

$$\frac{\partial}{\partial t} n + \frac{\partial}{\partial x_i} j_i = 0; \quad n \equiv \sum_{\alpha} n_{\alpha}, \quad \mathbf{j} \equiv \sum_{\alpha} n_{\alpha} \mathbf{u}_{\alpha}.$$

Z rovnice kontinuity počítáme časový vývoj koncentrace (nultého momentu Boltzmannovy rovnice). Ve druhém členu se ale objevila nová veličina – tok částic \mathbf{j} obsahující střední hodnotu rychlosti proudění. Proto musíme mít i rovnici pro časový vývoj toku částic (rychlosti) neboli pohybovou rovnici. Získáme ji jako první moment Boltzmannovy rovnice položením $\phi_\alpha = v_{i\alpha}$. Výsledkem je:

$$\frac{\partial}{\partial t} j_i + \frac{\partial}{\partial x_j} P_{ij} = 0.$$

V pohybové rovnici se objevuje další nová veličina – tenzor tlaku. Obsahuje dynamický tlak (tok hybnosti), běžný tlak látky (skalární složka odpovídající chaotickému pohybu), viskozitu (tenzorová část tlaku) a u elektromagnetické interakce Maxwellův tenzor prnutí (tlak způsobený přítomností elektrických a magnetických polí. Jako další moment Boltzmannovy rovnice získáme rovnici pro časový vývoj tenzoru tlaku (odpovídá rovnici pro přenos energie, jde o kvadráty rychlostí):

$$\frac{\partial}{\partial t} P_{ij} + \frac{\partial}{\partial x_k} Q_{ijk} = 0.$$

V druhém členu se opět objevuje nová veličina popisující tepelný tok. V této proceduře bychom mohli pokračovat libovolně daleko a získáme tak nekonečnou posloupnost momentových rovnic pro kontinuum. V praxi se soustava uzavírá nějakým algebraickým vztahem (například Fourierovým zákonem pro tepelný tok) po konečném počtu momentů.

- V teorii plazmatu se často využívá i vícetekutinový model (plazma se skládá z tekutiny elektronů, tekutin různých typů iontů a tekutiny neutrálních částic). V tomto přiblížení nevymizí srážkové členy a je třeba s nimi počítat.
- Chceme-li úplnější informaci o systému, musíme řešit Boltzmannovou rovnici doplněnou o příslušné polní rovnice. Postačí-li nám informace na úrovni kontinua, opíráme naše výpočty o soustavu momentových rovnic.

3.12.4. První tři momenty

Uveďme na závěr první tři momenty Boltzmannovy rovnice zapsané pomocí střední rychlosti proudění $\mathbf{u}_\alpha \equiv \langle \mathbf{v}_\alpha \rangle$ a tepelné rychlosti $\mathbf{w}_\alpha \equiv \mathbf{v}_\alpha - \mathbf{u}_\alpha$. V momentové rovnici (3.213) dosadíme za ϕ_α postupně funkce m_α , $m_\alpha v_{\alpha k}$ a $m_\alpha v_{\alpha}^2 / 2$ a poté rychlost rozdělíme na uspořádanou a tepelnou část $v_{\alpha k} = u_{\alpha k} + w_{\alpha k}$. Nezapomeňte, že $\langle \mathbf{w}_\alpha \rangle = 0$.

Nultý moment ($\phi_\alpha = m_\alpha$), rovnice kontinuity

Po sečtení momentových rovnic pro všechny druhy částic (přes α) získáme

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial J_k}{\partial x_k} = 0, \quad (3.214)$$

kde jsme označili hustotu a tok hmoty

$$\rho_\alpha \equiv m_\alpha n_\alpha, \quad \rho \equiv \sum \rho_\alpha, \quad \mathbf{J}_\alpha \equiv \rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha, \quad \mathbf{J} \equiv \sum \mathbf{J}_\alpha.$$

Pokud bychom nesečetli všechny momentové rovnice, získali bychom oddělené rovnice kontinuity pro každý druh částic:

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial J_{k\alpha}}{\partial x_k} = 0, \quad (3.215)$$

První moment ($\phi_\alpha = m_\alpha v_{k\alpha}$), pohybová rovnice (zachování hybnosti)

Po dosažení prvního momentu budou mít momentové rovnice pro jednotlivé druhy částic nenulové pravé strany. Vzhledem k tomu, že ale ϕ_α je sumační invariant, získáme po sečtení všech rovnic a elementárních úpravách jednoduchý výraz s nulou na pravé straně

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho \mathbf{u} + \mathbf{D} \times \mathbf{B}]_i + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\sum_\alpha T_{ij}^\alpha + T_{ij}^E + T_{ij}^M \right] = 0, \quad (3.216)$$

ve kterém jsme označili

$$\begin{aligned} \mathbf{u} &\equiv \sum_\alpha n_\alpha m_\alpha \mathbf{u}_\alpha / \rho, & \text{neboli} & & \rho \mathbf{u} &= \sum_\alpha \mathbf{J}_\alpha; \\ T_{ij}^\alpha &\equiv \rho_\alpha \langle v_{i\alpha} v_{j\alpha} \rangle, & \mathbf{T}^\alpha &= \rho_\alpha \langle \mathbf{v}_\alpha \otimes \mathbf{v}_\alpha \rangle; \\ T_{ij}^E &\equiv \varepsilon_0 \left(\frac{E^2}{2} \delta_{ij} - E_i E_j \right), & \mathbf{T}^E &= \frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}}{2} \hat{\mathbf{1}} - \mathbf{E} \otimes \mathbf{D}; \\ T_{ij}^M &\equiv \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{B^2}{2} \delta_{ij} - B_i B_j \right), & \mathbf{T}^M &= \frac{\mathbf{H} \cdot \mathbf{B}}{2} \hat{\mathbf{1}} - \mathbf{H} \otimes \mathbf{B}. \end{aligned} \quad (3.217)$$

Odvozená rovnice je zákonem zachování hybnosti pro soustavu částic a elektromagnetického pole. První člen v časové derivaci má význam hustoty hybnosti látky $\rho \mathbf{u}$, což je ale současně tok hmoty z rovnice kontinuity. Druhý člen $\mathbf{D} \times \mathbf{B}$ je hustotou hybnosti elektromagnetického pole. V prostorových derivacích se nacházejí *tenzory toku hybnosti* částic, elektrického a magnetického pole. Středování se provádí přes rychlostní prostor:

$$T_{ij}^\alpha \equiv \rho_\alpha \langle v_{i\alpha} v_{j\alpha} \rangle = m_\alpha \int v_{i\alpha} v_{j\alpha} f_\alpha d^3 v_\alpha.$$

Celková hybnost soustavy látka + pole se zachovává. Hybnost samotného pole ani částic se nezachovává:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{D} \times \mathbf{B}) + \vec{\nabla} \cdot (\vec{\mathbf{T}}^E + \vec{\mathbf{T}}^M) &= -\rho_Q \mathbf{E} - \rho_Q \mathbf{v} \times \mathbf{B}, \\ \frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{u}) + \vec{\nabla} \cdot \left(\sum_\alpha \vec{\mathbf{T}}^\alpha \right) &= \rho_Q \mathbf{E} + \rho_Q \mathbf{v} \times \mathbf{B}. \end{aligned}$$

Časovou změnou hustoty hybnosti je u částic hustota Lorentzovy síly vystupující na pravé straně. U elektromagnetického pole je na pravé straně člen s opačným znaménkem, vztah lze

odvodit přímo z Maxwellových rovnic. Teprve součet obou rovnic dá na pravé straně nulu. Kdybychom chtěli rozepsat zákon zachování hybnosti pro jednotlivé druhy částic (momentové rovnice nesečteme), objeví se na pravých stranách ještě srážkové členy:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_\alpha \mathbf{u}_\alpha) + \vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{T}}^\alpha = \rho_Q^\alpha \mathbf{E} + \rho_Q^\alpha \mathbf{u}_\alpha \times \mathbf{B} + \sum_\beta \int m_\alpha \mathbf{v}_\alpha S_{\alpha\beta} d^3 \mathbf{v}_\alpha .$$

V součtu přes α potom vymizí neboť jde o srážkové invarianty.

Tenzor toku hybnosti částic lze snadno rozepsat pomocí uspořádané a chaotické složky rychlosti ($\mathbf{v} = \mathbf{u} + \mathbf{w}$) na dvě části:

$$T_{ij}^\alpha = \rho_\alpha u_{i\alpha} u_{j\alpha} + P_{ij}^\alpha ; \quad P_{ij}^\alpha \equiv \rho_\alpha \langle w_{i\alpha} w_{j\alpha} \rangle = m_\alpha \int (v_{i\alpha} - u_{i\alpha})(v_{j\alpha} - u_{j\alpha}) f_\alpha d^3 v_\alpha .$$

První část souvisí s přenosem hybnosti prouděním, druhá se nazývá tenzor tlaku a souvisí s chaotickými pohyby. V invariantním zápisu lze pro tenzor tlaku psát

$$\vec{\mathbf{P}}^\alpha \equiv m_\alpha \int \mathbf{w}_\alpha \otimes \mathbf{w}_\alpha f_\alpha d^3 v_\alpha = m_\alpha \int (\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{u}_\alpha) \otimes (\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{u}_\alpha) f_\alpha d^3 v_\alpha$$

Tenzor tlaku lze dále rozdělit na skalární tlak a viskózní část s nulovou stopou (součtem diagonálních členů):

$$P_{ij}^\alpha \equiv \rho_\alpha \langle w_{i\alpha} w_{j\alpha} \rangle = \rho_\alpha \left\langle \frac{\mathbf{w}_\alpha^2}{3} \delta_{ij} \right\rangle + \rho_\alpha \left\langle w_{i\alpha} w_{j\alpha} - \frac{\mathbf{w}_\alpha^2}{3} \delta_{ij} \right\rangle \equiv p_\alpha \delta_{ij} - V_{ij}^\alpha .$$

Viskózní tenzor brání toku hybnosti, a proto se definuje se záporným znaménkem.

Druhý moment ($\phi_\alpha = m_\alpha v_\alpha^2 / 2$), pohybová rovnice (zachování hybnosti)

Obdobným postupem jako u předchozích momentů lze získat zákon zachování energie ve tvaru

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho u^2}{2} + e + \frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}}{2} + \frac{\mathbf{H} \cdot \mathbf{B}}{2} \right) + \nabla \cdot \left(\frac{\rho u^2}{2} \mathbf{u} + e \mathbf{u} + \vec{\mathbf{P}} \cdot \vec{\mathbf{u}} + \mathbf{q} + \mathbf{E} \times \mathbf{H} \right) = 0 . \quad (3.218)$$

Vnitřní energii a tepelný tok jsme označili

$$\mathbf{e}_\alpha \equiv \rho_\alpha \left\langle \frac{w_\alpha^2}{2} \right\rangle ; \quad \mathbf{e} \equiv \sum_\alpha \mathbf{e}_\alpha ; \quad \mathbf{q}_\alpha \equiv \rho_\alpha \left\langle \frac{w_\alpha^2}{2} \mathbf{w}_\alpha \right\rangle ; \quad \mathbf{q} \equiv \sum_\alpha \mathbf{q}_\alpha .$$

V časové derivaci jsou hustoty energií (kinetické, vnitřní, elektrické, magnetické), v prostorové derivaci jsou *toky energií* (proudění, tok vnitřní energie, tok tlakové energie, tepelný tok, tok elektromagnetické energie – Poyntingův vektor). Zákon zachování energie opět platí pro soustavu všech druhů částic a pole. Oddělené zákony zachování mají nenulové pravé strany, na kterých se objevuje hustota Jouleova výkonu.:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho u^2}{2} + e \right) + \nabla \cdot \left(\frac{\rho u^2}{2} \mathbf{u} + e \mathbf{u} + \vec{\mathbf{P}} \cdot \vec{\mathbf{u}} + \mathbf{q} \right) = \mathbf{j} \cdot \mathbf{E} ,$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}}{2} + \frac{\mathbf{H} \cdot \mathbf{B}}{2} \right) + \nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = - \mathbf{j} \cdot \mathbf{E} .$$

Pokud nesečteme momentové rovnice a budeme uvažovat zákony zachování energie pro jednotlivé druhy částic zvlášť, objeví se na pravé straně ještě srážkové členy (ty dají v součtu jakožto srážkový invariant nulu):

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho_\alpha u_\alpha^2}{2} + e_\alpha \right) + \nabla \cdot \left(\frac{\rho_\alpha u_\alpha^2}{2} \mathbf{u}_\alpha + e_\alpha \mathbf{u}_\alpha + \vec{\mathbf{P}}^\alpha \cdot \bar{\mathbf{u}}_\alpha + \mathbf{q}_\alpha \right) = \mathbf{j}_\alpha \cdot \mathbf{E} + \sum_\beta \int \frac{m_\alpha v_\alpha^2}{2} S_{\alpha\beta} d^3 v_\alpha.$$

Pochopitelně by bylo možné odvozovat další momenty Boltzmannovy rovnice, jejich struktura bude ale stále složitější a interpretace jednotlivých členů obtížnější.