

Kapitola 5

Základy statistického popisu termodynamiky

5.1 Základní teoretické pojmy a formalismus statistické mechaniky

Cílem termodynamiky je popis a pochopení chování makroskopických systémů, které jsou v rovnováze s tepelným rezervoárem. Termodynamika sama o sobě nemůže zdůvodnit, odkud se berou základní zákonitosti a zda jsou v souladu s mikroskopickou dynamikou elementárních objektů, ze kterých se makroskopické objekty, jako základní elementy termodynamického popisu, skládají. První termodynamický zákon je samozřejmě přímým důsledkem zákona zachování energie v makroskopických podmínkách. K jeho přijetí nepotřebujeme bližší znalost mikroskopické dynamiky. Přijetí druhého termodynamického zákona a nevratnosti v termodynamice je méně přímočaré.

Podstatné pro termodynamický popis je to, že relevantní časová škála, na které pozorujeme makroskopické děje, je mnohem větší než časové škály mikroskopických procesů elementárních objektů, ze kterých se makroskopická tělesa skládají. Takže makroskopicky rovnovážný stav neznamena vymizení mikroskopické dynamiky, ale pouze nezávislost makroskopických parametrů na dynamických fluktuacích mikroskopických veličin. Termodynamická rovnováha z mikroskopického hlediska je tedy kvazistacionární stav, kde jsou mikroskopické dynamické fluktuace efektivně vystředovány. To znamená, že časový vývoj v termodynamice již není časovým vývojem mikroskopických objektů, ale vývojem veličin vystředovaných přes mikroskopické fluktuace. Takže v termodynamice nelze ani očekávat, že odvodíme z prvních mikroskopických principů dynamiku termodynamických stavů. Nicméně i tak je důležité zjistit, do jaké míry jsou důsledky nevratnosti z druhého termodynamického zákona v souladu s mikroskopickou dynamikou.

Třetí termodynamický zákon je v termodynamice čistě empirická záležitost a k jeho hlubšímu pochopení potřebujeme znát detaily mikroskopické dynamiky, hlavně pak makroskopickými důsledky rozdílu mezi klasickou a kvantovou mikroskopickou dynamikou.

V neposlední řadě k úplnému termodynamickému popisu potřebujeme znát stavové rovnice. Bez mikroskopického základu tyto rovnice lze pouze postulovat z expe-

rimentálních pozorování. Abychom omezili závislost termodynamického popisu na empirických a fenomenologických vstupních parametrech, pokusíme se dospět k termodynamickým zákonům a termodynamickému popisu z mikroskopické dynamiky. Tento postu rozdělíme do dvou částí. Nejdříve se pokusíme vybudovat termodynamiku v rámci klasické dynamiky částic a později pak termodynamiku kvantových systémů. První krok je jednodušší a je dostatečný pro vysokoteplotní děje. Kdežto druhý, úplnější postup je nezbytný pro správný nízkoteplotní popis termodynamické rovnováhy.

Základní reprezentační prostory pro klasickou a kvantovou mechaniku jsou různé. V prvním postupu budeme vycházet z klasické hamiltonovské mechaniky a z ní vyplývajícího statistického popisu ne plně mikroskopicky charakterizovatelného souboru mnoha částic. Tak vytvoříme rámec **klasické statistické mechaniky**. Jejím cílem je vytvořit mikroskopické modely pro stavové rovnice termodynamického popisu.

5.1.1 Fázový prostor, mikroskopické a makroskopické stavy

Statistická mechanika (fyzika) se zabývá popisem souboru N hmotných částic, jejichž dynamika se řídí zákony buďto klasické nebo kvantové mechaniky. I když kvantová mechanika je obecnější než mechanika klasická, přesto z pedagogických důvodů nejdříve rozebereme statistický popis klasických částic.

N klasických částic je popsáno $3N$ souřadnicemi $(x_1, y_1, z_1, \dots)$ a $3N$ hybnostmi $(p_{x1}, p_{y1}, p_{z1}, \dots)$. Tzn. že stavu N částic odpovídá bod v $6N$ -rozměrném fázovém prostoru. Obecně tento bod označíme $X = (q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) \in \mathbb{R}^{6N}$. Pohybové rovnice pro tento bod jsou Hamiltonovy rovnice

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \quad k = 1, 2, \dots, 3N \quad (5.1)$$

Jelikož Hamiltonovy rovnice jsou diferenciálními rovnicemi 1. řádu, potom pohyb hmotného bodu X v čase t je plně určen počáteční hodnotou X^0 v čase $t = 0$. Fázový prostor je tedy geometrickým prostorem transformujícím vývoj N -částicového systému do geometrické trajektorie. Ve statistické fyzice se budeme zabývat pouze hamiltoniány, které vedou na jednoznačné trajektorie (vyloučeny tedy jsou tzv. bifurkace dynamických trajektorií).

Nejjednodušším příkladem fázového prostoru je fázová rovina (qp) . Typickými trajektoriemi zde jsou harmonický oscilátor popsaný elipsami případně pohyb částice v potenciálové jámě (pravoúhelník).

Bodem v $6N$ -rozměrném fázovém prostoru budeme nazývat *mikroskopickým stavem*. Tento stav je jednoznačně určen $6N$ souřadnicemi ve fázovém prostoru. V praxi je však nemožné určit všech $6N$ parametrů jednoznačně definující evoluci N -částicového systému. Jelikož jsme schopni experimentálně určit pouze některé charakteristiky systému (globální integrály pohybu jako je např. energie), potom nemáme dostatečný počet proměnných, pomocí kterých bychom rozlišili jednotlivé mikroskopické stavy. Proto ne jednotlivé mikroskopické stavy jsou pro nás důležité, ale spíše soubory mikroskopických stavů, které vyhovují určitým makroskopickým podmínkám (např. mají stejnou energii, atd.) a které nazýváme *makroskopické stavy*. Úkolem fyzikální teorie je ze zadaných experimentálních faktů zkonstruovat dynamické rovnice pro fundamentální objekty daného

problému. Fundamentálními objekty jsou takové veličiny, které se dají dostupnými (experimentálními) prostředky rozlišit.

Jelikož v systémech s mnoha částicemi jsme schopni rozlišovat pouze makroskopické veličiny, jsou fundamentální objekty statistické mechaniky makroskopické stavy.

5.1.2 Statistický popis, fázová kapalina, Liouvilleův teorém

Mechanika, kde elementárními objekty jsou makroskopické stavy, se stává statistickou teorií, statistickou mechanikou. Makroskopickými stavy totiž do mechaniky vstupuje teorie pravděpodobnosti, neboť všechny mikroskopické stavy, které odpovídají jedinému makroskopickému stavu, jsou z hlediska statistické mechaniky ekvivalentní, a tedy nerozlišitelné. Tzn. statistický popis má v mechanice za cíl popsat vývoj neúplně určeného mechanického systému.

Předpokládejme nyní, že makroskopický stav je popsán souborem makroskopických veličin, funkcí na $6N$ -rozměrném prostoru $F_1(x), \dots, F_n(x)$, přičemž $n \ll N$. Potom makroskopickým stavem $\Phi = (f_1, \dots, f_n)$ je část *fázového objemu* Γ_Φ daná vzorem bodu $\Phi \in R^n$, tj.

$$\Gamma_\Phi = \{F_1^{-1}(f_1) \cap F_2^{-1}(f_2) \dots F_n^{-1}(f_n)\} \quad (5.2)$$

Tzn. makroskopický stav neurčuje mikroskopické souřadnice ve fázovém prostoru jednoznačně. Souřadnice ve fázovém prostoru X jsou náhodné veličiny a musíme přejít na statistický popis.

Od každé fyzikální teorie očekáváme, že je schopna determinovat vývoj elementárních objektů. Tak i statistická mechanika, jakožto fyzikální teorie, musí nalézt dynamickou rovnici pro makroskopické stavy nebo funkci na makroskopických stavech. Touto rovnicí je *Liouvilleova rovnice*, která je dynamickou rovnicí pro *fázovou kapalinu*. Jak jsme viděli, tak makroskopické veličiny jsou náhodnými proměnnými. Jevy jsou jednotlivé mikroskopické stavy, body fázového prostoru. Makroskopickému stavu odpovídá část (souvislá nebo nesouvislá) fázového objemu. Proto zavedeme *distribuční, rozdělovací funkci* (z teorie pravděpodobnosti) neboli fázovou hustotu pravděpodobnosti rozložení mikroskopických stavů odpovídajících danému makrostavu Φ . Označíme tuto hustotu $w(x, t)$. Liouvilleova rovnice je dynamickou rovnicí popisující časový vývoj funkce $w(x, t)$. Funkce $w(x, t)$ popisuje geometricky časový vývoj fázové kapaliny s hustotou $w(x, t)$. Ukážeme, že v důsledku Hamiltonových rovnic je fázová kapalina *nestlačitelná*. Vzhledem k makroskopickým stavům vyjadřuje $w(x, t)$ pravděpodobnost, že mikroskopický stav X v čase t realizuje makroskopický stav Φ .

Liouvilleova rovnice je přímým důsledkem Hamiltonových rovnic 5.1. Platí

$$\frac{dw(x, t)}{dt} = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial w}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial w}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right] + \frac{\partial w}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial w}{\partial q_i} \frac{dH}{dp_i} - \frac{\partial w}{\partial p_i} \frac{dH}{dq_i} \right] + \frac{\partial w}{\partial t} = \{w, H\} + \frac{\partial w}{\partial t}, \quad (5.3)$$

kde $\{ \}$ označuje Poissonovy závorky. V dalším kroku využijeme nestlačitelnosti fázové kapaliny. Tj.

$$\frac{d}{dt} |\Gamma(t)| = \frac{d}{dt} \int_{\Gamma_0} \frac{\partial X^t}{\partial X_0} dX^0 = 0, \quad (5.4)$$

kde $\frac{\partial X^t}{\partial X^0} = \det\left(\frac{\partial X_i^t}{\partial X_j^0}\right) = D(t)$ je jakobián kanonické transformace z času $t_0 \rightarrow t$. Předpokládáme, že jednotlivé fázové trajektorie se neprotínají, tj. kanonická transformace je jednoznačná. Označíme

$$a_{ij} = \frac{\partial X_i^t}{\partial X_j^0}; \quad \frac{\partial D}{\partial a_{ij}} = D_{ij}.$$

Z vlastností determinantu víme, že $\sum_k D_{ik} a_{jk} = \delta_{ij} D$. Platí tedy

$$\begin{aligned} \frac{dD}{dt} &= \sum_{i,k}^{6N} \frac{\partial D}{\partial a_{ik}} \frac{da_{ik}}{dt} = \sum_{i,k}^{6N} D_{ik} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial X_i^t}{\partial X_k^0} \right) = \sum_{i,k}^{6N} D_{ik} \frac{\partial \dot{X}_i^t}{\partial X_k^0} = \sum_{i,k,l}^{6N} D_{ik} \frac{\partial \dot{X}_i^t}{\partial X_l^t} \frac{\partial X_l^t}{\partial X_k^0} \\ &= \sum_{i,k}^{6N} D_{ik} a_{jk} \frac{\partial \dot{X}_i^t}{\partial X_l^t} = D \sum_l^{6N} \frac{\partial \dot{X}_l^t}{\partial X_l^t}. \end{aligned}$$

Z pohybových rovnic získáme

$$\sum_{j=1}^{6N} \frac{\partial \dot{X}_j}{\partial X_j} = \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} \right) = \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q_k \partial p_k} - \frac{\partial^2 H}{\partial p_k \partial q_k} \right) = 0.$$

S použitím těchto vztahů dostaneme

$$\frac{d}{dt} |\Gamma(t)| = \int_{\Gamma_0} \frac{d}{dt} D(t) dX^0 = 0.$$

Vztah (5.4) se někdy nazývá *Liouvilleův teorém* o nestlačitelnosti fázové kapaliny. Hustota na fázovém prostoru $w(x, t)$ musí být normována na jednotku.

$$1 = \int_{\Gamma} w(X^t, t) dX^t \Rightarrow \frac{d}{dt} \int_{\Gamma} w(X^t, t) dX^t = 0$$

Poslední rovnici můžeme ještě upravit

$$0 = \frac{d}{dt} \int_{\Gamma} w(X^t, t) dX^t = \int_{\Gamma_0} \frac{d}{dt} (w(X^t, t) D(t)) dX^0 = \int_{\Gamma_0} \frac{d}{dt} w(X^t, t) D(t) dX^0.$$

Jelikož fázový objem Γ_0 může být libovolně malý, potom $\frac{d}{dt} w(X^t, t) = 0$. Dostáváme tak **Liouvilleovu rovnici** charakterizující dynamiku fázové kapaliny

$$\frac{\partial}{\partial t} w(X^t, t) = \{H, w\}. \quad (5.5)$$

5.2 Matematická statistika a teorie pravděpodobnosti

Jestliže popisujeme systém, který se skládá z velkého počtu elementárních objektů, potom je zapotřebí tyto objekty nějakým způsobem započítávat a klasifikovat. Jelikož, jak uvidíme později, makroskopické veličiny nezávisí na konkrétní realizaci mikrostavu, tj. okamžitých poloh a rychlostí jednotlivých částic, je nutné zavést pojmy jako jsou pravděpodobnost, permutace, kombinace, stochastická proměnná atd. Těmito elementárními jevy se budeme zabývat v této kapitole.

5.2.1 Permutace, kombinace, pravděpodobnost

Jestliže popisujeme systém s velkým počtem objektů, tak je mnohdy potřeba z tohoto systému vybrat podsystém s určitými vlastnostmi, které splňuje jen část z celkového počtu objektů. K tomuto účelu je dobré zavést kombinatorické pojmy jako jsou *permutace* a *kombinace*.

Permutace je libovolný, uspořádaný výběr objektů.

Kombinace je libovolný výběr objektů bez zohlednění uspořádání.

Tzv. permutace a kombinace jsou specifická omezení výběru z dané množiny prvků. Co nás bude zajímat je *počet možných výběrů* nebo počet realizací určitého typu výběru.

Příklad 5.2.1. Počet permutací N prvků

$$P_N = N(N-1) \dots 2 = N!.$$

Příklad 5.2.2. Počet různých permutací n prvků vybraných z množiny o N elementech

$$P_n^N = N(N-1) \dots (N-n+1) = \frac{N!}{(N-n)!}.$$

Příklad 5.2.3. Počet různých kombinací n prvků vybraných z množiny o N elementech

$$C_n^N = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

Třebaže pojmy permutace a kombinace jsou jednoznačně definovány, nemusí být v praxi mnohdy zcela jasné, zda-li se jedná o kombinatorický či permutační výběr.

Ve fyzice, a nejen tam, nás zajímá spíše než celkový počet možných realizací, poměr mezi možnými a všemi realizacemi, tj. dostáváme se k pojmu *kombinatorické pravděpodobnosti* (existuje ještě také množinová, čili axiomatická pravděpodobnost). Mnohdy také mluvíme o *poměrné četnosti výskytu* daného jevu. Např. házíme-li kostkou, pravděpodobnost, že padne některé číslo (poměrná četnost jednotlivých čísel) je $1/6$.

Pravděpodobnost je číslo vyjadřující poměr mezi počtem realizací určitého jevu a celkovým počtem možných realizací.

To znamená, že pravděpodobnost lze chápat jako nezápornou funkci $P(A)$ na jevovém poli $\mathcal{A}$ ($\ni A$), splňující následující vlastnosti:

1. $\mathcal{A} \ni A \longrightarrow P(A) \in [0, 1]$
2. Pravděpodobnost jistého jevu se rovná jedné a pravděpodobnost prázdného jevu se rovná nule.

$$P(I) = 1 \quad \wedge \quad P(\emptyset) = 0.$$

3. Jestliže se dva jevy vylučují, tzn. jeden jev nemůže nastat současně s druhým, pak je pravděpodobnost výskytu jednoho nebo druhého jevu rovna součtu pravděpodobností jednotlivých jevů.

$$AB = 0 \Rightarrow P(A + B) = P(A) + P(B).$$

4. Jestliže se zajímáme o poměrnou četnost jevu A při současné realizaci jevu B $P(AB)$, potom mluvíme o podmíněné pravděpodobnosti jevu A jevem B a platí pro ni

$$P(A|B) = \frac{P(AB)}{P(B)}.$$

5. Jestliže jevy A, B jsou *nezávislé*, pak platí

$$P(AB) = P(A)P(B).$$

Mnohdy je užitečné použít množinovou charakterizaci jevů, tzn. *sjednocení jevů*: $A + B \iff A \cup B$ a *průnik jevů*: $AB \iff A \cap B$.

Často se tedy píše $P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B)$ a $P(A|B) = \frac{P(A \cap B)}{P(B)}$.

Tyto pravděpodobnostní pojmy budeme ilustrovat na několika příkladech.

Příklad 5.2.4. Dokažte, že $P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B)$.

Můžeme psát $A \cup B = A \cup (\bar{A} \cap B)$, přičemž $\bar{A} = I \setminus A$ je doplněk množiny A (jevu A). Tedy $A \cap \bar{A}B = 0$ a $P(A \cup B) = P(A) + P(\bar{A}B)$. Současně $P(B) = P(A \cap B) + P(\bar{A} \cap B)$. Vzájemným odečtením dostaneme $P(A \cup B) - P(B) = P(A) - P(A \cap B)$.

Příklad 5.2.5. Máme n koulí, které máme rozdělit do N krabic. Je třeba najít pravděpodobnost, že v jedné libovolné krabici bude k koulí za předpokladu, že

- koule jsou neekvivalentní (Maxwell-Boltzmann),
- koule jsou ekvivalentní (Bose-Einstein),
- koule jsou ekvivalentní, ale v jedné krabici smí být maximálně jedna koule (Fermi-Dirac).

Nejdříve spočteme počet všech realizací rozdělení n koulí do N krabic:

- Pro každou kouli máme N možností, tj. $Z_{MB} = N^n$.
- Jelikož jsou koule nerozlišitelné, potom počet možných rozmístění získáme tak, že mezi n koulí vkládáme $N - 1$ dělítek. Přičemž do první krabice dáme všechny koule, které jsou před prvním dělítkem, atd. Celkem tedy máme $Z_B = \binom{n+N-1}{n}$.
- Jestliže $n > N$, potom $Z_{FD} = 0$, jestliže $n \leq N$, tak počet realizací je dán počtem možných výběrů n krabic (obsazených) z celkového počtu N , tj. $Z_{FD} = \binom{N}{n}$.

V dalším kroku je potřeba najít pravděpodobnost, že ve vybrané krabici je k koulí.

- Máme $\binom{n}{k}$ možností vybrat k koulí z n . Zbýlých $n - k$ koulí je potřeba rozdělit do $N - 1$ krabic.

$$P_{MB}(k; n, N) = \binom{n}{k} (N - 1)^{n-k} \frac{1}{N^n} = \binom{n}{k} \left(\frac{1}{N}\right)^k \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{n-k}$$

b) Jelikož koule jsou ekvivalentní, tak stačí uvažovat pouze počet možností, kterými lze rozdělit $n - k$ koulí do $N - 1$ krabic. Tj.

$$P_{BE}(k; n, N) = \frac{\binom{n-k+N-2}{n-k}}{\binom{n+N-1}{n}}$$

c) V krabici může být maximálně jedna koule ($k \leq 1$) a $n \leq N$. Potom analogicky k předchozímu případu získáme

$$P_{FD}(1; n, N) = \frac{\binom{N-1}{n-1}}{\binom{N-1}{n}} = \frac{n}{N}$$

5.2.2 Stochastické (náhodné) proměnné a distribuční funkce

V předchozím příkladě jsme viděli elementární aplikaci fyzikálních rozdělení (distribučních funkcí). Abychom pochopili lépe význam distribučních funkcí, je třeba zavést pojem stochastické (náhodné) proměnné.

Náhodná proměnná je zobrazení z jevové množiny $\mathcal{A}$ do reálných čísel

$$X : \mathcal{A} \ni A \longrightarrow R_1, X = \{x_1, x_2, \dots\},$$

přičemž inverzní zobrazení přiřazuje každému intervalu nějaký jev z $\mathcal{A}$.

Náhodné proměnné mohou být buďto diskrétní, kdy hodnoty náhodné proměnné X jsou diskrétní čísla $x_1, x_2, \dots$ nebo spojitý interval.

Distribuční funkce Nezáporná funkce f definovaná na hodnotách náhodných proměnných s vlastností úplnosti:

$$\sum_i f(x_i) = 1 \text{ případně } \int dx f(x) = 1 \quad (5.6)$$

se nazývá pravděpodobnostní distribuční funkce.

Momenty distribučních funkcí V dalším bude výhodné definovat momenty distribuční funkce, neboť většinou ty jsme schopni určit, na rozdíl od distribuční funkce jako takové.

$$\langle X^n \rangle = \sum_i x_i^n f(x_i) \text{ případně } \langle X^n \rangle = \int x^n f(x) dx \quad (5.7)$$

Přičemž velkými písmeny označujeme náhodné proměnné, malými její hodnoty.

Znalost všech momentů náhodné proměnné dává úplnou informaci o náhodném procesu nebo distribuční funkci.

Variance (rozptyl) náhodné proměnné je

$$\sigma(X) = [\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2]^{1/2} \quad (5.8)$$

Charakteristická funkce může být vhodnější pro popis problému než distribuční funkce. Jedná se o Fourierův obraz distribuční funkce.

$$\Phi(k) = \langle e^{ikx} \rangle = \int d\mu(x) e^{ikx} f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle, \quad (5.9)$$

kde míra $\mu(x)$ je buďto bodová pro diskrétní náhodné proměnné nebo Lebesguova pro spojitě.

Kumulantní rozvoj

$$\Phi(k) = \exp \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} C_n(x) \right\},$$

kde $C_n(x)$ je n -tý kumulant charakteristické funkce.

$$C_1(x) = \langle x \rangle, C_2(x) = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2.$$

Jestliže máme dvě náhodné proměnné X, Y , potom lze X x Y opět chápat jako náhodnou proměnnou, přičemž společná distribuční funkce bude $f(x, y)$. Můžeme definovat několik veličin

Kovariance

$$\text{cov}(X, Y) = \int d\mu(X) d\mu(Y) f(x, y) (X - \langle X \rangle)(Y - \langle Y \rangle) = \langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle, \quad (5.10)$$

$$\text{přičemž } f_x(x) = \int d\mu(y) f(x, y) \text{ a } f_y(y) = \int d\mu(x) f(x, y).$$

Korelace je dalším významným pojmem, definovaný následovně

$$\text{cor}(X, Y) = \frac{\text{cov}(X, Y)}{\sigma(x)\sigma(y)} = \frac{\langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle}{[(\langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2)(\langle Y^2 \rangle - \langle Y \rangle^2)]^{1/2}} \quad (5.11)$$

Korelace tedy určuje míru závislosti mezi veličinami X a Y , přičemž $\text{cor}(X, X) = 1$ a naopak, jestliže $\text{cor}(X, Y) = 1 \Rightarrow X = Y$.

Binomické rozdělení

Představme si, že máme sérii N statisticky nezávislých pokusů s dvěma možnými výsledky. Těm přiřadíme náhodnou proměnnou X s hodnotami ± 1 . Přičemž nechť pravděpodobnost, že při jednom získáme výsledek 1 je p a výsledek -1 získáme s pravděpodobností $q = 1 - p$. Zajímá nás nyní pravděpodobnost, že z N pokusů získáme právě n výsledků +1. Jelikož s jedná o nezávislé pravděpodobnosti, potom hledané číslo je

$$P_N(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n}. \quad (5.12)$$

Celková pravděpodobnost výsledku N pokusů musí být 1, tedy

$$\sum_{n=0}^N P_N(n) = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = (p+q)^N = 1$$

Snadno určíme momenty binomického rozdělení:

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n P_N(n) = \sum_{n=0}^N \frac{N!n}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} = p \frac{d}{dp} \left[\sum_{n=0}^N P_N(n) \right] = p \frac{d}{dp} (p+q)^N = Np$$

$$\langle n^2 \rangle = \sum_{n=0}^N n^2 P_N(n) = \left(p \frac{d}{dp} \right)^2 \left[\sum_{n=0}^N P_N(n) \right] = (Np)^2 + Npq$$

Rozptýl tedy je

$$\sigma_N^2 = \langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 = Npq.$$

Stirlingova formule

V limitě velkých čísel, velkého počtu realizací $N \rightarrow \infty$ potřebujeme analyticky vyjádřit faktoriály a kombinatorická čísla. Takové potřebné analytické vyjádření nabízí **Stirlingova formule**

$$N! \doteq \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e} \right)^N, \quad (5.13)$$

která platí asymptoticky v limitě $N \rightarrow \infty$. Jednoduché odvození vedoucího řádu závislosti faktoriálu na mocnině N lze dostat z následujícího vyjádření:

$$\ln N! = \sum_{n=1}^N \ln n \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \int_1^N dm \ln m = N \ln N - N + 1$$

což vede na závislost $N! \approx (N/e)^N$.

Přesnější odvození asymptotického chování faktoriálu získáme z integrální reprezentace gamma funkce. Platí

$$n! = \int_0^\infty dt t^n e^{-t} = \int_0^\infty dt e^{f(t)}$$

kde jsme označili $f(t) = n \ln t - t$. V limitě velkého n je hlavní příspěvek do integrálu koncentrován kolem sedlového bodu odpovídajícího minimu funkce $f(t)$. Snadno zjistíme, že sedlový bod je pro $t = n$. Zavedeme nyní proměnnou $\xi = t - n$. V této proměnné rozvineme exponent kolem sedlového bodu.

$$f(n + \xi) - f(n) = -\frac{\xi^2}{n} \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{(\xi/n)^m}{m+2} = -\eta^2 + g\left(\eta \sqrt{\frac{2}{n}}\right),$$

když jsem označili $\eta = \xi/\sqrt{2n}$. Tudíž

$$n! = e^{f(n)} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \exp\left\{-\eta^2 + g\left(\sqrt{\frac{2}{n}}\eta\right)\right\} = \sqrt{2n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \int_{-\infty}^{\infty} d\eta e^{-\eta^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{g\left(\eta \sqrt{\frac{2}{n}}\right)^m}{m!}.$$

První člen tohoto rozvoje je Stirlingovo asymptotické vyjádření faktoriálu.

Výpočet asymptotických integrálů metodou největšího spádu

Užitečná metoda výpočtu asymptotických hodnot integrálů analytických funkcí je tak zvaná metoda největšího spádu. Tato metoda dává předpis asymptotického chování integrálu typu $\int_0^{\infty} dt \exp\{-xh(t)\}$ v limitě $x \rightarrow \infty$ pro funkce $h(t) \geq 0$. Obecně platí následující tvrzení

Tvrzení 5.2.1. *Nechť $g(t)$ je omezená a spojitá funkce pro $0 \leq t < \infty$ a $g(0) \neq 0$. Nechť dále $h(t)$ je reálná a spojitá funkce na intervalu $[0, \infty)$, přičemž $h(t) < h(0)$ pro všechna $t > 0$. Jestliže derivace $h'(t)$ existuje na intervalu $[0, \delta]$ pro některé δ , přičemž $h'(0) = 0$ a existují druhá derivace v počátku $h''(0) > 0$ a integrál $\int_0^{\infty} \exp\{zh(t)\}dt$ pro $\Re z > 0$, potom v limitě $z \rightarrow \infty$*

$$\int_0^{\infty} g(t) e^{zh(t)} dt \sim g(0) \sqrt{\frac{\pi}{-2zh''(0)}} e^{zh(0)}, \quad (5.14)$$

pro $|\arg z| \leq \pi/2 - \alpha$ a $0 < \alpha < \pi/2$.

Z podmínek $h(t) < h(0)$ a $h'(0) = 0$ plyne, že $h''(0) < 0$. Z věty o střední hodnotě pro spojitou funkci reálné proměnné pro každé $\epsilon > 0$ najdeme $\delta > 0$ takové, že

$$|h(t) - h(0) - \frac{1}{2}h''(0)t^2| \leq \epsilon t^2$$

pro všechna $t \leq \delta$. Z této nerovnosti dostaneme dolní a horní mez pro integrál na intervalu $[0, \delta]$

$$\int_0^{\delta} e^{z(h(0)+1/2t^2h''(0)-\epsilon t^2)} dt < \int_0^{\delta} e^{zh(t)} dt < \int_0^{\delta} e^{z(h(0)+1/2t^2h''(0)+\epsilon t^2)} dt.$$

Dále platí

$$\int_{\delta}^{\infty} e^{zh(t)} dt = \int_{\delta}^{\infty} e^{(z-1)h(t)} e^{h(t)} dt < e^{(z-1)h(\delta)} \int_{\delta}^{\infty} e^{h(t)} dt \xrightarrow{z \rightarrow \infty} 0.$$

To znamená, že v limitě $z \rightarrow \infty$ do integrálu přispívá pouze integrand z blízkosti maxima integrandu. Toto platí taky pro horní a dolní mez, které pak můžeme explicitně spočítat

$$\int_0^\infty e^{z(h(0)+1/2t^2h''\pm\epsilon t^2)} dt = \sqrt{\frac{\pi}{-2z[h''(0) \pm \epsilon]}}$$

pro $\Re z > 0$ a odmocnina je brána z levé komplexní poloroviny. Jelikož ϵ je libovolné obě meze v limitě $z \rightarrow \infty$ splynou a definují výslednou hodnotu hledaného integrálu.

Metoda největšího spádu funguje pro integrály na kladné poloose. V komplexní rovině potom metoda největšího spádu přechází v metodu *sedlového bodu*, kterou později použijeme pro odvození nejpravděpodobnějšího statistického rozdělení v oddílu sec:Darwin.

5.2.3 Zákon velkých čísel a centrální limitní věta

Ve statistické fyzice se zajímáme o systémy s velkým počtem částic, a tedy s velkým počtem možných stavů (jevů). Proto nás zajímají v první řadě pravděpodobnost distribuční funkce v limitě velkých počtů pokusů $N \rightarrow \infty$. V této limitě budeme využívat dvou teorémů.

Tvrzení 5.2.2 (Zákon velkých čísel (Bernoulli)). *Jestliže pravděpodobnost výskytu daného jevu A je $P(A) = p$, $0 < p < 1$ a $h_A(N)$ je poměrná četnost jevu A v posloupnosti N nezávislých pokusů. Potom*

$$\lim_{N \rightarrow \infty} h_A(N) = p. \quad (5.15)$$

Důkaz. Platí

$$P(|h_A(N) - p| < \epsilon) = \sum_{k: |k - Np| < N\epsilon} \binom{N}{k} p^k q^{N-k},$$

neboť se jedná o nezávislé pokusy. Jelikož z binomického rozdělení víme, že

$$\sum_{k=0}^N (k - Np)^2 \binom{N}{k} p^k q^{N-k} = Npq$$

potom

$$\begin{aligned} Npq &\geq \sum_{|k - Np| \geq \epsilon N} \binom{N}{k} p^k q^{N-k} (k - Np)^2 \geq \epsilon^2 N^2 \sum_{|k - Np| \geq \epsilon N} \binom{N}{k} p^k q^{N-k} \\ \sum_{|k - Np| \leq \epsilon N} \binom{N}{k} p^k q^{N-k} &= 1 - \sum_{|k - Np| \geq \epsilon N} \binom{N}{k} p^k q^{N-k} \geq 1 - \frac{pq}{\epsilon^2 N} \end{aligned}$$

V limitě $N \rightarrow \infty$ tedy $P(|h_A(N) - p| < \epsilon) \rightarrow 1$, tudíž $h_A(N) \rightarrow p$. $\square$

Tvrzení 5.2.3 (Centrální limitní věta). *Jestliže náhodná proměnná X je charakterizována distribuční funkcí $f(x)$, potom nová náhodná proměnná $Y_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i - \langle x \rangle$ (x_i mají stejnou distribuční funkci, N je počet realizací proměnné Y) je v limitě $N \rightarrow \infty$ charakterizována gaussovskou distribuční funkcí*

$$f(y_N) = \sqrt{\frac{N}{2\pi\sigma^2}} e^{-Ny_N^2/2\sigma^2}, \quad (5.16)$$

kde $\langle X \rangle = \int d\mu(x)xf(x)$ a $\langle \sigma^2 \rangle = \int d\mu(x)x^2f(x) - [\int d\mu(x)xf(x)]^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$.

Důkaz. Charakteristická funkce náhodné proměnné y_N je

$$\begin{aligned} \Phi_{Y_N} &= \int d\mu(x_1) \dots d\mu(x_N) f(x_1) \dots f(x_N) e^{\frac{i}{N}k \sum_{i=1}^N (x_i - \langle x \rangle)} = \left[\phi_X\left(\frac{k}{N}\right) \right]^N = \\ &= \left[1 - \frac{k^2}{2N^2} (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2) \right]^N = e^{-\frac{k\sigma^2}{2N}}. \end{aligned}$$

zpětnou Fourierovou transformací získáme výsledek. $\square$

Příklad 5.2.6 (Přiblížení binomického rozdělení gaussovým). Použijeme Stirlingovu formuli, která pro $n \rightarrow \infty$ aproximuje faktoriál

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \quad (5.17)$$

Tato formule nám umožní převést kombinatorická čísla na analytické funkce. Použijeme tedy Stirlingovu formuli ve vztahu pro binomické rozdělení a dostaneme

$$P_N(n) = \frac{1}{\sqrt{1\pi N}} \left(\frac{n}{N}\right)^{-n-1/2} \left(\frac{N-n}{N}\right)^{n-N-1/2} p^n (1-p)^{N-n}$$

což přepíšeme do exponenciálního tvaru

$$P_N(n) = \frac{1}{\sqrt{1\pi N}} e^{-(n+1/2)\ln \frac{n}{N} - (N-n+1/2)\ln(1-\frac{n}{N}) + n\ln p + (N-n)\ln 1-p}. \quad (5.18)$$

Nyní rozvineme tento vztah kolem střední hodnoty $\langle n \rangle = Np$. Potom

$$P_N(n) = P_N(\langle n \rangle) e^{\frac{1}{2}B_2\epsilon^2 + \frac{1}{6}B_3\epsilon^3 + \dots},$$

$$\text{kde } \epsilon = n - \langle n \rangle \text{ a } B_k = \left[\frac{d^k \ln \sqrt{2\pi N} P_N(n)}{dn^k} \right]_{n=\langle n \rangle}.$$

Snadno se přesvědčíme, že platí

$$B_2 = -\frac{1}{Npq}, \quad B_3 = \frac{1}{N^2p^2q^2}(q^2 - p^2).$$

Pak v případě $Npq \gg 1$ (limita velkých čísel)

$$P_N(n) \sim \frac{1}{\sigma_N \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{(n - \langle n \rangle)^2}{\sigma_N^2} \right\}, \quad (5.19)$$

kde $\sigma_N = \sqrt{Npq} \gg 1$. Tzn. pro velká N můžeme binomické rozdělení velice dobře přiblížit normálním (gaussovským) rozdělením. Přičemž N , kde normální rozdělení dobře aproximuje binomické, má hodnotu $N \sim 10$.

Gaussovské rozdělení je limitou rozdělení při velkém počtu realizací, pokud p je konečné a tedy $Np \rightarrow \infty$. Pokud platí $n \rightarrow \infty$, $p \rightarrow 0$ a zároveň $Np = a$, pak je výsledkem pro $n \ll N$ je Poissonovo rozdělení

$$P_N(n) = \frac{a^n}{n!} e^{-a}. \quad (5.20)$$

5.3 Termodynamika na fázovém prostoru – statistický popis ideálního plynu

Termodynamicky rovnovážný stav odpovídá řešení Liouvillevy rovnice, která na makroskopických časových škálách nemění makroskopické parametry systému. Celková energie se zachovává a jelikož vnitřní energie je jediný vnitřní parametr termodynamicky rovnovážného stavu, můžeme předpokládat, že celková energie je jediným makroskopickým parametrem rovnovážného stavu. Systém je z mikroskopického hlediska neurčen, jeho mikroskopická realizace je tedy náhodná veličina. Musíme se tedy uchýlit ke statistickému popisu rovnovážných stavů. Statistický popis ovšem nikterak neřeší problém jakým způsobem a zda vůbec trajektorie Liouvilleovy rovnice může dosáhnout rovnovážného stavu. To musíme, stejně jako v termodynamice, předpokládat.

V tomto oddílu ukážeme, jak je možné dospět k termodynamickým veličinám na fázovém prostoru částic, které splňují zákony klasické mechaniky. Samozřejmě takto vybudovaná teorie nemůže být úplná a bezesporně platná, neboť neklasická, ale kvantová mechanika musí být základem úplné statistické mechaniky. Jednak z historických ale i pedagogických důvodů volíme cestu přes klasickou statistickou mechaniku k úplné kvantové statistické mechanice. Matematické a obecnější základy statistického popisu termodynamických dějů, které jsou cílem statistické mechaniky vyložíme až v následující kapitole.

5.3.1 Izolovaný systém – postulát stejných pravděpodobností

Jak jsme již uvedli, statistická mechanika nemá za cíl určit jednoznačně a úplně stav $N \approx 10^{23}$ částic statistického souboru. Vzhledem k možnostem experimentálního rozlišení se naše znalost statistického souboru redukuje na několik makroskopických veličin jako jsou počet částic, energie, objem atd. Tzn. jednomu makrostavu odpovídá celý soubor mikrostavů a fyzikální, měřitelné veličiny se stávají náhodnými proměnnými. Statistická mechanika má k dispozici neúplnou informaci o mikroskopické realizaci makroskopického stavu. Tento nedostatek je třeba ke konzistentnímu popisu nahradit novým postulátem o rozložení pravděpodobnosti realizace daného makroskopického stavu. Tento

postulát nemůže být chápán jako nový fundamentální fyzikální zákon. Je to spíše odraz naší zkušenosti se statistickými soubory. Jediným motivem zavedení tohoto postulátu je umožnit kvantitativně popsat s dostupným počtem měřitelných veličin statistické soubory, jejichž mikroskopické realizace se řídí výhradně buďto klasickou nebo kvantovou mechanikou. Jediným kritériem pro přijetí nebo odmítnutí postulátu statistické mechaniky je souhlas nebo rozpor s pozorovanými přírodními jevy.

Statistická mechanika je teorie, která se zabývá idealizovanými izolovanými systémy v rovnováze. Statistická mechanika nezkoumá, jakým způsobem se systémy do rovnováhy dostanou a zda se vůbec do rovnováhy mohou dostat. Statistická mechanika pouze určuje, jaké vlastnosti má rovnovážný stav daného systému.

Ve statistické formulaci na fázovém prostoru potom rovnovážný stav odpovídá rozdělení pravděpodobností, které nezávisí explicitně na čase. Tj. z Liouvilleovy rovnice platí pro rovnovážný stav

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \{H, w\} = 0. \quad (5.21)$$

To znamená, že rozdělovací funkce $w(X)$ na fázovém prostoru je integrálem pohybu, respektive funkcí pouze integrálů pohybu.

Postulát stejných pravděpodobností *Jestliže je makroskopický, izolovaný systém v termodynamické rovnováze, potom všechny jeho mikroskopické realizace, které vyhovují podmínkám charakterizujícím daný makroskopický stav, jsou stejně pravděpodobné.*

Standardně ve statistické mechanice volíme jako makroskopické parametry N – počet částic tvořících makroskopický soubor, V – objem, který tyto částice zaujímají a E – celková energie systému. Tzn. zabýváme se pouze ergodickými systémy. Pro tyto systémy je prakticky postulát stejných pravděpodobností přímým důsledkem ergodičnosti, tj. předpokladu, že existuje pouze jediný izolující integrál pohybu, totiž energie. N, V, E jsou extenzivní veličiny, tj. úměrné N .

Z postulátu stejných pravděpodobností plyne, že izolovaný systém v termodynamické rovnováze je tzv. *mikrokanonickým souborem*. Takový soubor je definován pravděpodobností $w(X)$ vztahem

$$w(x) = \begin{cases} \text{konst} & \text{jestliže } E < H(X) < E + \Delta \\ 0 & \text{v jiných případech} \end{cases}, \quad (5.22)$$

kde $X := (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$, $\Delta \ll E$ je jednotka energetické škály (nezávislé na N). Vztah (5.22) vypovídá, že v mikrokanonickém souboru jsou všechny stavy v energetické slupce $E' \in (E, E + \Delta)$ stejně pravděpodobné a stavy s energií mimo tento interval nepřispívají do mikrokanonického souboru vůbec.

Jelikož rozdělovací funkce mikrokanonického souboru $w(x)$ nezávisí na definici energetické škály, lze tuto funkci zapsat ve tvaru

$$w(X) = \frac{1}{\sum(E)} \delta(E - H(X)), \quad (5.23)$$

přičemž $\Sigma(E) = d\Omega(E)/E$, $\Omega(E) = \int_{H(x) < E} dX$; tj $\Sigma(E)$ je plocha energetické nadplochy ve fázovém prostoru, $\Omega(E)$ je fázový objem. Budeme ještě používat značení $\Gamma(E)$

$$\Gamma(E) = \Omega(E + \Delta) - \Omega(E). \quad (5.24)$$

Jelikož statistická mechanika je mikroskopickou teorií fenomenologické termodynamiky, musíme najít veličinu, která nám zprostředkuje spojení mezi termodynamickými veličinami a fázovým prostorem. Touto veličinou je *entropie*. Entropii na fázovém prostoru definujeme následujícím způsobem

$$S(E, V) \equiv k_B \ln (\Gamma(E)/\Delta\Gamma), \quad (5.25)$$

kde $\Delta\Gamma = (2\pi\hbar)^{3N}$ je elementární fázový objem a k je Boltzmannova konstanta (univerzální) $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$.

Entropie je tedy mírou nebo počtem realizací daného makroskopického stavu s danou energií (určenou s přesností Δ) a daným objemem. Obecně můžeme entropii definovat v libovolně velkém fázovém prostoru, ovšem vlastnosti termodynamické entropie má entropie pouze v limitě velkého počtu částic. Obecně to dokážeme později. V tomto okamžiku z uvedené definice entropie můžeme odvodit termodynamiku klasického ideálního plynu.

5.4 Ideální plyn – řešení Gibbsova paradoxu

Ideální plyn se skládá z N neinteragujících částic, jejichž dynamika je popsána sumou jednočásticových hamiltoniánů

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 \quad (5.26)$$

Nyní vypočteme fázový objem plynu, který je uzavřen v objemu V . Abychom však mohli definovat entropii, musíme zavést fyzikální konstantu h , která má rozměr [hybnost] $\times$ [vzdálenost]. Její význam vyplyne později z kvantové statistické mechaniky. Tedy

$$\Omega(E) = \int \frac{d^3q_1 \dots d^3q_N d^3p_1 \dots d^3p_N}{h^{3N}} \quad (5.27)$$

Jelikož $E = \frac{p^2}{2m}$, potom se výpočet fázového objemu redukuje na výpočet objemu $3N$ -rozměrné koule K_{3N} , s poloměrem $R = \sqrt{2mE}$. Napíšeme

$$\Omega(E) = \left(\frac{V}{h^3} \right)^N K_{3N}(R), \quad (5.28)$$

kde

$$K_{3N}(R) = \int_{\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 = R^2} dp_1 \dots dp_{3N}.$$

Je jasné, že $K_{3N}(R) = C_{3N} R^{3N}$. K určení konstanty C_{3N} využijeme následujících vztahů

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_{3N} e^{-(x_1^2 + \dots + x_{3N}^2)} = \pi^{3N/2},$$

$$S_{3N}(R) = \frac{\partial}{\partial R} K_{3N}(R)$$

a

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dx_{3N} e^{-(x_1^2 + \dots + x_{3N}^2)} &= \int_0^{\infty} dR S_{3N}(R) e^{-R^2} = 3N C_{3N} \int_0^{\infty} dR R^{3N} e^{-R^2} = \\ &= \frac{3N}{2} C_{3N} \int_0^{\infty} dt t^{\frac{3N}{2}-1} e^{-t} = \frac{3N}{2} C_{3N} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right). \end{aligned}$$

Odtud pak

$$C_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \sim \frac{\pi^{3N/2}}{\sqrt{3\pi N} (\frac{3N}{2e})^{3N/2}}.$$

Fázový objem tedy je

$$\Omega(E) = \sqrt{\frac{1}{3\pi N}} \left[\frac{V}{h^3} \left(\frac{4\pi m E e}{3N} \right)^{3/2} \right]^N \quad (5.29)$$

Z rovnice (6.25) dostaneme vyjádření pro entropii ideálního plynu

$$S(E, V) = Nk \ln \left[V \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk_B. \quad (5.30)$$

Uvědomme si, že E/N je konečná veličina v termodynamické limitě. Vnitřní energie je

$$U(S, V) = \left(\frac{3h^2}{4\pi m} \right) \frac{N}{V^{2/3}} \exp \left\{ \frac{2S}{3k_B N} - 1 \right\}. \quad (5.31)$$

Absolutní teplota

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \frac{2U}{3Nk_B}, \quad (5.32)$$

měrné teplo

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk_B, \quad (5.33)$$

nakonec ještě termická a kalorická stavová rovnice

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \frac{2U}{3V} = \frac{Nk_B T}{V}. \quad (5.34)$$

Mikrokanonický soubor nemá velký praktický význam pro statistickou mechaniku, neboť ideální plyn je prakticky jediný systém, pro který lze odvodit všechny termodynamické veličiny. Význam mikrokanonického souboru spočívá v jeho roli při koncepčním odvození teoretických konceptů statistické mechaniky.

Entropii ideálního plynu v mikrokanonickém souboru lze tedy zapsat ve tvaru

$$S = Nk_B \ln(Vu^{3/2}) + Ns_0, \quad (5.35)$$

kde $u = E/N$ a $s_0 = \frac{3k_B}{2} \left(1 + \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right)$ jsou energie a entropie vztažené na jednu částici. Nyní si představme, že máme dva plyny s N_1 a N_2 částicemi uzavřenými odděleně v objemech V_1 a V_2 při stejné teplotě a hustotě. Nyní uvedeme oba plyny do kontaktu a objemy obou plynů sjednotíme, tj $V = V_1 + V_2$. Jelikož se mícháním teplota nezmění, potom hustota energie se nezmění a entropie směsi bude

$$\begin{aligned} S &= S_1 + S_2 = N_1 k_B \ln(V_1 u^{3/2}) + N_2 k_B \ln(V_2 u^{3/2}) + N s_0 = \\ &= N k_B \ln(V u^{3/2}) + N s_0 + N_1 k_B \ln \frac{V_1}{V} + N_2 k_B \ln \frac{V_2}{V}. \end{aligned} \quad (5.36)$$

Vztahy 5.35 a 5.36 pro entropii ideálního plynu a směsi ideálních plynů se od sebe liší. To by samo o sobě nebylo nic zvláštního, pokud by se jednalo o směsi různorodých (rozlišitelných) plynů. Formule 5.36 však platí i pro stejné (nerozlišitelné) plyny. Jelikož však libovolný plyn uzavřený v objemu V si lze představit jako směs plynu s objemy V_1 a $V - V_1$, potom dospějeme ke *Gibbsovu paradoxu*. Totiž definice entropie (5.35) nemůže být fyzikálně správná, neboť odporuje myšlenkovému experimentu s dělením na směs plynů s menšími objemy. Rovněž nevyhovuje Eulerovu lemmatu o lineární homogenitě termodynamických funkcí. Situace není zase až tak zlá. Entropie je, jak víme, definována až na aditivní konstantu. Toho využil J. W. Gibbs a našel empiricky východisko z tohoto paradoxu. Gibbs navrhnul, aby se fázový objem příslušející N -částicovým stavům s energií menší než E , $\Omega_N(E)$ normoval s konstantou $N!$, tj. $\Omega_N(E) \rightarrow (N!)^{-1} \Omega_N(E)$. Logiku tohoto kroku lze pochopit z toho, že v plynu složeném ze stejných částic všechny permutace jednotlivých částic beze změny fyzikálních parametrů jsou ekvivalentní, neboť se stav systému se nemění ani na mikroskopické úrovni. Tzn. plyn složený z velkého počtu částic musí být považován za plyn nerozlišitelných částic, což snižuje počet realizací mikroskopických stavů o počet všech permutací. Jestliže použijeme Stirlingův vzorec, potom pro opravenou entropii dostaneme

$$S = N k_B \ln \left(\frac{V}{N} u^{3/2} \right) + \frac{3}{2} N k_B \left(\frac{5}{3} + \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right). \quad (5.37)$$

Tento vzorec se ukázal experimentálně správný, když za konstantu h se dosadí Planckova konstanta $h = 6,6260755 \cdot 10^{-34}$ Js. Formule (5.37) se nazývá Sackurova-Tetrodova rovnice. Vážená sumace s $(N!)^{-1}$ se nazývá správné Boltzmannovo započítávání mikroskopických stavů. Jak již víme, základem dynamiky částic není klasická, nýbrž kvantová mechanika. Jak uvidíme později, správné Boltzmannovo započítávání vychází jako správná klasická limita kvantové statistické mechaniky.

5.4.1 Tepelný rezervoár – kanonické statistické rozdělení

Izolovaný systém je ve skutečnosti "mechanickým", který zachovává energii. Skutečná termodynamika se dostává ke slovu až u systémů, které interagují s okolím, tepelnou lázní, se kterou si vyměňují energii. To jsou však prakticky všechny reálné systémy. Energie vlastního systému je vzhledem k okamžitým měřením náhodná veličina. Pravděpodobnostní, nebo termodynamický efekt vstupuje do hry tím, že nás stav a změny tepelné

lázně nezajímají. Zajímáme se výhradně o stav námi zkoumaného systému v termodynamické rovnováze s okolím.

Při popisu situace, kdy si zkoumaný systém vyměňuje energii s okolím, musíme nejdříve vyjít z většího systému složeného ze zkoumaného systému popsaného hamiltoniánem $H_1(x_1)$ a tepelnou lázní s hamiltoniánem $H_2(x_2)$. Budeme předpokládat nesoiměřitelnost obou systémů, tj. $N_2 \gg N_1$, $E_2 \gg E_1$. Tento složený systém můžeme chápat jako izolovaný, tudíž můžeme ho popsat mikrokanonickým rozdělením v celkovém fázovém prostoru. Pro celkovou energii můžeme tedy psát

$$E < (E_1 + E_2) < E + 2\Delta.$$

Systémy 1 a 2 když jsou v kontaktu si budou vyměňovat energii, nepředpokládáme zatím, že by si vyměňovaly také částice. V termodynamické limitě, jak víme, hrají roli pouze energie $\bar{E}_1$ a $\bar{E}_2 = E - \bar{E}_1$, které jsou určeny z principu maxima entropie (6.24). Platí pro náš speciální případ $\bar{E}_2 \gg \bar{E}_1$. Fázový objem obou subsystémů bude $\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(E - \bar{E}_1)$. Jelikož pouze energie $\bar{E}_1$ je důležitá a $\bar{E}_1 \ll E$ můžeme zavést malý parametr $\bar{E}_1/E$. Bude nás zajímat, s jakou pravděpodobností se bude systém 1 nacházet v některém ze stavů s energií E_1 . Tato pravděpodobnost (nenormalizovaná) je úměrná $\Gamma_2(E - E_1)$. Nyní

$$k_B \ln \Gamma_2(E - E_1) = S_2(E - E_1) = S_2(E) - E_1 \left. \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right|_{E_2=E} + \dots$$

Jelikož systémy 1 a 2 jsou v termodynamické rovnováze, $T_1 = T_2$, potom

$$k_B \ln \Gamma_2(E - E_1) = S_2(E) - \frac{E_1}{T} + \dots \quad (5.38)$$

odkud

$$\Gamma_2(E - E_1) \approx e^{\frac{1}{k_B} S_2(E)} e^{-\beta E_1}, \quad (5.39)$$

kde jsme označili $\beta = (k_B T)^{-1}$. Z (5.39) dostaneme rozdělení energií pro systém 1, jestliže použijeme $E_1 = H_1(x)$. Potom

$$w_1(x) = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta H_1(x)}, \quad (5.40)$$

kde Z je normalizační hustota. Tato normalizační hustota se nazývá *partiční suma* a je definována

$$Z_N(T, V) = \int \frac{dX}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(x)}, \quad (5.41)$$

kde $dX = \prod_{i=1}^{3N} dq_i dp_i$ a $N!$ je faktor správného započtení ekvivalence částic a h je normalizační konstanta. Zavedeme ještě termodynamický potenciál Helmholtzovy volné energie $F(V, T)$

$$Z_N(T, V) = e^{-\beta F(T, V)}. \quad (5.42)$$

Pomocí tohoto potenciálu zapíšeme ještě rozdělovací funkci kanonického souboru $w(x)$

$$w(X) = e^{\beta(F(T,V)-H(X))}. \quad (5.43)$$

Podobným způsobem můžeme odvodit i velké kanonické rozdělení pro otevřený systém, který si s okolím vyměňuje nejen energii, ale i částice. Tento krok však provedeme v detailu až v následující kapitole, kde budeme studovat obecné termodynamické vlastnosti statistických souborů. Na závěr pouze ještě ukážeme, jak lze popis klasického ideálního plynu redukovat na statistický popis jedné částice.

5.4.2 Maxwelllovo-Boltzmannovo rozdělení

Ideální plyn je systém identických neinteragujících částic. To jest, hamiltonián systému N částic je sumou stejných jednočásticových hamiltoniánů. Není tedy nutné pracovat v celém N -částicovém prostoru, ale místo trajektorie N -částicového mikrostavu, je možné redukovat popis ideálního plynu na pravděpodobnostní popis jedné částice v jednočásticovém fázovém prostoru. Zde již ale nemůžeme pracovat s trajektoriemi, ale pouze pravděpodobností nalezení částice v daném místě a stavu. Takové pravděpodobnostní rozdělení, které se nazývá Maxwelllovo-Boltzmannovo, nyní zkonstruujeme.

Budeme obecně uvažovat ideální plyn v potenciálovém poli (např. gravitačním), potom

$$H(x) = \sum_{k=1}^N \frac{\mathbf{p}_k^2}{2m} + \sum_{k=1}^N U(\mathbf{q}_k), \quad (5.44)$$

potom rozdělovací funkce uzavřeného plynu v termodynamické rovnováze má tvar

$$w(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \exp \left\{ \beta \left[F - \sum_{k=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_k^2}{2m} + U(\mathbf{q}_k) \right) \right] \right\}. \quad (5.45)$$

Jelikož se jedná o plyn vzájemně neinteragujících částic, lze distribuci na celém $6N$ -rozměrném fázovém prostoru napsat jako součin "jednočásticových" distribucí:

$$w(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = \prod_{i=1}^N W(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i), \quad (5.46)$$

kde

$$W(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \exp \left\{ \beta \left[f - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - U(\mathbf{q}) \right] \right\}.$$

O funkci $W(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ se někdy mluví jako o rozdělovací funkci v tzv. μ -prostoru (6-rozměrném), který vystihuje rozložení pravděpodobností jednočásticových stavů. Na rozdíl od rozdělovací funkce w na $6N$ -rozměrném Γ -prostoru, není rozdělovací funkce $W(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ na μ -prostoru vázána na celkovou energii, a proto normalizační konstanta tohoto rozdělení je

$$e^{-\beta f} = \int \frac{d^3q d^3p}{h^3} \exp \left\{ -\beta \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{q}) \right] \right\}.$$

Ze znalosti funkce $W(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ potom určíme střední hustotu částic se souřadnicí $\mathbf{q}$ a hybností $\mathbf{p}$ v ideálním plynu

$$\bar{\nu}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = NW(\mathbf{q}, \mathbf{p}),$$

neboli

$$\bar{\nu}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{N}{VJ} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\beta \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{q}) \right] \right\}, \quad (5.47)$$

$$J = \frac{1}{V} \int d^3q e^{-\beta U(\mathbf{q})}.$$

Rozdělení $\bar{\nu}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ z (5.47) je hledané **Maxwellovo-Boltzmannovo** rozdělení. Určuje hustotu částic v jednočásticovém fázovém prostoru. V situacích, kdy fyzika nezávisí na prostorových souřadnicích $\mathbf{q}$ můžeme přes ně integrovat a dostaneme *Maxwellovo rozdělení rychlostí*, pokud ještě použijeme vztahu $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$

$$\varphi(\mathbf{v}) = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT} \right\}. \quad (5.48)$$

Toto je zcela univerzální rozdělení rychlostí v klasické statistické mechanice a platí i pro neideální plyny, pokud interakce nezávisí na rychlostech.

V nehomogenním ideálním plynu potom dostaneme *Boltzmannovo rozdělení hustoty částic* v přímém prostoru

$$\bar{\nu}(\mathbf{q}) = \frac{N}{V} \frac{\exp \{ -\beta U(\mathbf{q}) \}}{J}. \quad (5.49)$$

Kapitola 6

Statistické soubory a termodynamika

6.1 Rovnovážné stavy a nástin ergodické teorie

V minulé kapitole jsme ukázali, jak lze zavést koncept entropie na fázovém prostoru a jak lze formálně dospět ke statistickému popisu termodynamiky ideálního plynu. Nyní položíme hlubší teoretické základy statistické mechaniky a konceptu statistického popisu termodynamických jevů. První krok, který musíme učinit je zohlednit vlastnosti makroskopických měření, která probíhají na škálách nesrovnatelně větších, než jsou časy relevantní pro mikroskopické dynamické děje. Abychom formálně zavedené termodynamické veličiny ve statistickém popisu mohli považovat za ty, které charakterizují termodynamické děje, musíme prokázat, že mají skutečně ty vlastnosti, které od nich v termodynamice očekáváme.

6.1.1 Časová střední hodnota – ergodická hypotéza

Nemožnost určení úplného systému okrajových a počátečních podmínek stavu s N elementárními objekty, molekulami, hmotnými body, vede na nemožnost přesného určení fázové trajektorie mikroskopického stavu. Místo toho na makroskopické úrovni jsme schopni sledovat pouze vývoj fázové kapaliny. Výběr jednoho mikroskopického stavu odpovídajícího daným makroskopickým podmínkám je náhodný proces. Mikroskopická souřadnice X je náhodná proměnná. Statistický popis tedy dovoluje pouze určení rovnovážného, statického rozdělení pravděpodobností, se kterou daný mikroskopický stav při realizaci konkrétní situace nastane. Fundamentálním objektem statistické mechaniky je tedy *rozdělovací funkce*. O ní předpokládáme, že souřadnice mikroskopických realizací rovnovážného makroskopického stavu do ní vstupují pouze přes hamiltonián. To jest, $w(X) = w(H(X))$. Toto je předpoklad odpovídající nultému termodynamickému zákonu a nelze jej hlouběji z mikroskopických principů prokázat. Závislost rozdělovací funkce na hamiltoniánu může být různá a liší se podle způsobu interakce systému s okolím. Zákonitosti, které je statistická mechanika schopna formulovat a dokázat, se týkají výhradně středních hodnot měřitelných veličin s odpovídající rozdělovací funkcí.

Jestliže $F(X)$ je některá fyzikální veličina definovaná na $6N$ -rozměrném fázovém prostoru, potom statistická mechanika dává informaci o středních hodnotách typu

$$\langle F^n \rangle = \int_{\Gamma} dX w(H(X)) F^n(X) . \quad (6.1)$$

Hodnota rozdělovací funkce $w(X)$ říká, s jakou pravděpodobností okamžitým měřením najdeme rovnovážný stav odpovídající souřadnici X . Statistická střední hodnota na fázovém prostoru odpovídá hodnotě, ke které bude konvergovat hodnota veličiny F^n po velkém počtu měření. Což určitě není informace, kterou bychom požadovali. Zajímá nás hodnota jednoho konkrétního *makroskopického měření*.

Pokud tedy statistická mechanika popisuje pouze statistické soubory (fázové kapaliny), potom je oprávněné se ptát, co tato teorie může říct k výsledkům měření na jednom vzorku, který je realizován jedním fázovým bodem, případně fázovou trajektorií. Vztahy mezi veličinami definovanými na jedné fázové trajektorii a souborem stavů na fázovém prostoru se zabývá *ergodická teorie*. Ta má zároveň za cíl vysvětlit vznik makroskopické nevratnosti z vratné dynamiky mikroskopických stavů. Ergodická teorie je rozsáhlá a obtížná matematická disciplína, ze které použijeme pouze základní Birkhoffův ergodický teorém.

Nejdříve definujeme pojem *ergodického toku* ve fázovém prostoru. Jestliže máme $6N$ -rozměrný fázový prostor, potom fázová trajektorie je definována $6N - 1$ integrály pohybu. Ergodická teorie rozlišuje tzv. *izolující* a *neizolující* integrály pohybu. Izolující integrály definují souvislou nadplochu ve fázovém prostoru, kdežto neizolující nikoliv. Z pohledu statistické mechaniky (termodynamiky) jsou důležité pouze izolující integrály. Je těžké určit počet izolujících integrálů z mikroskopických principů. Ergodická teorie a také statistická mechanika vycházejí z postulátů, že existuje pouze jeden izolující integrál – energie! V takovém případě je významná energetická $(6N - 1)$ -rozměrná nadplocha S_E pro stavy fázového prostoru s danou energií. Ergodickým tokem nazýváme potom takový tok $\mathcal{X}(X_0, t), t \in \langle 0, \infty \rangle$, pro který téměř všechny body X_0 z energetické nadplochy projdou libovolně blízko každého bodu této nadplochy.

Můžeme uvést jednoduchý příklad ergodického toku v kompaktním dvourozměrném fázovém prostoru pro $0 < q < 1$ a stejně $0 < p < 1$ s periodickými hraničními podmínkami. Přičemž dynamické Hamiltonovy rovnice zvolíme ve tvaru

$$\dot{q} = 1 , \quad (6.2)$$

$$\dot{p} = \alpha . \quad (6.3)$$

Fázová trajektorie pro tyto rovnice je

$$p = p_0 + \alpha(q - q_0) . \quad (6.4)$$

Jestliže $\alpha = m/n$ je racionální číslo, potom fázová trajektorie je periodická s periodou $t = n$. Jestliže ale α je iracionální, potom fázová trajektorie nebude periodická a v dlouhém časovém intervalu vyplní skoro všude jednotkový čtverec vymezený pro pohyb částice. V tom případě je fázová trajektorie ergodickým tokem.

Pro ergodické toky dokázal G. Birkhoff v roce 1931 ergodickou větu vztahující statistické středování s časovým.

Tvrzení 6.1.1 (Ergodická věta). *Jestliže S_E je energetická nadplocha ergodického systému jejíž "plocha" je $\Sigma(E) = \int_{S_E} dS_E$, potom označíme statistickou střední hodnotu libovolné integrovatelné fázové funkce $f(X)$*

$$\langle f \rangle_S = \frac{1}{\Sigma(E)} \int_{S_E} f(X) dS_E = \frac{1}{\Sigma(E)} \int_{\Gamma} \delta(H(X) - E) f(X) dX. \quad (6.5)$$

Pro ergodický systém potom existuje časová střední hodnota

$$\langle f \rangle_T = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} f(X(t)) dt \quad (6.6)$$

pro skoro všechna počáteční $X = X(t_0)$. Jestliže existuje, pak je rovna statistické střední hodnotě.

Přesný důkaz této věty zde nebudeme uvádět, pouze uvedeme, že za předpokladu existence jediného izolujícího integrálu (energie) plyne, že ergodický tok vyplní skoro všude celou nadplochu S_E . Netriviální je pak dokázat, že jestliže τ_R je doba, kterou ergodický tok stráví v oblasti R_E , potom

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\tau_R}{T} = \frac{\Sigma(R_E)}{\Sigma(E)}. \quad (6.7)$$

Odtud plyne, že během dlouhého času stráví ergodický systém v každé oblasti energetické nadplochy stejnou dobu. Tudíž všechny body energetické nadplochy jsou stejně pravděpodobné v běhu ergodického toku. Tzn. fyzikálně, že opakovaná měření na jednom vzorku vedou statisticky na stejný výsledek jako jedno měření na různých vzorcích se stejnými makroskopickými vlastnostmi. To ovšem není to podstatné, co plyne z ergodického teorému 6.1.1. Makroskopické měření jednoho vzorku probíhá totiž na časové škále, která je "nekonečně velká" vůči relevantním mikroskopickým časům. Tudíž, makroskopické měření je časová střední hodnota podél mikroskopické fázové trajektorie. A ta je podle ergodické věty ekvivalentní statistické střední hodnotě. Tím je statistické fyzice dána potřebná reprodukovatelnost výsledků.

Uvedeme ještě pro budoucí aplikace užitečnou reprezentaci invariantní míry na energetické nadploše dS_E . Z rovnice (6.5) plyne

$$\Sigma(E) = \frac{d\Omega(E)}{dE} = \int_{S_E} dS_E = \int_{S_E} \frac{dA_E}{|\nabla_X H(X)|_{H(X)=E}}, \quad (6.8)$$

kde dA_E je projekce dX na energetickou nadplochu $H = E$.

Platnost ergodické věty ukážeme na výše uvedeném jednoduchém příkladu ergodické trajektorie na jednotkovém čtverci ve dvourozměrném fázovém prostoru. Libovolnou integrovatelnou funkci na kompaktním prostoru lze rozložit do Fourierovy řady

$$f(q, p) = \sum_{l, n=-\infty}^{\infty} A_{l, n} e^{2\pi i(lq + np)}. \quad (6.9)$$

Tento Fourierův rozklad použije pro důkaz rovnosti časové a statistické střední hodnoty.

$$\begin{aligned} \langle f \rangle_T &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} dt \sum_{l,n=-\infty}^{\infty} A_{l,n} e^{2\pi i[l(q_0+t)+n(p_0+\alpha t)]} = A_{0,0} \\ &+ \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{l,n \neq 0} A_{l,n} \exp \{2\pi i[l(q_0+t_0)+n(p_0+\alpha t_0)]\} \left(\frac{e^{2\pi i(l+n)T} - 1}{2\pi i(l+\alpha n)} \right). \end{aligned} \quad (6.10)$$

Jelikož pro iracionální α jmenovatel ve zlomku výrazu (6.10) není nikdy nula a jmenovatel pro každé celé l a n je nula potom

$$\langle f \rangle_T = A_{0,0}. \quad (6.11)$$

Z druhé strany statistická střední hodnota je

$$\langle f \rangle_S = \int_0^1 \int_0^1 dq dp f(q, p) = A_{0,0}. \quad (6.12)$$

Z uvedeného příkladu taky vidíme, že fázové trajektorie jsou s mírou jedna ergodické toky. To je závěr, který je silnou podporou víry, že fázové trajektorie reálných makroskopických systémů jsou ergodické a ergodická věta má tedy obecnou platnost.

Mixující toky

Ergodické toky jsou dobré k popisu rovnovážných stavů, statických řešení Liouvilleovy rovnice. Nijak však nevysvětlují, jak se systém z počáteční podmínky dostane do rovnovážného stavu, to jest zapomene svoje počáteční podmínky. Jestliže vycházíme z předpokladu, že reálné systémy relaxují směrem k rovnovážnému stavu, potom musí se jejich fázové trajektorie, řešení Liouvilleovy rovnice, přibližovat stacionárnímu stavu. Taková možnost ale neexistuje v prostorově omezených systémech s konečnou energií. To zakazuje tak zvané *Poincarého-Zermelovo lemma*.

Tvrzení 6.1.2 (Poincaré-Zermelo). *Systém s konečnou energií omezený v konečném objemu se po dostatečně dlouhé době vrátí do libovolné blízkosti téměř každého počátečního bodu ve fázovém prostoru.*

Důkaz. Necht' systém v čase t zaujímá část fázového prostoru Γ_t . Potom necht' Γ je sjednocení $\Gamma = \bigcup_{t \geq 0} \Gamma_t$. Jelikož je daný systém uzavřen v konečném objemu a má konečnou energii, musí mít konečný objem. Vybereme libovolnou malou část $g \subset \Gamma$. Označme g' tu část g , která z g uniká za jednotku času a nevrátí se zpět do g . Rychlost úniku fázového objemu nezávisí na čase a závisí pouze na souřadnicích (díky tomu, že rychlost nezávisí explicitně na čase). Potom velikost objemu, který unikne z g za čas T a nevrátí se zpět je Tg' . Platí

$$Tg' < \Gamma \Rightarrow T\omega' < \Omega < \infty, \quad (6.13)$$

kde ω a Ω jsou příslušné fázové objemy. Z 6.13 plyne, že $\omega' \rightarrow 0$, tudíž g' má míru nula. $\square$

Pro toto tvrzení je ovšem podstatné, že fázový objem je konečný, kdežto čas návratu do blízkosti výchozího stavu může růst nad vše meze. Doba, za kterou se stav vrátí zpět do stavu blízkého svého výchozího stavu se nazývá *Poincarého cyklus*. Hrubý odhad pro periodu Poincarého cyklu pro N částic je $T_N \sim e^N$ a je tedy extrémně dlouhý. Takže v době života vesmíru nelze očekávat, že se 10^{23} částic někdy přiblíží svému výchozímu stavu. Takže pozorovaná nevratnost je omezena časovou škálou Poincarého cyklu.

Důsledkem Ponincarého-Zermelova lemmatu je, že případná nevratnost je možná pouze pokud a) s časovou škálou roste i fázový objem. Trajektorie ve fázovém prostoru, které mají vlastnost, že se asymptoticky blíží některému stacionárnímu stavu se nazývají **mixující toky**. Tyto lze matematicky definovat tak, že pro všechny kvadraticky integrovatelné funkce $f(X)$ a $g(X)$ na energetické nadploše platí

$$\lim_{t \rightarrow \pm\infty} \frac{1}{\Sigma(E)} \int_{S_E} f(X)g(X(t))dS_E = \frac{\int_{S_E} f(X)dS_E \int_{S_E} g(X)dS_E}{\Sigma(E)^2}, \quad (6.14)$$

kde $X(t)$ je fázová trajektorie Liouvilleovy rovnice. Jestliže $g(X) = w(X)$ je statistická (rovnovážná) rozdělovací funkce, potom

$$\langle f(t) \rangle_S = \int_{S_E} f(X)w(X(t))dS_E \xrightarrow{t \rightarrow \pm\infty} \frac{1}{\Sigma(E)} \int_{S_E} f(X)dS_E, \quad (6.15)$$

neboť rozdělovací funkce je normována na jednotku. To znamená, že hodnota funkce $f(t)$, na hrubé škále ve fázovém prostoru, konverguje ke statistické střední hodnotě se stacionárním rozdělením stejných pravděpodobností $w_{st}(X) = 1/\Sigma(E)$. Z Liouvilleovy věty ale plyne, že rozdělovací funkce nemůže na mikroskopické škále záviset na čase. Mixující toky jsou ergodické, ale ergodické toky nemusí být mixující. Mixující systému mohou existovat pouze na hrubé škále, kde jsou mikroskopické fluktuace prostorově vystředovány. Jelikož zkušenost nám říká, že reálné systémy relaxují na makroskopických škálách, vycházíme z toho, že jsou mixujícími toky.

6.1.2 Statistická a termodynamická entropie – termodynamická limita

Ergodická věta má fundamentální důsledky pro platnost výsledků statistické mechaniky. Mikroskopický stav izolovaného ergodického systému během dlouhé doby projde okolím libovolného stavu na energetické nadploše. To znamená, že makroskopická měření, která získávají informace v časově vystředovaném intervalu odpovídají tedy statistickým středním hodnotám. Statistická fyzika může tedy předpovídat chování makroskopických systémů a výsledky pro jednotlivá časově vystředovaná měření. Ergodická hypotéza je potom ekvivalentní postulátu stejných pravděpodobností.

Veličina, která propojuje mechanický popis na fázovém prostoru s termodynamikou je entropie. Tu jsme definovali ve vztahu (5.25)

$$S(E, V) \equiv k_B \ln (\Gamma(E)/\Delta\Gamma), \quad (6.16)$$

kde

$$\Gamma(E) = \Omega(E + \Delta) - \Omega(E) \quad (6.17)$$

a $\Omega(E) = \int_{H(X) < E} dX$ je fázový objem, Δ je minimální energetická škála rozlišitelná makroskopickými prostředky a $\Delta\Gamma = (2\pi\hbar)^{3N}$ je elementární fázový objem, aby argument logaritmu bylo bezrozměrné číslo.

Funkce $S(E, V)$ nazýváme entropií teorie pravděpodobnosti rovnou logaritmu počtu realizovatelných makroskopicky rozlišitelných stavů. Abychom ji mohli chápat jako termodynamickou entropii, musíme ukázat, že $S(E, V)$ z rovnice (6.16) splňuje následující fundamentální vlastnosti:

1. $S(E, V)$ je extenzivní a aditivní veličina
2. $S(E, V)$ vyhovuje podmínce maximality z druhého termodynamického zákona.

Ukážeme nyní, že tyto podmínky jsou splněny pro dostatečně velké soubory, přesněji jestliže $N \rightarrow \infty$. Tato limita má fundamentální význam pro nalezení spojitosti mezi statistickou fyzikou a termodynamikou a nazývá se **termodynamická limita**.

Uvažujme dva velké izolované systémy $S_1 = (N_1, V_1, E'_1)$ a $S_2 = (N_2, V_2, E'_2)$, přičemž $E'_1 \in \langle E_1, E_1 + \Delta \rangle$ a $E'_2 \in \langle E_2, E_2 + \Delta \rangle$. Potom z definice entropie (6.16) platí

$$S_1(E'_1, V_1) = k_B \ln \Gamma_1(E_1) / \Delta\Gamma$$

$$S_2(E'_2, V_2) = k_B \ln \Gamma_2(E_2) / \Delta\Gamma.$$

Sloučením těchto podsystémů získáme nový systém $S(N_1 + N_2, V_1 \cup V_2, E')$, přičemž nová energie systému E' splňuje nerovnosti

$$E_1 + E_2 < E' < E_1 + E_2 + 2\Delta. \quad (6.18)$$

Vnitřní stavy podsystémů se však díky vzájemné interakci změní, energie může plynout jak ze systému S_1 do systému S_2 , tak obráceně. Pouze celková energie musí zůstat zachována. Jestliže systém S_1 má energii E'_1 a systém S_2 energii E'_2 , potom díky vzájemné nezávislosti bude fázový objem stavů s energií $E \in \langle E_1 + E_2, E_1 + E_2 + 2\Delta \rangle$ součinem

$$\Gamma_1(E'_1)\Gamma_2(E'_2).$$

Dále, jestliže Δ je jednotka (nejmenší makroskopicky rozlišitelná) energie, potom fázový objem pro možné stavy vzniklé sloučením systémů S_1 a S_2 bude

$$\Gamma(E) = \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i)\Gamma_2(E - E_i), \quad (6.19)$$

když předpokládáme, že systémy S_1 i S_2 mají zdola omezenou energii $E_{\min} = 0$. Stavy v sumě (6.19) jsou všechny možné a rozlišitelné stavy podsystémů S_1 a S_2 ve vzájemné interakci. Entropie sloučení systémů S_1 a S_2 potom z rovnic (6.16) a (6.19) je

$$S(E, V) = k_B \ln \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i)\Gamma_2(E - E_i) / \Delta\Gamma^2. \quad (6.20)$$

Nyní ukážeme, že v limitě velkých čísel $N_1, N_2 \rightarrow \infty$ do entropie $S(E, V)$ přispívá pouze člen $\Gamma(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)$, $\bar{E}_1 + \bar{E}_2 = E$, který je maximem ze sčítanců v (6.20). Platí následující nerovnosti

$$\Gamma(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2) \leq \Gamma(E) \leq \frac{E}{\Delta}\Gamma(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2),$$

což pro entropii znamená

$$k_B \ln [\Gamma(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)] \leq S(E) \leq k_B \ln [\Gamma(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)] + k_B \ln \frac{E}{\Delta}. \quad (6.21)$$

Platí následující úměrnosti

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &\propto l_1^{N_1} \Rightarrow \ln \Gamma_1 \propto N_1 & (l_1 = V_1 E_1^{3/2}), \\ \Gamma_2 &\propto l_2^{N_2} \Rightarrow \ln \Gamma_2 \propto N_2 & (l_2 = V_2 E_2^{3/2}), \\ E &\propto N_1 + N_2, \end{aligned} \quad (6.22)$$

odkud odvodíme princip aditivity entropie

$$S(E, V) = S_1(\bar{E}_1, V_1) + S_2(\bar{E}_2, V_2) + \mathcal{O}(\ln N). \quad (6.23)$$

Podmínku na určení energií $\bar{E}_1$ a $\bar{E}_2 = E - \bar{E}_1$ dostaneme z maximality součinu $\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E - E_1)$, tj.

$$\delta[\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E - E_1)]_{E_1=\bar{E}_1} = 0 \Rightarrow \left. \frac{\partial}{\partial E_1} \ln \Gamma_1(E_1) \right|_{E_1=\bar{E}_1} = \left. \frac{\partial}{\partial E_2} \ln \Gamma_2(E_2) \right|_{E_2=\bar{E}_2}, \quad (6.24)$$

což vyjadřuje princip maxima entropie při smíchání dvou makroskopických systémů.

Ukázali jsme obecně, že v termodynamické limitě statistická entropie má skutečně vlastnosti termodynamické entropie. Ze znalosti závislosti entropie na energii můžeme definovat další fundamentální termodynamickou veličinu a tou je **absolutní teplota** T . Je to parametr, který charakterizuje rovnováhu mezi dvěma systémy a je definován vztahem

$$\frac{1}{T} := \frac{\partial S(E, V)}{\partial E} \quad (6.25)$$

který známe z termodynamiky. Takže dva rovnovážné systémy, které jsou ve vzájemném kontaktu, si vyměňují energii tak dlouho, až se jejich teploty vzájemně vyrovnají. Tzn. rovnovážný stav dvou systémů v kontaktu znamená

$$T_1 = T_2. \quad (6.26)$$

Existence a vlastnosti termodynamické limity

Termodynamická limita je důležitý koncept v konstrukci termodynamiky ze statistického popisu. Statistické veličiny dostanou termodynamický význam pouze v této limitě. Existence a jednoznačnost této limity však vyžadují určité předpoklady ohledně chování termodynamických proměnných. Ve statistickém popisu makroskopických systémů máme

dvě fundamentální proměnné. Jsou to objem V a počet elementárních objektů, mikroskopických částic N .

Jak víme z termodynamiky, tak rozlišujeme *extenzivní* a *intenzivní* termodynamické proměnné. Extenzivní proměnné rostou bez omezení se zvětšováním objemu a počtu částic, kdežto intenzivní proměnné závisí na objemu a počtu částic pouze omezeným způsobem a zůstávají konečné i limitě nekonečného objemu a nekonečného počtu částic. Aby termodynamická limita reprodukovala termodynamické vlastnosti musí splňovat následující předpoklady

Postulát 6.1.1.

1. *Makroskopicky měřitelné veličiny v termodynamické limitě $V \rightarrow \infty$ nezávisí na tvaru objemu a na hodnotách těchto veličin a jejich derivací na hranici objemu.*
2. *Termodynamická limita je fixním bodem jednoparametrické škálovací transformace, kde existuje jediná nezávislá extenzivní škála. Ostatní extenzivní veličiny jsou konečnými násobky této škály. Tyto násobky jsou obecně intenzivními proměnnými.*

Z první části postulátu 6.1.1 plyne, že termodynamické veličiny v termodynamické limitě závisí pouze na objemových hustotách svých extenzivních proměnných, což jsou typické intenzivní proměnné. Z druhého tvrzení postulátu 6.1.1 potom plyne, že termodynamická limita je charakterizována pouze jedinou “nekonečnou” škálou. Tuto škálu standardně volíme buďto V nebo N .

Postulát 6.1.1 ještě ovšem nezaručuje existenci termodynamické limity. Ta existuje pouze, pokud všechny intenzivní veličiny konvergují. To jest, existuje dobře definovaná hodnota

$$\lim_{V \rightarrow \infty} f(V, N, X_1, \dots, X_n) = f(\rho, x_1, \dots, x_n) \quad (6.27)$$

pro libovolnou makroskopicky *měřitelnou* intenzivní proměnnou $f(V, N, X_1, \dots, X_n)$. Přičemž limitní hodnota již nezávisí na žádné extenzivní veličině, ale pouze na objemových hustotách $\rho = \lim_{V \rightarrow \infty} (N/V)$ $x_i = \lim_{V \rightarrow \infty} (X_i/V)$. Existence termodynamické limity potom zaručuje *termodynamickou homogenitu* a platnost Eulerova lemmatu. Pro entropii S totiž v termodynamické limitě platí

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{S(E, V, N, X_1, \dots, X_n)}{V} = s(u, \rho, x_1, \dots, x_n), \quad (6.28)$$

kde $u = \lim_{V \rightarrow \infty} (E/V)$. Z pohledu ergodické teorie termodynamická limita existuje, jestliže systém je ergodický, to jest, fázová trajektorie mikroskopické realizace makroskopického stavu v nekonečném čase homogenně pokryje skoro všude celý dostupný fázový prostor nezávisle na počátečním stavu. Homogenní pokrytí dostupného fázového prostoru ergodickým tokem vede tedy na termodynamickou homogenitu.

6.2 Termodynamické veličiny ze statistické mechaniky

6.2.1 Vztah termodynamiky a statistické fyziky

Tím, že jsme definovali entropii $S(E, V)$ a absolutní teplotu T pomocí charakteristik fázového prostoru, tj. statistické mechaniky, otevřeli jsme cestu k odvození termodynamických zákonů z postulátů statistické mechaniky. Je třeba si uvědomit, že statistická entropie $S(E, V)$ koresponduje s termodynamickou entropií pouze v limitě velkých souborů ($N \rightarrow \infty$), kdy platí princip aditivnosti a princip maximality. Jenom tehdy jsme totiž schopni zavést pojem absolutní teplota, která je parametrem určujícím rovnováhu mezi částmi izolovaného systému. Jenom v limitě $N \rightarrow \infty$ lze zanedbat členy $\ln N$, které narušují principy aditivnosti a extremality entropie vyjádřené vztahy (6.23) a (6.24). Limita $N \rightarrow \infty$, která se z výše uvedených důvodů nazývá **termodynamická limita**, umožňuje však různé ekvivalentní definice entropie. Např. následující definice jsou termodynamicky ekvivalentní, tj. liší se maximálně členy typu $\mathcal{O}(\ln N)$. Definice pomocí energetické vrstvy

$$S = k_B \ln \Gamma(E) / \Delta \Gamma ,$$

pomocí energetické nadplochy

$$S = k_B \ln \Sigma(E) / \Delta \Sigma ,$$

kde $\Delta \Sigma = \Delta \Gamma / \Delta$ nebo pomocí fázového objemu

$$S = k_B \ln \Omega(E) / \Delta \Gamma .$$

Důkaz ekvivalence všech těchto definic využívá stejných kroků, jako jsme užili při odvození aditivity entropie, to jest, významný je pouze příspěvek s maximální hodnotou, která ve vysocedimenzionálním prostoru je soustředěna kolem povrchu.

Pro definice entropie je ještě navíc podstatné, že takto definovaná entropie je neklesající funkcí objemu. Neboť jen tak může vyhovět druhému termodynamickému zákonu, že entropie konečného stavu rovnovážného procesu nemůže být menší než entropie počátečního stavu. V minulém paragrafu jsme ukázali, že entropie je neklesající funkcí při interakci dvou systémů. Jestliže uvažujeme jediný izolovaný systém, potom kvazistatická termodynamická změna může vést pouze k objemové expanzi, tj. k nárůstu fázového objemu. Jelikož ale s narůstajícím objemem změna entropie z diferenciální rovnice

$$dS(E, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV, \quad (6.29)$$

a definice tlaku

$$P := T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E > 0 \quad (6.30)$$

v izolovaném systému, $dE = 0$, je kladná. Takže i druhý termodynamický zákon je splněn, jestliže tlak v systému je kladný. Kladný tlak vyplývá z přímé závislosti fázového

objemu na objemu. Pro jednoduchost jsme předpokládali, že $dN = 0$, stejně tak i pro ostatní extenzivní veličiny.

S využitím definice tlaku, (6.30), přepíšeme vztah (6.29) do známého tvaru prvního termodynamického zákona pro uzavřený systém

$$dE = TdS - PdV = dQ - PdV. \quad (6.31)$$

Z předchozích argumentů můžeme zapsat i druhý termodynamický zákon pro kvazistatické procesy

$$dS \geq 0 \quad \text{nebo} \quad TdS \geq dE + PdV. \quad (6.32)$$

Přičemž kvazistatickým procesem rozumíme pozvolnou změnu energie a objemu daného systému díky interakci s tepelnou lázní, během kterého systém zůstává v každém okamžiku v termodynamické rovnováze. Reversibilní proces je potom takový kvazistatický proces, ve kterém nedochází k nárůstu entropie ($dS = 0$).

6.2.2 Konstrukce termodynamických funkcí ve statistické mechanice

Zavedením entropie a absolutní teploty jsme otevřeli cestu vybudovat celý aparát termodynamiky v rámci statistické mechaniky. Formálně postupujeme následovně pro izolovaný mechanický systém.

1. Najdi hustotu stavů $\Sigma(E)$ na energetické nadploše S_E daného hamiltoniánu.
2. Definuj entropii (až na aditivní konstantu) ze vztahu $S(E, V) = k_B \ln \Gamma(E)/\Delta\Gamma$
3. Z této rovnice najdi energii E jako funkci S a V . Výsledná funkce je vnitřní energie systému $U(S, V) := E(S, V)$
4. Ostatní termodynamické funkce a relace se určí z následujících vztahů:

<i>absolutní teplota</i>	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$
<i>tlak</i>	$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$
<i>fundamentální rovnice termodynamiky</i>	$dU = TdS - PdV$
<i>volná (Helmholtzova) energie</i>	$F = U - TS$
<i>Gibbsův potenciál</i>	$G = U + PV - TS = F + PV$
<i>tepelná kapacita</i>	$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$
<i>termická stavová rovnice</i>	$P(T, V) = -\left(\frac{\partial F(T, V)}{\partial V}\right)_T$
<i>kalorická stavová rovnice</i>	$U(T, V) = F(T, V) - T \left(\frac{\partial F(T, V)}{\partial T}\right)_V$

Ze znalosti fundamentální rovnice termodynamiky a termodynamických potenciálů potom odvodíme ostatní potřebné termodynamické veličiny.

6.3 Statistická partiční suma – mikrokanonické, kanonické a velké kanonické statistické rozdělení

Fázový prostor N částic je fundamentálním reprezentačním prostorem statistické mechaniky. Pojítka mezi mechanikou, to jest izolovanými systémy bez interakce s okolím, a termodynamikou je veličina entropie. Tu jsme definovali na fázovém prostoru jako velikost fázového objemu, který zabírá makroskopický stav vymezený makroskopickými okrajovými podmínkami. V případě izolovaného systému je to energetická nadplocha, nebo energetická vrstva kolem nadplochy s danou energií vymezenou nejmenší makroskopicky zjistitelnou energií Δ . Ukázali jsme, že statistická entropie na fázovém prostoru má vlastnosti termodynamické entropie, jestliže počet částic N se asymptoticky blíží nekonečnu, to jest, jeho velikost je nesrovnatelně větší, než všechna relevantní čísla v makroskopickém popisu. S entropií, která má termodynamické vlastnosti je pak možné vybudovat celý formální aparát termodynamiky.

Entropie jako pojítka mezi fázovým prostorem a termodynamikou není nejvhodnější volba. Funguje dobře prakticky pouze pro izolované, tedy mechanické, systémy. Skutečná termodynamika je ale o interakci systému s okolím a redukci vlivu okolí a jeho kvantifikaci při zkoumání vlastností vybraného makroskopického stavu, který je v daném časovém rozmezí v termodynamické rovnováze se svým okolím. Proto se zavádí jiná veličina na fázovém prostoru, ze které lze odvodit všechny termodynamické vlastnosti rovnovážného makroskopického stavu. Touto veličinou je partiční suma.

Partiční suma je obecně vázána na některý termodynamický potenciál, který je pak logaritmem partiční sumy nebo někdy nazývané partiční funkce. Jinak lze taky partiční sumu chápat jako sumu nebo integrál nenormalizované rozdělovací funkce. Statistická rozdělovací funkce je nejúplnější informací o makroskopickém stavu v rovnováze. Různé rozdělovací funkce definují různé statistické soubory, ze kterých můžeme vybudovat termodynamiku.

Nejjednodušší statistické rozdělení mikrostavů je pro *izolovaný systém*, který je oddělen pevnými adiabatickými stěnami od svého okolí. Rozdělovací funkcí takového souboru s pevnou energií E , který se nazývá **mikrokanonický soubor**, lze psát

$$w(E; X) = \frac{1}{Z_{mic}} \Theta(H(X) - E) \Theta(E + \Delta - H(X)) , \quad (6.33)$$

kde jsme zavedli partiční sumu mikrokanonického statistického rozdělení

$$Z_{mic} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dX \Theta(H(X) - E) \Theta(E + \Delta - H(X)) = \frac{\Gamma(E)}{\Delta\Gamma} .$$

Označili jsme $X \in \mathbb{R}^{6N}$ souřadnici (mikroskopický stav) v $6N$ -rozměrném fázovém prostoru a $\Delta\Gamma = h^{3N}$ je minimální fázový objem odpovídající nejmenší makroskopicky rozlišitelné veličině.

Vidíme, že v mikrokanonickém souboru je partiční suma počet makroskopicky rozlišitelných stavů s danou energií E . Termodynamická funkce odpovídající mikrokanonické partiční sumě je entropie, která je pak definována

$$Z_{mic} = e^{S(E,V)/k_B} , \quad (6.34)$$

kde k je Boltzmannova konstanta. Roli termodynamického potenciálu pak v mikrokanonickém souboru hraje entropie, která je úměrná logaritmu mikrokanonické partiční sumy

$$S(E, V) = k_B \ln Z_{mic} . \quad (6.35)$$

Entropii ve statistické mechanice lze zavést ještě jiným způsobem pomocí (pravděpodobnostní) rozdělovací funkce. Jestliže definujeme

$$S(E, V) = -\frac{k_B}{N! h^{3N}} \int dX w(X) \ln w(X) , \quad (6.36)$$

potom mluvíme o *pravděpodobnostní entropii*. Z definice rozdělovací funkce, vztah (6.33), snadno zjistíme, že statistická a pravděpodobnostní entropie, vztahy (6.35) a (6.36), jsou zcela ekvivalentní.

Mikrokanonický soubor a jemu odpovídající mikrokanonické rozdělení je přechodovým krokem mezi mechanikou a termodynamikou, neboť popisují izolovaný systém. Termodynamika, jak víme, je o interakci systému s okolím, termální lázní. Jestliže tedy zkoumaný systém je v rovnováze s nesrovnatelně větším okolím, potom změny zkoumaného systému neovlivňují rezervoár a při hledání rovnováhy mezi systémem a rezervoárem rovnice

$$\left. \frac{\partial S(E, V)}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} = \frac{1}{T} \quad (6.37)$$

nemá jednoznačné řešení pro energii systému $\bar{E}$, maximalizující celkovou entropii systému a rezervoáru, při zadané teplotě T , která je teplotou rezervoáru. Degenerace v rovnici (6.37) je způsobena tím, že zkoumaný systém je zanedbatelně malý ve srovnání s rezervoárem. Energie systému může tedy na mikroskopických škálách fluktuovat. Pokud zkoumáme *uzavřený systém*, to jest, nedochází k výměně částic s okolím, jak jsme ukázali v paragrafu 5.4.1, rozdělení energií, které vyhovují maximu celkové entropie, má tvar

$$w(\beta; X) = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta H(X)} , \quad (6.38)$$

kde jsme označili $\beta = 1/k_B T$ a Z_N je normalizační konstanta. Tato normalizační konstanta je *partiční suma kanonického rozdělení* a je definována

$$Z_N(T, V) = \int \frac{dX}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(X)} . \quad (6.39)$$

Vztah (6.38) definuje **kanonického rozdělení** energií v termodynamickém souboru v rovnováze s tepelným rezervoárem o teplotě $T = k_B/\beta$. Z partiční sumy definujeme termodynamický potenciál, který v případě kanonického souboru je Helmholtzova volná energie $F(T, V)$

$$Z_N(T, V) = e^{-\beta F(T, V)} . \quad (6.40)$$

Pomocí tohoto potenciálu lze ještě rozdělovací funkci kanonického souboru $w(X)$ zapsat

$$w(\beta; X) = e^{\beta(F(T, V) - H(X))} . \quad (6.41)$$

V naší úvaze o kontaktu fyzikálního systému s tepelnou lázní jsme předpokládali, že systém a lázeň si nevyměňují částice. Nyní si představme, že máme *otevřený systém*, kterému umožníme nejen výměnu energie mezi systémem a lázní, ale i výměnu částic. Třebaže se může jevit že výměna energie systému s tepelnou lázní je přirozená, je výměna částic se systémem méně pravděpodobná a méně realistická. Jestliže však nepřipustíme výměnu částic s rezervoárem, musíme vycházet z toho, že počet částic systému je přesný a pro srovnání experimentů tedy neměnný. Což ovšem už reálně zaručit nemůžeme, a proto umožňujeme fluktuace i v počtu částic. Takový systém potom nazýváme **velkým kanonickým souborem**, na rozdíl od kanonického souboru, kde fluktuuje pouze energie.

V případě velkého kanonického souboru je třeba považovat fázový objem Γ za explicitní funkci energie E , objemu V a počtu částic N , tj. $\Gamma(E, V, N)$. Opět nás nebude zajímat stav tepelné lázně, nýbrž výhradně vnitřní stav zkoumaného systému. Úplný soubor složený ze systému $\mathcal{S}_1$ a rezervoáru a $\mathcal{S}_2$ je opět mikrokanonický a tedy rozdělovací funkci na úplném prostoru lze psát

$$w(E; X) = \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \Theta(H(X) - E) \Theta(E + \Delta - H(X)). \quad (6.42)$$

Z této funkce chceme odvodit rozdělovací funkci pro zkoumaný systém se souřadnicemi X_1 . Tudíž přes souřadnice X_2 přeintegrujeme. Jestliže se systém $\mathcal{S}_1$ obsahuje N_1 částic, potom

$$w_{N_1}(E_1; X_1) = \frac{1}{\Gamma(E, V, N)} \int_{\Gamma(E-E_1, V, N-N_1)} d\mu_{N-N_1}(X_2) \Theta(H(X) - E) \Theta(E + \Delta - H(X)), \quad (6.43)$$

kde jsme označili míru na N -částicovém fázovém prostoru $d\mu_N = dX/N!h^{3N}$. Jestliže ještě energie systému $\mathcal{S}_1$ je E_1 , potom rozdělovací funkce velkého kanonického souboru

$$w_{N_1}(E_1; X) \propto \frac{\Gamma(E - E_1, V, N - N_1)}{\Gamma(E, V, N)}. \quad (6.44)$$

Nyní rozvineme ve dvou nezávislých proměnných E_1 a N_1 logaritmus pravé strany. Budeme předpokládat nesouměřitelnost rezervoáru a systému, takže změny zkoumaného systému nemění fázový prostor rezervoáru.

$$k_B \ln \Gamma(E - E_1, N - N_1) = S(E, N) - E_1 \left(\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} \right)_N - N_1 \left(\frac{\partial S(E, N)}{\partial N} \right)_E = S(E, N) - \frac{E_1}{T} + N_1 \frac{\mu}{T}, \quad (6.45)$$

kde jsme zavedli chemický potenciál

$$\left(\frac{\partial S(E, N)}{\partial N} \right)_E = -\frac{\mu}{T}. \quad (6.46)$$

Dosazením do rovnice (6.43) a substitucí $E_1 = H(X)$ dostaneme rozdělovací funkci velkého kanonického souboru:

$$w(\beta, \mu; X) = \frac{1}{Z_{grand}} e^{-\beta(H(X) - \mu N)}. \quad (6.47)$$

Normalizační konstanta Z_{grand} je *velká kanonická (grandkanonická) partiční suma*. Tuto sumu získáme sčítáním přes všechny částicové realizace N a integrací přes všechny mikrostavy N -částicového systému. To jest

$$Z_{grand} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{\Gamma_N} dX e^{-\beta(H(X) - \mu N)}. \quad (6.48)$$

Jestliže ještě zavedeme *únikový koeficient* (“fugacity”)

$$z = e^{\beta\mu}, \quad (6.49)$$

potom lze velkou kanonickou partiční sumu zapsat ve tvaru

$$Z_{grand}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T, V), \quad (6.50)$$

kde $Z_N(T, V)$ je kanonická partiční suma.

Termodynamickým potenciálem pro velký kanonický soubor je *velký kanonický potenciál* $\Omega(T, V, \mu)$ definovaný z grankanonické partiční sumy

$$Z = e^{-\beta\Omega(T, V, \mu)}. \quad (6.51)$$

Rozdělovací funkci velkého kanonického souboru lze zapsat pomocí odpovídajícího termodynamického potenciálu

$$w(\beta, \mu; X) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N e^{\beta(\Omega(T, V, \mu) - H_N(x))}. \quad (6.52)$$

6.3.1 Vztahy mezi termodynamickými potenciály

Podobně jako v termodynamice jsme zavedli různé statistické soubory, které nejlépe popisují výměnu zkoumaného systému s tepelným rezervoárem. Podle toho, jaká probíhá výměna mezi systémem a okolím, volíme typ statistického souboru. Přičemž v každém statistickém souboru jsme zavedli jeden termodynamický potenciál definovaný jako normalizační funkce odpovídajícího statistického rozdělení. Ze znalosti jednoho termodynamického potenciálu, případně termodynamické funkce jako je entropie, můžeme pomocí standardních termodynamických vztahů odvodit ostatní termodynamické veličiny. To ale znamená, že máme různé možnosti odvození jedné termodynamické veličiny z různých statistických souborů. Jelikož ale existuje pouze jediná termodynamika, je nezbytné, aby mezi jednotlivými potenciály odvozených z různých statistických rozdělení platily vztahy, které známe z termodynamiky. Tj. aby jednotlivé potenciály nezávisely

na konkrétním statistickém souboru, ve kterém byly vypočteny. Tzn. jednotlivé statistické soubory musí být ekvivalentní a vést na jedinou termodynamiku. Ukážeme, že to platí právě v termodynamické limitě. V tomto paragrafu ukážeme, že fyzikální veličiny v termodynamické limitě jsou nezávislé od výběru statistického rozdělení.

Označme střední hodnotu libovolné funkce $f(x)$ na fázovém prostoru s rozdělovací funkcí $w(X)$:

$$\langle f \rangle = \int d\mu_N(X) w(X) f(X), \quad (6.53)$$

když jsme použili definici invariantní míry $d\mu_N(X) = dX/N!h^{3N}$ na N -částicovém fázovém prostoru. Přičemž $w(x)$ je rozdělovací funkce statistického souboru. Nezávislost určení statistické střední hodnoty na rozdělovací funkci znamená, že střední hodnoty všech mocnin funkce $f(x)$ jsou stejné ve všech souborech.

Pro nalezení vztahu mezi generujícími termodynamickými funkcemi S , F a Ω z mikrokanonického, kanonického a velkého kanonického rozdělení vyjdeme ze vztahu (6.39) pro kanonickou partiční sumu. Můžeme psát

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \int d\mu_N(X) e^{-\beta H(X)} = \int dE \int d\mu_N(X) \delta(H(X) - E) e^{-\beta H(X)} \\ &= \int_0^\infty dE Z_{mic}(E) e^{-\beta E} = V \int_0^\infty du e^{-\beta V(u - Ts(u, \rho))}, \end{aligned} \quad (6.54)$$

kde jsme zavedli hustotu energie $u = E/V$, částic $\rho = N/V$ a entropie $s = S/V$. Současně jsme využili homogenity termodynamických funkcí v termodynamické limitě. V termodynamické limitě $V \rightarrow \infty$ lze k výpočtu integrálu ve vztahu (6.54) využít metodu největšího spádu. To jest, do integrálu přispívá pouze člen, který minimalizuje výraz v exponentu, tj. pro hustotu energie $u(\rho, s)$, která splňuje rovnici

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial s(u, \rho)}{\partial u} \right)_{u=\bar{u}}.$$

Jestliže použijeme tento závěr a srovnáme výsledek s definičním vztahem pro volnou energii v kanonickém souboru, (6.41), potom dostaneme pro volnou energii z kanonického souboru závislost na entropii z mikrokanonického souboru

$$f(T, \rho) = \bar{u} - Ts_{mic}(\bar{u}, \rho) \quad (6.55)$$

při dané teplotě T .

To znamená, že potenciál $F(T, V, N) = Vf(T, \rho)$ z (6.41) je skutečně Helmholtzova volná energie získaná z entropie mikrokanonického rozdělení. Termodynamické veličiny odvozené z mikrokanonického a kanonického rozdělení jsou stejné.

Analogicky pro velký kanonický soubor platí

$$Z(T, V, \mu) = V \sum_{N=0}^{\infty} \int_0^\infty du e^{-\beta V(u - Ts(u, \rho_N) - \mu \rho_N)}, \quad (6.56)$$

kde jsme označili $\rho_N = N/V$. V termodynamické limitě opět využijeme metodu největšího spádu vůči proměnným u a ρ_N pro výpočet integrálu a sumy ve výrazu (6.56). Extrém integrandu nastává pro

$$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial \rho_N} \right)_u, \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_\rho, \quad (6.57)$$

což vede na velký kanonický potenciál

$$\Omega(T, V, \mu) = V (\bar{u} - T s_{mic}(\bar{u}, \bar{\rho}) - \mu \bar{\rho}), \quad (6.58)$$

přičemž opět veličiny $s_{mic}, \bar{u}, \bar{\rho}$ mají hodnoty z mikrokkanonického souboru. Stejně jako v kanonickém souboru nabývá velký kanonický potenciál minima v termodynamické rovnováze. Využijeme-li ještě dalšího definičního vztahu

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{N,S}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}, \quad (6.59)$$

dostaneme termodynamické potenciály v diferenciálním tvaru

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - pdV + \mu dN, \\ d\Omega &= -SdT - pdV + Nd\mu. \end{aligned} \quad (6.60)$$

V termodynamické limitě $N \rightarrow \infty$, kdy do termodynamické partiční sumy přispívají pouze sedlové body (maxima nebo minima termodynamických potenciálů) jsou termodynamické potenciály jednotlivých statistických souborů na sebe převeditelné standardními termodynamickými vztahy. Tzn. termodynamické veličiny jsou nezávislé na volbě souboru, a tudíž všechny tři statistické popisy vedou na jedinou termodynamiku. Jednotlivé termodynamické potenciály jsou svázány Legendreovými transformacemi souvisejícími se změnou nezávislých proměnných v jednotlivých potenciálech.

Pro určení partičních sum jednotlivých statistických souborů jsme použili pro výpočet integrálu metodu největšího spádu, což je ekvivalentní metodě sedlového bodu pro komplexní proměnné. Mlčky jsme vždy předpokládali, že získané rovnice sedlového bodu vedou na odpovídající extrém, minimum termodynamického potenciálu, což je ekvivalentní maximum entropie. Ukážeme, že entropie nabývá v sedlovém bodě skutečně maximum, jestliže tepelná kapacita C_V byla kladná. Z definice tepelné kapacity dostaneme

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{N,V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V}, \quad (6.61)$$

a tedy entropie nabývá maxima jestliže

$$0 > \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) = -T^{-2} \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right) = -T^{-2} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)^{-1},$$

tzn.

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = -\frac{1}{T^2 C_V} < 0. \quad (6.62)$$

Odtud získáme význam tepelné kapacity pro stabilitu termodynamiky popsané aparaturou statistické mechaniky. Jestliže entropie nabývá maxima, potom volná energie a velký kanonický potenciál nabývají minima v sedlovém bodě. Navíc, aby velký kanonický potenciál nabýval ve sedlovém bodě minima vůči fluktuacím počtu částic, je nutné, aby objemová stlačitelnost byla kladná. Platí totiž

$$\frac{\partial^2 s}{\partial \rho^2} = -\frac{1}{T \rho^2 \kappa_T} < 0, \quad (6.63)$$

kde $\kappa_T = -v^{-1} \partial P / \partial v$ je izotermická stlačitelnost a $v = V/N = 1/\rho$. Toto obecně dokážeme v následující kapitole, kde budeme studovat fluktuace fyzikálních veličin v různých statistických souborech.

6.4 Užití klasických statistických rozdělení

Na příkladech budeme demonstrovat využití statistických rozdělení k odvození některých obecných vztahů a zákonitostí termodynamiky a klasické statistické fyziky.

6.4.1 Ekvipartiční a viriálový teorém

Nejdříve odvodíme obecný vztah střední hodnoty součinu kanonické proměnné s derivací hamiltoniánu a teploty.

Uvažujme následující střední hodnotu na fázovém prostoru ($X_i = q_i$ nebo p_i , $i = 1, \dots, 3N$) v mikrokanonickém souboru

$$\left\langle X_i \frac{\partial H(X)}{\partial X_j} \right\rangle = \frac{1}{\Gamma(E)} \int_{E < H(X) < E+\Delta} dX X_i \frac{\partial H(X)}{\partial X_j} = \frac{\Delta}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H(X) < E} dX X_i \frac{\partial H(X)}{\partial X_j},$$

kde jsme převedli integraci po nadploše na integrál po fázovém objemu. Jelikož E je konstanta, potom $\partial E / \partial X_j = 0$ a můžeme psát

$$\begin{aligned} & \frac{\Delta}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H(X) < E} dX X_i \frac{\partial}{\partial X_j} (H(X) - E) = \\ & \frac{\Delta}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H(X) < E} dX \frac{\partial}{\partial X_j} [X_i (H(X) - E)] - \frac{\Delta}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H(X) < E} dX \delta_{ij} (H(X) - E). \end{aligned}$$

Přitom první integrál je nula pro hamiltoniány, které jsou sudou funkcí svých proměnných, neboť jej lze převést na povrchový integrál s $H(X) = E$. Do střední hodnoty přispívá tedy pouze druhý integrál, tj.

$$\begin{aligned} \left\langle X_i \frac{\partial H(X)}{\partial X_j} \right\rangle &= \frac{\Delta \delta_{ij}}{\Gamma(E)} \int_{H(X) < E} dX = \delta_{ij} \left(\frac{\partial \Omega(E)}{\partial E} \right)^{-1} \Omega(E) = \\ & \delta_{ij} \left[\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega(E) \right]^{-1} = \frac{k_B \delta_{ij}}{\left(\frac{\partial S(E)}{\partial E} \right)} = \delta_{ij} k_B T. \end{aligned} \quad (6.64)$$

Toto je zobecněný *ekvipartiční teorém*, který se týká systémů popsaných kvadratickým hamiltoniánem

$$H(x) = \sum_{i=1}^{f/2} [A_i q_i^2 + B_i p_i^2] .$$

Pro tyto hamiltoniány totiž platí

$$\sum_{i=1}^f \left\langle X_i \frac{\partial H(X)}{\partial X_i} \right\rangle = 2 \langle H(X) \rangle ,$$

kde f je počet harmonických stupňů volnosti. Ve spojení se vztahem (6.64) dostaneme

$$\langle H(X) \rangle = \frac{1}{2} f k_B T , \quad (6.65)$$

což je **ekvipartiční teorém**, který říká, že energie je rozložena stejnoměrně mezi všechny stupně volnosti harmonického systému. Na každý stupeň volnosti připadne energie $1/2 kT$. Pro tepelnou kapacitu to znamená, že

$$\frac{c_v}{k_B} = \frac{f}{2} . \quad (6.66)$$

Tepelná kapacita systému je v přímé úměře s počtem stupňů volnosti systému. Ve vztahu (6.66) je opět skryt paradox klasické mechaniky, která předpokládá neomezené škálování a kde neexistuje nejmenší kvantum energie. V klasické mechanice můžeme totiž zjemňovat dělení energie až do nekonečna a tudíž dospějeme v každém makroskopickém systému ke spojitému rozložení nekonečného počtu stupňů volnosti. Vztah (6.66) je tedy experimentálně platný pouze pro vysoké teploty, kdy diskrétní kvantová teorie přechází na spojitou klasickou.

Ze vztahu (6.64) můžeme odvodit i **virialový teorém**. K tomuto účelu použijeme Hamiltonovy rovnice (5.1) s jejichž pomocí z (6.64) získáme:

$$\sum_{i=1}^{3N} \langle q_i \dot{p}_i \rangle = \sum_{i=1}^{3N} \langle q_i F_i(x) \rangle = - \sum_{i=1}^{3N} \left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = -3N k_B T, \quad (6.67)$$

kde F_i je zobecněná síla. Z klasické mechaniky víme, že $q_i F_i$ je tzv. viriál.

Ekvipartiční teorém použijeme k odvození dvou fyzikálních zákonů týkajících se termodynamiky harmonických systémů.

Měrné teplo pevných látek

Atomy v pevné látce se nacházejí v uzlech mřížky a jejich pohyb je omezen pouze na kmity kolem svých rovnovážných poloh. Hamiltonián krystalu můžeme potom v harmonické aproximaci zapsat

$$H = \sum_{k=1}^{3N} \frac{p_k^2}{2m_k} + 1/2 \sum_{i,k} a_{ik} (q_i - q_i^0)(q_k - q_k^0), \quad (6.68)$$

když q_i^0 je rovnovážná poloha atomu (jeho souřadnice). Tento hamiltonián ještě zdiagonalizujeme přechodem do normálních souřadnic přičemž dostaneme nový tvar

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} [P_k^2 + \omega_k^2 Q_k^2].$$

Z ekvipartičního teorému potom dostaneme, že střední energie je násobkem teploty a měrné teplo tedy nezávisí na teplotě.

$$\bar{E} = 3Nk_B T \quad \Rightarrow \quad C_v = 3Nk_B = 3R, \quad (6.69)$$

Toto je *Petitův-Dulongův* zákon pro měrné teplo pevných látek, který dobře platí ve vyšších teplotách.

Rayleighův-Jeansův zákon

Budeme uvažovat elektromagnetické pole uzavřené ve vakuu ohraničeném dokonalým vodičem ve tvaru krychle o hraně L . Jelikož stěny krychle jsou dokonalý vodiče, jedná se o černé těleso, které nevyzařuje vně žádnou energii uzavřeného elektromagnetického pole. Platí okrajové podmínky pro elektrické pole $\vec{n} \times \vec{E} = 0$ a magnetické pole $\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0$ na vnitřních stěnách krychle.

Z Maxwellových rovnic ve vakuu

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0 \quad , \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0,$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = 0 \quad , \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0,$$

dostaneme vlnové rovnice pro elektrické a magnetické pole

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad , \quad \nabla^2 \vec{H} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = 0. \quad (6.70)$$

Řešení vlnových rovnic můžeme napsat ve tvaru:

$$E_x = A_x \cos(\omega t - \varphi) \cos k_x x \sin k_y y \sin k_z z,$$

$$E_y = A_y \cos(\omega t - \varphi) \sin k_x x \cos k_y y \sin k_z z,$$

$$E_z = A_z \cos(\omega t - \varphi) \sin k_x x \sin k_y y \cos k_z z,$$

$$H_x = B_x \sin(\omega t - \varphi) \sin k_x x \cos k_y y \cos k_z z,$$

$$H_y = B_y \sin(\omega t - \varphi) \cos k_x x \sin k_y y \cos k_z z,$$

$$H_z = B_z \sin(\omega t - \varphi) \cos k_x x \cos k_y y \sin k_z z,$$

kde $\vec{A}$, $\vec{B}$, $\vec{k}$ jsou vzájemně ortogonální vektory a $k_x = l\pi/L$, $k_y = m\pi/L$, $k_z = n\pi/L$. Přičemž l, m, n jsou libovolná celá čísla a frekvence ω splňuje disperzní relaci

$$\omega = \omega_{lmn} = c \frac{\pi}{L} \sqrt{l^2 + m^2 + n^2}. \quad (6.71)$$

Bez újmy na obecnosti můžeme vektory $\vec{k}$, $\vec{E}$ a $\vec{H}$ zvolit tak, že $\vec{k} = (0, 0, k)$, $\vec{E} = (E, 0, 0)$ a $\vec{H} = (0, H, 0)$. Energie takto uzavřeného pole je:

$$E = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} [(\partial_t E_n)^2 + c^2 k_n^2 E_n^2 + (\partial_t H_n)^2 + c^2 k_n^2 H_n^2], \quad (6.72)$$

což je opět soubor harmonických oscilátorů, $\omega_n = ck_n = cn\pi/L$. Střední hodnota energie pro jeden stupeň volnosti je z ekvipartičního teorému $\bar{E} = kT/2$. Elektromagnetické pole pro jednu hodnotu hybnosti má čtyři nezávislé harmonické komponenty, takže hustota energie potom je

$$\bar{E}(\omega)d\omega = 2k_B T dN(\omega), \quad (6.73)$$

kde $N(\omega)$ je počet oscilátorů s energií $E < \omega$. Přičemž $E = c\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ a počet stavů se určuje pouze z kladných hodnot hybností. Jeden oscilátor zaujímá objem $(c\pi/L)^3$. Tudíž

$$N(\omega) = \frac{1}{8} \frac{4\pi\omega^3/3}{(c\pi/L)^3} = \frac{\omega^3 V}{6\pi^2 c^3},$$

kde V je objem, ve kterém je pole uzavřeno. Pro hustotu energie z (6.69) můžeme psát

$$u(\omega)d\omega = \frac{\omega^2 k_B T}{\pi^2 c^3} d\omega, \quad (6.74)$$

což je *Rayleighův-Jeansův zákon* pro rozdělení energie elektromagnetického záření na frekvence při zadané teplotě. Dobře platí pro malé frekvence, kdežto pro vysoké frekvence hustota energie neomezeně roste, což vede na tak zvanou *ultrafialovou divergenci*. Tento závěr nesouhlasí s experimentálním pozorováním. Nefyzikální chování Rayleighova-Jeansova zákona pro vysokofrekvenční elektromagnetická pole byl vyřešen Planckovou kvantovou hypotézou, která stála na počátku kvantové teorie.

6.4.2 Klasický homogenní ideální plyn - kinetická teorie

Problém kinetické teorie je popsat chování ideálního (zředěného) plynu v homogenním prostředí omezeném v objemu V a teplotě T . *Kinetická teorie plynů* je historicky předchůdcem moderní statistické mechaniky. Cílem kinetické teorie je statistický popis plynu molekul, aniž bychom zkoumali pohyb jednotlivých molekul. V kinetické teorii plynů nás zajímá rozdělovací funkce

$$f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) d^3r d^3p$$

která definuje počet částic, které v čase t jsou v objemovém elementu d^3r kolem souřadnice $\mathbf{r}$ a mají hybnosti v oblasti d^3p kolem vybrané hodnoty $\mathbf{p}$. Celkový počet molekul v plynu je pak dán normalizační podmínkou

$$\int f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) d^3p = N.$$

V případě homogenního plynu potom hustota částic ve fázovém prostoru nezávisí na souřadnici a můžeme přímo vyintegrovat přes objem

$$\int f(\mathbf{p}^N, t) d^3p = \frac{N}{V} .$$

V rovnovážném stavu pak ještě statistické rozdělení nezávisí na čase t . Z předchozí kapitoly víme, že při zadané teplotě plynu, bude rovnovážné rozdělení Maxwelllovo-Boltzmannovo

$$f(\mathbf{p}^N) = \frac{\exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right\}}{\int d^3p \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right\}} , \quad (6.75)$$

což lze zapsat jako součin jednočásticových funkcí

$$f(\mathbf{p}^N) = \left[\left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{-\beta \mathbf{p}^2 / 2m} \right]^N .$$

Jelikož měřitelné jsou rychlosti a ne hybnosti, potom přejdeme k pravděpodobnostnímu rozdělení v jednočásticovém prostoru rychlostí

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta m \mathbf{v}^2 / 2} , \quad (6.76)$$

což je *Maxwellovo rozdělení rychlostí* v homogenním ideálním plynu.

Maxwellovo rozdělení použijeme k určení tlaku plynu a stavové rovnice. Vybereme malou plošku dS na hranici objemu uzavírajícího plyn. Za časový interval dt částice s rychlostí v_n , normálová komponenta rychlosti k ploše dS , zaujme objem válce $v_n dt dS$. Potom počet částic, které za tento časový úsek narazí na vybraný element plochy dS je

$$dn(\mathbf{v}) = \rho f(\mathbf{v}) v_n d\mathbf{v} dt dS ,$$

kde $\rho = N/V$ je objemová hustota plynu. Tlak těchto částic na stěnu během této doby je roven změně hybnosti za jednotku času při pružném nárazu na stěnu

$$dP(\mathbf{v}) = (2mv_n) v_n \rho f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} .$$

V izotropním případě můžeme přímo vyintegrovat přes objemový úhel $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi / 4\pi$, přičemž $v_n = v \cos \theta$ a dostaneme

$$dP(\mathbf{v}) = \frac{1}{3} m v^2 \rho f(\mathbf{v}) dv .$$

S využitím vztahu (6.76) dostaneme výraz pro celkový tlak plynu

$$P = \frac{1}{3} \rho m \int_0^\infty dv v^2 f(v) = \frac{1}{3} \rho m \langle v^2 \rangle , \quad (6.77)$$

přičemž stření hodnota kvadrátu rychlosti je

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} . \quad (6.78)$$

Kombinací těchto dvou rovnic dostaneme termickou rovnici ideálního plynu

$$PV = Nk_B T . \quad (6.79)$$

Ze střední hodnoty kvadrátu rychlostí dostaneme vyjádření pro vnitřní energii ideálního plynu, kalorickou stavovou rovnici,

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T . \quad (6.80)$$

Kinetická teorie plynu je teorií ideálního homogenního plynu.

6.4.3 Stavová rovnice pro nehomogenní Maxwellův-Boltzmannův plyn

Kinetická teorie již není dostatečná k odvození stavové rovnice pro nehomogenní ideální plyn, to jest pro plyn ve vnějším potenciálu, například gravitačním poli. Pro obecný hamiltonián ideálního nehomogenního plynu

$$H(X) = \sum_{k=1}^N \frac{\mathbf{p}_k^2}{2m} + \sum_{k=1}^N U(\mathbf{q}_k), \quad (6.81)$$

můžeme odvodit stavovou rovnici některým z následujících způsobů z hustoty termodynamických potenciálů.

Pro slabé vnější pole použijeme Gibbsovu-Duhemovu rovnici v malých objemových elementech ΔV . Přičemž pracujeme v kanonickém rozdělení a s Helmholtzovou volnou energií. Jestliže využijeme vztahu

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \Delta N} \right)_{T, \Delta V} = \mu,$$

Potom stavová rovnice z Gibbsova-Duhemova vztahu je

$$P \Delta V = \left(\frac{\partial F(T, \Delta V, \Delta N)}{\partial \Delta N} \right)_{T, \Delta V} \Delta N - F(T, \Delta V, \Delta N).$$

Pokud ovšem je plyn umístěn v silném vnějším poli, pak na makroskopické oblasti ΔV tlak není ani na makroskopické škále homogenní a nelze jej takto z globální Gibbsovy-Duhemovy rovnice určit. Jediná možnost zavedení tlaku v nehomogenním prostředí je zavedení tlaku v infinitezimálním objemu kolem souřadnice polohy v prostoru. Objemová závislost se redukuje pouze na ty proměnné, které nevystupují explicitně v potenciálu. Z definiční rovnice pro hustotu volné energie Maxwellova-Boltzmannova plynu

$$f = \frac{F}{N} = -kT \ln \int_V d^3q \exp \{ -\beta U(\mathbf{q}) \}$$

tlak v malém objemu kolem souřadnice $\mathbf{q}$

$$P(\mathbf{q}) = -\frac{\delta f}{\delta v(\mathbf{q})} = \frac{kT e^{-\beta U(\mathbf{q})}}{\int_V d^3q e^{-\beta U(\mathbf{q})}} ,$$

kde $v(\mathbf{q})$ je infinitezimální objem kolem souřadnice $\mathbf{q}$.

Alternativně a nejobecněji odvodíme stavovou rovnici ideálního plynu v nehomogenním potenciálu přímo z velkého kanonického potenciálu. Nejdříve si rozdělíme celý objem na miniobjemy ΔV_i , uvnitř kterých je vnější potenciál konstantní, to jest, $U(\mathbf{q}) = U_i$, $\mathbf{q} \in \Delta V_i$. Tím rozbijeme celý systém na soubor podsystémů v termodynamické rovnováze. Tyto subsystémy si mohou mezi sebou vyměňovat energii i částice. Tj. jako celek musí být popsány velkým kanonickým souborem se stejným chemickým potenciálem a stejnou teplotou. Z Gibbsovy-Duhemovy relace pro jeden element celého systému platí

$$\begin{aligned} P_i \Delta V_i &= k_B T \ln \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N! h^{3N}} \left[\int d^3q d^3p e^{-\beta(p^2/2m + U_i)} \right]^N \\ &= k_B T \ln \sum_{N=0}^{\infty} \frac{z^N}{N!} \left(\frac{\Delta V_i}{\lambda^3} \right)^N e^{-\beta N U_i} , \end{aligned} \quad (6.82)$$

kde jsme zavedli *de Broglieovu teplotní vlnovou délku* $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$.

$$P_i \Delta V_i = k_B T e^{\beta(\mu - U_i)} \frac{\Delta V_i}{\lambda^3}.$$

Abychom uzavřeli stavovou rovnici musíme ještě vyloučit chemický potenciál pomocí počtu částic. Z definice

$$N_i = -\frac{\partial \Omega_i}{\partial \mu} = \frac{\Delta V_i}{\lambda^3} e^{\beta(\mu - U_i)}.$$

Celkový počet částic potom je

$$\begin{aligned} N &= \sum_i N_i = e^{\beta\mu} \frac{1}{\lambda^3} \sum_i \Delta V_i e^{-\beta U_i} \\ &= e^{\beta\mu} \frac{1}{\lambda^3} \int d^3q e^{-\beta U}. \end{aligned}$$

Dosazením této rovnice do rovnice pro tlak dostaneme

$$P_i = k_B T \frac{N e^{-\beta U_i}}{\sum_i \Delta V_i e^{-\beta U_i}}.$$

Analogicky dostaneme Boltzmannův vztah pro rozdělení částic

$$N_i = N \frac{\Delta V_i e^{-\beta U_i}}{\sum_i \Delta V_i e^{-\beta U_i}}.$$

Barometrická formule

Uvažujme ideální plyn v gravitačním poli s gravitačním zrychlením g . Chceme znát závislost tlaku na výšce nad zemským povrchem. Jestliže uvažujeme plyn v tenké vrstvě e výšce h , potom jeho potenciální energie bude

$$U(h) = mgh ,$$

kde m je hmota částic plynu. Plyn ve uvažované vrstvě můžeme považovat za homogenní, to jest, je v ní dobře definován globální tlak. Jestliže objemová hustota plynu ve této vrstvě je $\rho(h)$, můžeme pro plyn psát stavovou rovnici

$$P(h) = \rho(h)k_B T .$$

Rozložení hustoty plynu v gravitačním poli je popsáno Boltzmannovým předpisem

$$\rho(h) = \rho(0) \exp\{-\beta mgh\} .$$

Dosazením do stavové rovnice dotabeme *barometrickou formuli*

$$P(h) = P(0) \exp\{-\beta mgh\} . \tag{6.83}$$

Kapitola 7

Teorie fluktuací a obecné vlastnosti statistických sum

V oddílu 6.3 jsme ukázali, že termodynamické potenciály odvozené z různých statistických souborů jsou v termodynamické limitě stejné, tj. že existuje pouze jediná rovnovážná termodynamika odvozená ze statistické mechaniky. Tímto postupem jsme však nedokázali úplnou ekvivalenci statistických souborů, neboť jsme dosud nemluvili o *fluktuacích* fyzikálních veličin v jednotlivých souborech. Např. energie je pevně dána v mikrokanonickém souboru, kdežto je neurčena v kanonickém rozdělení. Dosud víme, že nejpravděpodobnější energie kanonického rozdělení je energie mikrokanonického rozdělení. K úplné ekvivalenci různých statistických souborů potřebujeme ukázat, že fluktuace fyzikálních veličin jsou zanedbatelné v termodynamické limitě. Navíc při odvození kanonického a velkého kanonického souboru z mikrokanonického jsme vycházeli z konečné energie tepelné lázně E_L , přesto však jsme v rozdělení energií kanonického souboru integrovali i přes energie $E > E_L$. Totéž platí o počtu částic ve velkém kanonickém souboru. Tyto příspěvky jsou však stejně zanedbatelné jako fluktuace těchto veličin pro dostatečně velký počet částic.

V této kapitole ukážeme, jak bez dalších výpočtů na velkém $6N$ -rozměrném fázovém prostoru lze odvodit kvadratické fluktuace fyzikálních veličin ve statistických souborech přímo z termodynamických veličin. Současně tímto najdeme kriteria stability termodynamiky, to jest, kdy rovnovážné stavy splňují princip maxima entropie.

7.1 Gibbsova metoda výpočtu kvadratických fluktuací

Mírou fluktuací veličin ve statistických souborech jsou *korelační momenty*, případně *korelační funkce*. Korelace jsme definovali v oddílu 5.1. Obecně korelační momenty funkcí náhodných proměnných lze definovat

$$\chi(F_1^{k_1}, \dots, F_n^{k_n}) = \langle (F_1 - \langle F_1 \rangle)^{k_1} \dots (F_n - \langle F_n \rangle)^{k_n} \rangle, \quad (7.1)$$

kde úhlové závorky znamenají středování přes mikroskopické realizace se statistickou vahou danou statistickým rozdělením,

$$\langle F \rangle = \int d\mu(X) w(X) F(X) .$$

Nás budou nejvíce zajímat *kvadratické korelace* ($k_i = 2$) popisující fluktuace fyzikálních veličin. Pro libovolnou fyzikální veličinu označíme

$$\Delta F = \langle (F - \langle F \rangle)^2 \rangle^{1/2}, \quad (7.2)$$

což je variance veličiny F . Relativní fluktuace potom je

$$\Delta_{rel} F = \frac{\Delta F}{\langle F^2 \rangle^{1/2}}. \quad (7.3)$$

Fyzikální veličiny nezávisí na výběru statistického souboru, pokud jejich střední hodnoty jsou stejné a relativní fluktuace zanedbatelné. Jestli toto platí pro všechny fyzikální veličiny, potom statistické soubory a jejich rozdělení ekvivalentní.

Budeme uvažovat kanonické rozdělení s hamiltoniánem $H(X)$. Budou nás zajímat fluktuace fyzikálních veličin $A_k(x)$, $k = 1, \dots, n$. Z tohoto důvodu rozšíříme původní hamiltonián o tyto "zobecněné síly" a_k , legendreovsky sdružené s veličinami A_k . Tyto síly chápeme jako poruchu rovnovážného stavu, která je slabá a systém radikálně nemění, všechny změny probíhají kvazistaticky.

$$dH(X; a) = dH(X) + \sum_k A_k(X) da_k . \quad (7.4)$$

Volná energie s tímto novým Hamiltoniánem potom je:

$$-\beta F(N, T, V; a) = \ln \int d\mu(X) e^{-\beta H(X; a)} . \quad (7.5)$$

Nyní snadno zjistíme, že

$$\langle A_k \rangle = \frac{\partial F(N, T, V; a)}{\partial a_k} = \left\langle \frac{\partial H(X; a)}{\partial a_k} \right\rangle . \quad (7.6)$$

Za předpokladu, že veličiny A_k *nezávisí na* $\{a_l\}$, potom

$$\text{cov}(A_k, A_l) = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 F(N, T, V; a)}{\partial a_k \partial a_l} . \quad (7.7)$$

Zcela obecně platí následující **Gibbsova lemmata**:

$$1. \text{ lemma: } \frac{\partial \langle \phi \rangle}{\partial \beta} = -\langle (\phi - \langle \phi \rangle)(H - \langle H \rangle) \rangle , \quad (7.8)$$

$$2. \text{ lemma: } \frac{\partial \langle \phi \rangle}{\partial a} - \left\langle \frac{\partial \phi}{\partial a} \right\rangle = -\beta \left\langle \left(\frac{\partial H}{\partial a} - \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle \right) (\phi - \langle \phi \rangle) \right\rangle . \quad (7.9)$$

Obě lemmata získáme přímým derivováním středované veličiny $\langle \phi \rangle$. Druhé lemma (7.9) je zobecněním vztahu (7.7). Tato lemmata můžeme využít na výpočet fluktuací fyzikálních veličin. Výpočet korelací a fluktuací pomocí derivací a vztahů (7.7)-(7.9) se nazývá *Gibbsova metoda* a je ekvivalentem výpočtu momentů distribuční funkce z generujícího funkcionálu.

Gibbsova lemmata využijeme k výpočtu fluktuací energie a částic. Z prvního lemmatu, vztah (7.8), snadno vypočteme fluktuace energie v kanonickém rozdělení:

$$\begin{aligned} \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle &= -\frac{dU(N, S, V)}{d\beta} = -\left(\frac{dU}{dS}\right)_{N,V} \left(\frac{dS}{d\beta}\right)_{N,V} \\ &= -T(k_B T^2) \left(\frac{dS}{dT}\right)_{N,V} = k_B T^2 C_V = N k_B T^2 c_V. \end{aligned}$$

Tudíž relativní fluktuace energie je

$$\Delta_{rel} E = \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{k_B T^2}{u^2} c_V}. \quad (7.10)$$

Tzn. že energie v kanonickém souboru podléhá *normálnímu rozdělení* se středem $E = \langle H \rangle = U$ a šířkou rozdělení $\Delta E = \sqrt{2N k_B T^2 c_V}$.

Volná energie kanonického souboru je pak dána $F \approx U - TS - 1/2 k_B T \ln(N c_V)$, kde S je entropie mikrokanonického souboru. Poslední člen je úměrný pouze $\ln N$, kdežto první dva jsou úměrné N . Tzn., že příspěvek od fluktuací volné energie je zanedbatelný.

Analogicky odvodíme fluktuace počtu částic ve velkém kanonickém rozdělení. Z druhého Gibbsova lemmatu (7.9) a z vlastnosti $\left\langle \frac{\partial N}{\partial \mu} \right\rangle = 0$ dostaneme

$$(N - \langle N \rangle)^2 = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2} = -k_B T V \frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2}, \quad (7.11)$$

když jsme ještě použili integrální Gibbsův-Duhamův vztah (??). Nyní od proměnné μ přejdeme k proměnné $v = V/N$. Platí následující vztahy

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = f(v) - v \frac{\partial f(v)}{\partial v},$$

kde $f = F/N$, $P = -(\partial f / \partial v)_{T,N}$. Odtud potom dostaneme

$$\frac{\partial \mu}{\partial v} = -v \frac{\partial^2 f}{\partial v^2}, \quad \frac{\partial P}{\partial \mu} = \frac{\partial v}{\partial \mu} \frac{\partial P}{\partial v} = \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)^{-1} \frac{\partial P}{\partial v} = v^{-1}.$$

Dále ještě

$$\frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} = \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{1}{v}\right) = -\frac{1}{v^2} \frac{\partial v}{\partial \mu} = -\frac{1}{v^2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)^{-1} = \frac{1}{v^3} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)^{-1}.$$

Označíme izotermickou kompresibilitu (stlačitelnost):

$$\kappa_T = \frac{1}{v} \left(\frac{d^2 f}{dv^2}\right)^{-1} = -\frac{1}{v} \left(\frac{dP}{dv}\right)_{T,N}^{-1}, \quad (7.12)$$

která pro fluktuace částic hraje stejnou roli jako měrné teplo na částici pro fluktuace energie. Vztah (7.11) můžeme pomocí rovnosti (7.12) zapsat jako $\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle N \rangle k_B T \kappa_T / V$, což znamená, že

$$\Delta_{rel} N = \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \sqrt{k_B T \frac{\kappa_T}{v}} . \quad (7.13)$$

Veličina $\beta v = \kappa_T^0$ je kompresibilita ideálního plynu. Stejným způsobem jako v případě kanonického souboru jsou fluktuace počtu částic ve velkém kanonickém souboru v termodynamické limitě zanedbatelné a korekce k termodynamickým potenciálům a měřitelným veličinám vymizí jako $N^{-1/2}$ vůči jejich středním hodnotám.

Již dříve jsme uvedli, že princip maximality entropie (minimality volné energie) vyžaduje, aby $C_V > 0$ a $\kappa_T > 0$. Obdobně při existenci dalších zobecněných sil (magnetické pole atd.) musí být odpovídající druhé derivace (susceptibility) *kladné*, aby výsledná rovnovážná termodynamika odpovídala *stabilnímu řešení*!

7.2 Einsteinova teorie fluktuací

Alternativní způsob výpočtu kvadratických fluktuací z derivací termodynamických potenciálů úpochází od Einsteina. V této metodě, která byla Einsteinem zavedena pro termodynamiku, se využívá vlastností entropie a jejímu vztahu ke statistickému rozdělení.

Nechť extenzivní veličiny $A_1(X), \dots, A_n(X)$ charakterizují makroskopický stav, to znamená, že jejich změny se projevují ve změně rovnovážného stavu. Entropie takového makroskopického stavu je

$$S(E; A_1, \dots, A_n) = k_B \ln \Gamma(E; A_1, \dots, A_n) , \quad (7.14)$$

kde $\Gamma(E; A_1, \dots, A_n)$ je objem fázového podprostoru odpovídajícího stavu s danými hodnotami $A_1, \dots, A_n$ veličin $A_1(X), \dots, A_n(X)$. Označíme $\Gamma(E)$ fázový objem odpovídající rovnovážnému stavu, který odpovídá maximu entropie. Toto maximum nastane pro hodnoty $A_1^0, \dots, A_n^0$. Potom pravděpodobnost nalezení systému ve stavu s hodnotami $A_1, \dots, A_n$ je

$$f(E; A_1, \dots, A_n) = \frac{\Gamma(E; A_1, \dots, A_n)}{\Gamma(E)} = \frac{\exp \left\{ \frac{1}{k_B} S(E; A_1, \dots, A_n) \right\}}{\Gamma(E)} . \quad (7.15)$$

Nalezení systému ve stavu s hodnotami extenzivních proměnných $A_1, \dots, A_n$ je náhodný proces, a tudíž veličiny $A_1(X), \dots, A_n(X)$ jsou náhodné proměnné. Jejich odchylky od rovnovážné hodnoty označíme $\alpha_i = A_i - A_i^0$ a použijeme je jako malé parametry rozvoje entropie kolem rovnovážné hodnoty. Díky maximalitě entropie v rovnovážném stavu dostaneme cedoucí odchylku

$$S(E; A_1, \dots, A_n) = S(E) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 S}{\partial A_i \partial A_j} \Big|_{A_i=A_i^0} \alpha_i \alpha_j . \quad (7.16)$$

Označíme matici druhých derivací

$$g_{ij} = - \frac{\partial^2 S}{\partial A_i \partial A_j} \Big|_{A_i=A_i^0} . \quad (7.17)$$

Matice g_{ij} je pozitivně definitní, neboť entropie v rovnováze nabývá maxima. Jestliže ještě označíme $\alpha = (\alpha_1, \dots, \alpha_n)$, potom pravděpodobnostní rozložení fluktuací veličin $A_1, \dots, A_n$ kolem svých rovnovážných hodnot je ze vztahu (7.15) kvadratické, gaussové

$$f(\alpha) = C \exp \left\{ - \frac{1}{2k_B} \alpha \cdot \mathbf{g} \cdot \alpha \right\} , \quad (7.18)$$

kde jsme označili normalizační konstantu

$$C = \left[\frac{\det \mathbf{g}}{(2\pi k_B)^n} \right]^{1/2} . \quad (7.19)$$

Střední hodnoty kvadratických fluktuací (korelace) jsou přímo určeny z matice druhých derivací entropie v rovnovážném stavu

$$\langle \alpha_i \alpha_j \rangle = k_B (\mathbf{g}^{-1})_{i,j} . \quad (7.20)$$

Pro jedinou proměnnou potom dostaneme skalární vztah

$$\langle (A - A^0)^2 \rangle = -k_B \left(\frac{\partial^2 S}{\partial A^2} \right)_{A=A^0}^{-1} . \quad (7.21)$$

Tento vztah pro kvadratické fluktuace, třebaže byl odvozen pro extenzivní veličiny, lze rozšířit na libovolné termodynamické proměnné.

7.3 Darwinova - Fowlerova metoda nejpravděpodobnějšího rozdělení

V oddílu 7.1 jsme dokázali matematickou ekvivalenci statistických souborů v termodynamické limitě pomocí Gibbsovy metody fluktuací. V tomto oddílu ukážeme, že ať klasické či kvantové statistické rozdělení (kanonické) lze odvodit zcela obecně tzv. *Darwinovou - Fowlerovou metodou* z nejpravděpodobnějšího rozdělení energií s vedlejšími podmínkami, aniž bychom užili metody Lagrangeových multiplikátorů a Stirlingovy formule. Toto odvození nám v trochu jiném světle objasní pravděpodobnostní charakter rovnovážné statistické mechaniky a význam termodynamické limity, která vede na tzv. metodu sedlového bodu pro analytické funkce.

Předpokládejme tedy, že máme M ekvivalentních, ale rozlišitelných souborů, z nichž každý se může nacházet v nějakém z energetických stavů $E_0, E_1, \dots, E_k, \dots$. Budeme vycházet z toho, že $E_0 = 0$ a E_k jsou přirozená čísla bez společného dělitele. Toho je možné dosáhnout jestliže máme konečný systém na vhodné energetické škále. Potom je

naším úkolem najít *nejpravděpodobnější* rozdělení $\{m_k\}$ nezáporných celých čísel, která udávají četnost obsazení energetické hladiny E_k , přičemž máme splnit:

$$\sum_{k=0}^{\infty} m_k = M, \quad (7.22)$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} E_k m_k = MU, \quad (7.23)$$

kde jak M , tak U jsou přirozená čísla. Počet realizací jednoho rozdělení je

$$W\{m_k\} = \frac{M!}{m_0! m_1! \dots} \quad (7.24)$$

a střední hodnota obsazení energie E_k je

$$\langle m_k \rangle \equiv \frac{\sum'_{\{m_i\}} m_k W\{m_k\}}{\sum'_{\{m_i\}} W\{m_k\}},$$

přičemž $\sum'_{\{m_i\}}$ označuje odpovídající sumaci přes rozdělení $\{m_i\}$ s vedlejšími podmínkami (7.22) a (7.23). Nejpravděpodobnější rozdělení odpovídá maximu rozdělovací funkce $W\{m_k\}$ s vedlejšími podmínkami (7.22) a (7.23). Bude nás zajímat pouze limita $M \rightarrow \infty$, tudíž budeme zanedbávat členy řádu $1/M$. V této limitě potom téměř všechny konfigurace mají hodnotu nejpravděpodobnějšího rozdělení obsazovacích čísel jednotlivých energetických hladin $\bar{m}_k$.

Naším cílem je zbavit se vedlejších podmínek pro určení nejpravděpodobnějšího rozdělení. Nejprve zobecníme rozdělení $W\{m_k\}$ na novou funkci

$$W\{m_k, g_k\} = M! \frac{g_0^{m_0} g_1^{m_1}}{m_0! m_1!} \dots \quad (7.25)$$

tak, abychom dostali *vytvorující funkci*

$$\Gamma(M, U) = M! \sum'_{\{m_i\}} W\{m_k, g_k\}, \quad (7.26)$$

která umožňuje kontrolovat obsazení jednotlivých energetických hladin.

Střední hodnoty součinů proměnných m_k potom jsou

$$\langle m_{i_1} \dots m_{i_l} \rangle = g_{i_1} \frac{\partial}{\partial g_{i_1}} \dots g_{i_l} \frac{\partial}{\partial g_{i_l}} \Gamma(M, U) \Big|_{g_i=1}, \quad (7.27)$$

o čemž se snadno přesvědčíme ze vztahů (7.25) a (7.26). Co je pro výpočet vytvorující funkce obtížné, jsou omezující podmínky (7.22) a (7.23). Proto přejdeme k nové funkci

$$G(M, z) = \sum_{U=0}^{\infty} z^{MU} \Gamma(M, U), \quad (7.28)$$

kde U je nezáporné celé číslo a $z \in \mathcal{C}$ je obecně komplexní.

Jestliže vyjádříme $G(M, z)$ pomocí sumací přes konfigurace, potom

$$G(M, z) = \sum_{m_0, m_1, \dots}^{\sum m_i = M} \frac{M!}{m_0! m_1! \dots} [(g_0 z^{E_0})^{m_0} (g_1 z^{E_1})^{m_1} \dots] = \left(\sum_{k=0}^{\infty} g_k z^{E_k} \right)^M.$$

Omezení na celkovou energii je identicky splněno a neomezuje sumace přes obsazovací čísla. Označme dále

$$f(z) = \sum_{k=0}^{\infty} g_k z^{E_k}. \quad (7.29)$$

Z Laurentovy věty komplexní analýzy dostaneme zpětnou transformaci od $G(M, z)$ ke $\Gamma(M, U)$

$$\Gamma(M, U) = \frac{1}{2\pi i} \oint dz \frac{[f(z)]^M}{z^{MU+1}} = \frac{1}{2\pi i} \oint dz I(z), \quad (7.30)$$

přičemž integrační křivka obepíná $z = 0$ a leží v oblasti analyticity integrandu $I(z)$, $|z| < R$. Pro $z = x \in \mathcal{R}^1$ je $f(x)$ monotónně rostoucí a x^{-MU-1} je monotónně klesající. Proto na intervalu $(0, R)$ má integrand $I(x)$ *minimum*. Jestliže uvažujeme $I(z)$, $z \in \mathcal{C}$ v okolí x_0 , kde $I(x)$ má minimum, potom zjistíme, že $I(z)$ je analytická funkce, tj. $dI(z)/dz^* = 0$. Odtud získáme Cauchyho - Riemannových podmínek $d^2 I(z)/dz dz^* = 0$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) I(z) = 0 \quad \implies \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} I(x_0) > 0 \quad \frac{\partial^2}{\partial y^2} I(x_0) < 0, \quad (7.31)$$

neboť $I(x)$ nabývá v x_0 minima. Tudíž $z = x_0$ je pro integrand $I(z)$ *sedlový bod*. Zavedeme ještě funkci $g(z)$:

$$I(z) = e^{Mg(z)},$$

tj.

$$g(z) = \ln f(z) - U \ln z, \quad (7.32)$$

když jsme zanedbali členy úměrné $1/M$, neboť nás zajímá pouze termodynamická limita $M \rightarrow \infty$. Sedlový bod x_0 je řešením rovnice

$$g'(x_0) = 0 \quad \implies \quad \frac{\sum_k E_k x_0^{E_k}}{\sum_k x_0^{E_k}} = U. \quad (7.33)$$

Navíc v limitě $M \rightarrow \infty$

$$\left(\frac{\partial^2 I}{\partial x^2} \right)_{x \rightarrow x_0} = M g''(x_0) \exp\{Mg(x_0)\} \xrightarrow{M \rightarrow \infty} \infty,$$

neboť $g(x_0) > 0$ a $g''(x_0) > 0$. Vzhledem k analytičnosti funkce $g(z)$ v okolí bodu $z = x_0$ můžeme ji rozvinout do mocninné řady $g(z) = g(x_0) + 1/2(z - x_0)^2 g''(x_0) + \dots$. Vyšší

členy můžeme zanedbat, neboť v případě $M \rightarrow \infty$ funkce $g(z)$ nabývá v x_0 nekonečně ostré minimum podél reálné osy. Vytvořující funkce $\Gamma(M, U)$ potom je

$$\begin{aligned}\Gamma(M, U) &= e^{Mg(x_0)} \frac{1}{2\pi i} \oint dz \exp\left\{\frac{1}{2}Mg''(x_0)(z - x_0)^2\right\} \\ &= e^{Mg(x_0)} \frac{1}{\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp\left\{-\frac{1}{2}Mg''(x_0)(y)^2\right\},\end{aligned}$$

kde jsme zdeformovali integrační křivku na imaginární osu $z - x_0 = iy$. Tzn.

$$\boxed{\Gamma(M, U) = \frac{e^{Mg(x_0)}}{\sqrt{2\pi Mg''(x_0)}}} \quad (7.34)$$

a $1/M \ln \Gamma(M, U) \approx g(x_0) - 1/(2M) \ln[2\pi Mg''(x_0)]$, z čehož vyplývá, že v limitě $M \rightarrow \infty$ se vytvořující funkcionál exaktně redukuje na $g(x_0)$. Platí

$$\begin{aligned}g(x_0) &= \ln f(x_0) - U \ln x_0, \\ g''(x_0) &= \frac{f''(x_0)}{f(x_0)} - \frac{U(U-1)}{x_0^2}.\end{aligned}$$

Jestliže označíme $x_0 = e^{-\beta}$, potom

$$\begin{aligned}g(x_0) &= \ln [\sum_k g_k e^{-\beta E_k}] + \beta U, \\ g''(x_0) &= e^{2\beta} \langle (E - U)^2 \rangle.\end{aligned} \quad (7.35)$$

Pro střední hodnotu rozdělení a její fluktuace dostaneme ($g_k = 1$)

$$\begin{aligned}\frac{\langle m_k \rangle}{M} &= \frac{e^{-\beta E_k}}{\sum_k e^{-\beta E_k}}, \\ \frac{\langle m_k^2 \rangle - \langle m_k \rangle^2}{M^2} &= \frac{1}{M} \frac{\langle m_k \rangle}{M} \left\{ 1 - \frac{\langle m_k \rangle}{M} - \frac{\langle m_k \rangle}{M} \frac{(E_k - U)^2}{\langle (E_k - U)^2 \rangle} \right\}.\end{aligned}$$

Tudíž nejpravděpodobnější rozdělení $\overline{m}_k$ je rovno statistické střední hodnotě $\langle m_k \rangle$ v termodynamické limitě $M \rightarrow \infty$.

Darwinova-Fowlerova metoda odvození nejpravděpodobnější distribuce odvozuje exaktně kanonické rozdělení včetně fluktuací z metody sedlového bodu v komplexní rovině *bez použití přibližné Stirlingovy formule*. Darwinova - Fowlerova metoda není omezena na klasickou nebo kvantovou statistiku a platí zcela obecně.

Kapitola 8

Kvantová statistická mechanika

8.1 Postulát kvantové statistické mechaniky a matice hustoty

Odvození zákonů kvantové statistické mechaniky je trochu odlišné od postupu v případě klasické dynamiky. Důvodem je jednak jiný reprezentační prostor, který již není fázový prostor s klasickými souřadnicemi a hybnostmi. Jak víme z kvantové mechaniky, souřadnice a hybnosti nejsou souměřitelné. Reprezentačním prostorem kvantové dynamiky je Hilbertův prostor vlnových funkcí. Navíc, kvantové částice jsou nerozlišitelné, tudíž pojem částice není vhodným elementárním objektem. V neposlední řadě ergodická teorie a pojem ergodického toku je v kvantové dynamice komplikovanější než v klasické. Nejjednodušší cesta ke kvantové statistice je přes zobecnění postulátu stejných pravděpodobností z oddílu 5.3 na reprezentační prostor kvantových stavů.

Každý systém v kvantové mechanice se nachází v nějakém stavu $|\Psi\rangle$, který je vektorem ze stavového Hilbertova prostoru. Tomuto stavu odpovídá vlnová funkce $\Psi(q) = \langle q|\Psi\rangle$, kde q je zobecněná souřadnice. Jestliže $|\Phi_n\rangle$ je úplný ortonormální systém na stavovém prostoru, potom lze $|\Psi\rangle$ vyjádřit

$$\Psi = \sum_n c_n |\Phi_n\rangle,$$

kde c_n jsou *časově závislé konstanty*, které určíme z řešení odpovídající Schrödingerovy rovnice. Fyzikálním, měřitelným veličinám potom odpovídají *samosdružené operátory* $\hat{O}$ na stavovém prostoru. Jestliže provádíme laboratorní měření, potom neměříme okamžitou hodnotu, ale časově vystředovanou, tj.

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\overline{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle}}{\overline{\langle \Psi | \Psi \rangle}} = \frac{\sum_{n,m} \overline{(c_n, c_m)} \langle \Phi_n | \hat{O} | \Phi_m \rangle}{\sum_n \overline{c_n, c_n}}, \quad (8.1)$$

přičemž časová střední hodnota je brána přes čas mnohem menší, než je rozlišovací čas měřícího aparátu, ale mnohem delší, než typické časy molekulárních procesů.

Každému kvantovému stavu přiřadíme soubor projekcí $\{c_n\}$, které úplně popisují daný stav a jeho časový vývoj. Proto fázový prostor klasické mechaniky nahradíme

stavovým prostorem $\mathcal{H}$, kde souřadnicemi jednotlivých stavů jsou právě koeficienty $\{c_n\}$. Jelikož se statistická mechanika zabývá soubory s 10^{23} částic, musíme i v kvantové mechanice zformulovat postulát o rozložení pravděpodobnosti izolované soustavy. Lze jej shrnout do dvou předpokladů:

Postulát stejných pravděpodobností

$$\overline{(c_n, c_n)} = \begin{cases} konst. , & \text{pro } (E < E_n < E + \Delta) \\ 0 , & \text{jindy ,} \end{cases} \quad (8.2)$$

kde Δ minimální makroskopicky rozlišitelná energie.

Postulát náhodných fází

$$\overline{(c_n, c_m)} = 0 \quad \text{pro } n \neq m. \quad (8.3)$$

Stavy Φ_n jsme vybrali jako vlastní stavy odpovídajícího hamiltoniánu $\hat{H}$, který je samosdruženým operátorem. To znamená, že kvantové statistické soubory lze popsat *nekoherentní směsí* vlastních stavů operátoru hamiltoniánu. Střední hodnoty operátorů měřitelných veličin 8.1 potom lze zapsat

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\sum_n |c_n|^2 \langle \Phi_n | \hat{O} | \Phi_n \rangle}{\sum_n |c_n|^2}. \quad (8.4)$$

Kvantové stavy odpovídající statistickým souborům lze výhodně zapsat v invariantní formě, tj. nezávisle na výběru ortonormálního systému $\{|\Phi_n\rangle\}$, pomocí operátoru matice hustoty $\hat{\rho}$. **Operátor matice hustoty** je definován v ortonormálním systému vlastních stavů hamiltoniánu

$$\hat{\rho} = \sum_n c_n |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n|. \quad (8.5)$$

Pomocí tohoto operátoru lze zapsat střední hodnoty měřitelných veličin vztahem

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\sum_n \langle \Phi_n | \hat{\rho} \hat{O} | \Phi_n \rangle}{\sum_n \langle \Phi_n | \hat{\rho} | \Phi_n \rangle} = \frac{\text{Tr}[\hat{\rho} \hat{O}]}{\text{Tr} \hat{\rho}}. \quad (8.6)$$

V analogii s klasickou statistickou mechanikou lze definovat statistický operátor zobecňující rozdělovací funkci $w(x)$ na fázovém prostoru

$$\hat{w} = \frac{1}{\text{Tr} \hat{\rho}} \hat{\rho}. \quad (8.7)$$

Stejně tak jako klasická rozdělovací funkce splňuje Liouvilleovu rovnici, tak kvantový operátor hustoty splňuje *von Neumannovu rovnici*

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}], \quad (8.8)$$

která je důsledkem Schrödingerovy rovnice. Kvantová statistická mechanika popisuje tzv. *smíšené stavy*, které jsou nekoherentní superpozicí *čistých stavů*, neboli vlastních

stavů úplného systému měřitelných veličin. Tj. čisté stavy jsou charakterizovány operátorem hustoty s projekcí do jediného stavu, tj.

$$\hat{\rho}_\Psi = |\Psi\rangle\langle\Psi|, \quad (8.9)$$

kdežto smíšený stav je popsán maticí hustoty s projekcemi do více než jednoho stavu. Jestliže změníme bázi stavů $\{|\Phi_n\rangle\}$ na jinou, např. $\{|\chi_n\rangle\}$, potom matice hustoty již nemá diagonální tvar

$$\hat{\rho} = \sum_{m,n} c_{n,m} |\chi_n\rangle\langle\chi_m|. \quad (8.10)$$

Čistý stav se pozná podle faktorizace $c_{n,m} = c_n^* c_m$.

8.2 Kvantové statistické soubory a třetí termodynamický zákon

Stejně jako v klasické statistické mechanice definujeme i v kvantové mechanice statistické soubory. Vyjdeme nejdříve z izolovaného systému, tj. mikrokanoického souboru. Jestliže se zkoumaný systém nachází v konečném objemu, vlastní energie hamiltoniánu jsou diskrétní.

Platí

$$\begin{aligned} \hat{H}|\Phi_n\rangle &= E_n|\Phi_n\rangle, \\ \langle\Phi_n|\Phi_m\rangle &= \delta_{nm}, \\ \langle\Phi_n|\hat{H}|\Phi_m\rangle &= E_n\delta_{nm}. \end{aligned} \quad (8.11)$$

Víme, že operátor matice hustoty je diagonální v energetické reprezentaci, tj. $\langle\Phi_n|\hat{\rho}|\Phi_m\rangle \sim \delta_{nm}$, neboli

$$\hat{\rho} = \sum_m p_m |\Phi_m\rangle\langle\Phi_m|. \quad (8.12)$$

Z postulátu stejných pravděpodobností dostaneme $p_m = \text{konst}$ pro $E < E_m < E_m + \Delta$. Přičemž tuto konstantu určíme z normalizace, kterou na operátor matice hustoty naložíme, tj.

$$\text{Tr } \hat{\rho} = \sum_m p_m = 1, \quad (8.13)$$

kde $p_m \geq 0$ jsou pravděpodobnosti.

Označíme "fázový objem"

$$\Delta\Phi(E) = \text{Tr} \left(\sum_m^{E < E_m < E+\Delta} |\Phi_m\rangle\langle\Phi_m| \right) = \sum_m^{E < E_m < E+\Delta} 1 = \begin{matrix} \text{počet stavů s energií} \\ \text{mezi } E \text{ a } E + \Delta \end{matrix} \quad (8.14)$$

Ze vztahů (8.12) a (8.14) dostaneme

$$\hat{\rho}_{\text{mic}} = \frac{1}{\Delta\Phi(E)} \sum_m^{E < E_m < E+\Delta} |\Phi_m\rangle\langle\Phi_m|. \quad (8.15)$$

Pomocí této matice hustoty můžeme opět definovat termodynamické funkce. Kvantová partiční suma a entropie jsou

$$Z_{\text{mic}}(E) = \Delta\Phi(E), \quad (8.16)$$

$$S(E) = k_B \ln \Delta\Phi(E). \quad (8.17)$$

Entropii v termodynamické limitě můžeme ještě definovat ekvivalentním způsobem pomocí hustoty stavů $D(E) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\Delta\Phi(E)}{\Delta}$

$$S(E) = k_B \ln D(E), \quad (8.18)$$

$$Z_{\text{micro}} = D(E)\epsilon_0, \quad (8.19)$$

kde ϵ_0 je jednotka energie.

Entropii také můžeme definovat pomocí počtu stavů s energií menší než E , $\Phi(E)$, tedy

$$S(E) = k_B \ln \Phi(E). \quad (8.20)$$

Jestliže statistický soubor není úplně izolován a je v termodynamické rovnováze s tepelnou lázní, potom je operátor hustoty determinován *kanonickým rozdělením*, tj.

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\text{Tr } e^{-\beta\hat{H}}} e^{-\beta\hat{H}}. \quad (8.21)$$

Tento vztah můžeme odvodit úplně analogicky jako v klasické statistické mechanice.

Jestliže ještě připustíme výměnu částic mezi zkoumaným systémem a lázní, potom je potřeba rozšířit stavový prostor s N částicemi na direktní sumu stavových prostorů s libovolným počtem částic. Na tomto prostoru zavedeme ještě operátor počtu částic $\hat{N}$ a statistický operátor *velkého kanonického souboru* je

$$\hat{\rho} = \frac{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}}{\text{Tr } e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}}. \quad (8.22)$$

Pro termodynamické potenciály a veličiny platí potom v kvantové statistické mechanice úplně stejné relace jako v klasické teorii (paragraf 3.6).

Na závěr tohoto paragrafu ještě analyzujeme chování entropie kvantového systému v limitě nulových teplot. Sice neodvodíme třetí fundamentální zákon termodynamiky, oddíl ??, ale ukážeme, za jakých podmínek platí.

Systém při nulové teplotě se nachází ve stavu s nejnižší energií, protože pro $\beta \rightarrow \infty$ je $\hat{\rho} = |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|$. Pokud má systém diskrétní energie, tak

$$S(E, T = 0) = k_B \ln 1 = 0$$

a třetí zákon je explicitně splněn. Potíže nastávají v systémech s degenerovaným základním stavem a v systémech se spojitým spektrem. Tam již žádný rigorózní argument není možné použít. Zde má již třetí termodynamický zákon empirický charakter z extrapolace existujících systémů. Podstatné zde je, že degenerace základního stavu má asymptotiku $g \equiv N^\alpha$, tj.

$$S(E, T = 0) = k_B \ln g = \alpha k_B \ln N \ll N \quad (8.23)$$

a opět hustota entropie je opět rovna nule. Jediné možné narušení třetího termodynamického zákona by byla degenerace $g \equiv e^N$, která zatím nebyla v přírodě pozorována.

8.3 Kvantové ideální plyny, Boseho-Einsteinovo a Fermiho-Diracovo rozdělení

V kvantové statistické mechanice stavový prostor nahrazuje fázový prostor. Fázový objem je nahrazen počtem kvantových stavů. Jednotlivé kvantové stavy se rozlišují pomocí úplného systému komutujících operátorů. Jestliže zkoumaný kvantový systém je uzavřen v konečném objemu a má konečnou energii, potom možné kvantové stavy jsou nede degenerované a jsou charakterizovány diskrétními kvantovými čísly. Označme soubor kvantových čísel popisujících jednočásticové stavy jako $\alpha_i = (E, n, l, m_l, m_s, \dots)$. Jednočásticová Schrödingerova rovnice na vlastní stavy má tvar

$$\hat{H}^{(i)}|\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle = \epsilon_{\alpha_i}|\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle. \quad (8.24)$$

Uvažujeme-li nyní ideální plyn, tj. systém neinteragujících částic, potom celkový hamiltonián je

$$\hat{H}_N = \sum_{i=1}^N \widehat{H}^{(i)}, \quad (8.25)$$

kde $\widehat{H}^{(i)}$ je jednočásticový hamiltonián i -té částice plynu.

N -částicové stavy jsou direktním produktem jednočásticových stavů

$$|\varphi_N\rangle \equiv |\varphi_{\alpha_1} \dots \varphi_{\alpha_N}\rangle \equiv |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle \otimes |\varphi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle \otimes \dots \otimes |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle. \quad (8.26)$$

Takto zkonstruovaný N -částicový stav ovšem nebere do úvahy nerozlišitelnost částic. Tzn. $|\varphi_N\rangle$ odpovídá stav N rozlišitelných částic. Kvantová dynamika však není schopna sledovat "trajektorie" jednotlivých částic, ale pouze vnímat částice jako nerozlišitelné objekty. Správným kvantově mechanickým stavem N částic musí být vektor nerozlišující pořadí v direktním součinu. Vytvoříme tedy dvě možné permutace v direktním součinu (8.26)

$$|\varphi_N^{(\pm)}\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (\pm 1)^p \mathcal{P} (|\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle |\varphi_{\alpha_2}^{(2)}\rangle \dots |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle) \quad (8.27)$$

kde $\mathcal{P}$ je permutace činitelů v direktním součinu, $\mathcal{P} : (1, 2, \dots, N) \rightarrow (i_1, i_2, \dots, i_N)$ a p je řád permutace. Symetrické permutace a vektor $|\varphi_N^{(+)}\rangle$ popisují tzv. *bosony*, kdežto antisymetrické permutace a vektor $|\varphi_N^{(-)}\rangle$ *fermiony*. Z definice (8.27) ihned plyne *Pauliho princip*, totiž že identické fermiony se nemohou nacházet ve stejném kvantovém stavu, tj. kdy $|\varphi_{\alpha_i}^{(i)}\rangle = |\varphi_{\alpha_j}^{(j)}\rangle$. Potom $|\varphi_N^{(-)}\rangle = 0$. Pauli odvodil z principu unitarity a kauzality větu o vztahu spinu a statistiky. Platí, že částice s celočíselným spinem jsou bosony a řídí se Bose-Einsteinovou statistikou. Částice s poločíselným spinem jsou fermiony a řídí se Fermiho-Diracovou statistikou. Mezi bosony patří fotony, fonony, intermediální bosony a složené částice (α -částice). Mezi fermiony patří elektrony a nukleony.

Kvantové mnohočásticové stavy je vhodné reprezentovat na tzv. *Fockově prostoru*. Formálně lze napsat, že

$$\mathcal{H}_{\text{Fock}} = \sum_{N=0}^{\infty} \oplus \mathcal{H}_N, \quad (8.28)$$

kde $\mathcal{H}_N$ jsou N -částicové stavové prostory. Stavů ve Fockově prostoru jsou tzv. Slaterovy determinanty, které lze zapsat v následujícím tvaru:

$$|\varphi_N^{(-)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle & |\varphi_{\alpha_1}^{(2)}\rangle & \dots & |\varphi_{\alpha_1}^{(N)}\rangle \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ |\varphi_{\alpha_N}^{(1)}\rangle & |\varphi_{\alpha_N}^{(2)}\rangle & \dots & |\varphi_{\alpha_N}^{(N)}\rangle \end{vmatrix}. \quad (8.29)$$

Jednotlivé N -částicové stavy lze charakterizovat pomocí tzv. obsazovacích čísel n_{α_i} vyjadřující počet částic v daném kvantovém stavu α_i , tj.

$$|\varphi_N^{(\pm)}\rangle \rightarrow |N; n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(\pm)} = \frac{C_{\pm}}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (\pm 1)^{\mathcal{P}} \mathcal{P} (|\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle \dots |\varphi_{\alpha_1}^{(1)}\rangle \dots), \quad (8.30)$$

kde výraz $|\varphi_{\alpha_i}^{(N_i)}\rangle$ se na pravé straně vyskytuje n_{α_i} -krát.

Normalizační konstanta $C_{\pm}$ je určena počtem ekvivalentních výběrů částic s daným počtem obsazovacích čísel, tj.

$$C_{\pm} = \left(\prod_{i=1}^N n_i! \right)^{-1/2}. \quad (8.31)$$

Tato konstanta je vybrána tak, aby stavy $|N; n_{\alpha_1}, \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(\pm)}$ byly ortonormální, což neplatí pro Slaterovy determinanty s násobně obsazenými stavy. To jest

$$\langle N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots | N'; \dots, n'_{\alpha_i}, \dots \rangle^{(\pm)} = \delta_{N, N'} \prod_i \delta_{n_{\alpha_i} n'_{\alpha_i}}. \quad (8.32)$$

Význačnou charakteristikou Fockova prostoru je tzv. *cyklický vektor*. Tento cyklický vektor je něco jako počátek souřadnic v klasické mechanice a je to stav bez částic, neboli vakuum. Uvědomme si, že v kvantové mechanice i vakuum obsahuje tzv. nulové kmity a tedy jakousi zbytkovou energii, takže vlastně i vakuum je netriviálním stavem. Zvláště pak v interagujících systémech. Ortonormální bázi Fockova prostoru lze generovat pomocí tzv. kreačních operátorů, který je definován pro bosony

$$a_{\alpha_i}^{\dagger} |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(+)} = \sqrt{n_{\alpha_i} + 1} |N + 1; \dots, n_{\alpha_i} + 1, \dots\rangle^{(+)} \quad (8.33)$$

a pro fermiony

$$c_{\alpha_i}^{\dagger} |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(-)} = (-1)^{N_i} \delta_{n_{\alpha_i}, 0} |N + 1; \dots, n_{\alpha_i} + 1, \dots\rangle^{(-)}, \quad (8.34)$$

přičemž $n_{\alpha_i} = 0, 1$ a $N_i = \sum_{j=1}^{i-1} n_{\alpha_j}$. Hermitovsky sdružené operátory k nim se nazývají anihilační operátory a platí pro ně

$$a_{\alpha_i} |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(+)} = \sqrt{n_{\alpha_i}} |N - 1; \dots, n_{\alpha_i} - 1, \dots\rangle^{(+)}, \quad (8.35)$$

$$c_{\alpha_i} |N; \dots, n_{\alpha_i}, \dots\rangle^{(-)} = (-1)^{N_i} \delta_{n_{\alpha_i}, 1} |N - 1; \dots, n_{\alpha_i} - 1, \dots\rangle^{(-)}. \quad (8.36)$$

Jestliže $|0\rangle$ je Fockovo vakuum, tak defintoricky

$$a_{\alpha_i} |0\rangle = c_{\alpha_i} |0\rangle = 0. \quad (8.37)$$

Pro tyto kreační a anihilační operátory platí fundamentální komutační relace

$$\begin{aligned} [a_{\alpha_r}, a_{\alpha_s}] &= [a_{\alpha_r}^\dagger, a_{\alpha_s}^\dagger] = 0 & [a_{\alpha_r}, a_{\alpha_s}^\dagger] &= \delta_{rs} \\ \{c_{\alpha_r}, c_{\alpha_s}\} &= \{c_{\alpha_r}^\dagger, c_{\alpha_s}^\dagger\} = 0 & \{c_{\alpha_r}, c_{\alpha_s}^\dagger\} &= \delta_{rs}, \end{aligned} \quad (8.38)$$

kde $\{a, b\} = ab + ba$ je antikomutátor.

Zápis stavů na Fockově prostoru pomocí obsazovacích čísel a kreačních a anihilačních operátorů se nazývá **druhé kvantování** a je fundamentálním teoretickým prostředkem popisu kvantové statistiky mnoha částic. Kvantová statistika (druhé kvantování) popisuje stavy pomocí slaterových determinantů a měřitelné veličiny pomocí operátorů složených výlučně z kreačních a anihilačních operátorů. Např. operátor počtu částic je

$$\hat{N}_{(\pm)} = \sum_i \begin{cases} a_{\alpha_i}^\dagger a_{\alpha_i} \\ c_{\alpha_i}^\dagger c_{\alpha_i} \end{cases}, \quad (8.39)$$

kinetická energie

$$\hat{H}_{\text{kin}} = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \begin{cases} a_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger a_{\mathbf{k}\alpha} \\ c_{\mathbf{k}\alpha}^\dagger c_{\mathbf{k}\alpha} \end{cases}. \quad (8.40)$$

Fockův prostor je fundamentálním stavovým prostorem kvantové statistické mechaniky. Explicitně vychází z proměnného počtu částic a proto fundamentálním kvantovým statistickým souborem je *velký kanonický soubor*. Partiční suma na Fockově prostoru potom je

$$Z(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}_N - \mu \hat{N})}. \quad (8.41)$$

V případě ideálního plynu máme

$$\hat{H}_N = \sum_{i=1}^N \hat{H}_1^{(i)}, \quad \hat{H}_1^{(i)} = \epsilon_i \hat{n}_i, \quad (8.42)$$

$$\text{kde } \hat{n}_i = \begin{cases} a_i^\dagger a_i \\ c_i^\dagger c_i \end{cases}.$$

Tudíž

$$\begin{aligned} Z(T, V, \mu) &= \sum_{N=1}^{\infty} \sum_{\{n_i\}}^{\sum n_i = N} e^{-\beta \sum_i n_i (\epsilon_i - \mu)} = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{-\beta \sum_i n_i (\epsilon_i - \mu)} \\ &= \prod_i \left(\sum_{n_i} e^{-\beta \sum_i n_i (\epsilon_i - \mu)} \right). \end{aligned} \quad (8.43)$$

Nyní dostaneme rozdílné výsledky pro bosony $n_i = 1, 2, \dots, \infty$

$$Z^{(+)}(T, V, \mu) = \prod_i \left[\frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}} \right] \quad (8.44)$$

a fermiony $n_i = 0, 1$

$$Z^{(-)}(T, V, \mu) = \prod_i [1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}]. \quad (8.45)$$

Odpovídající velké kanonické potenciály jsou:

$$\Omega^{(+)}(T, V, \mu) = +k_B T \sum_i \ln [1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}], \quad (8.46)$$

$$\Omega^{(-)}(T, V, \mu) = -k_B T \sum_i \ln [1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}]. \quad (8.47)$$

Z velkého kanonického potenciálu získáme střední počet částic

$$\begin{aligned} \langle \hat{N} \rangle^{(+)} &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z^{(+)}(T, V, \mu) = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} - 1}, \\ \langle \hat{N} \rangle^{(-)} &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z^{(-)}(T, V, \mu) = \sum_r \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} + 1}. \end{aligned} \quad (8.48)$$

Z těchto rovnic nalezneme μ jako funkci $\langle \hat{N} \rangle$ a dostaneme stavovou rovnici ideálního kvantového plynu:

$$PV = k_B T \ln Z^{(\pm)}(T(\langle V \rangle), \mu(T, V, \langle N \rangle^{\pm})). \quad (8.49)$$

Stejně jako v klasické statistické mechanice bylo možné přejít u ideálních plynů od N -částicového fázového prostoru k "střednímu" jednočásticovému, je i kvantové statistické mechanice možné ideální plyny popisovat pomocí *středního obsazovacího čísla* jednočásticových kvantových stavů α_r s energií ϵ_r . Z 8.48 dostaneme

$$\langle \hat{N} \rangle^{(\pm)} = \sum_r \nu_r^{\pm},$$

kde

$$\nu_r^{(\pm)} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_r - \mu)} \mp 1}. \quad (8.50)$$

Veličina $\nu_r^{(+)}$ je tzv. *Boseho-Einsteinovo rozdělení*, kdežto $\nu_r^{(-)}$ je *Fermiho-Diracovo rozdělení*. V případě velkých energií ($\epsilon_r - \mu \gg k_B T$) se obě kvantová rozdělení redukuje na Boltzmannovo rozdělení. Rozdíly mezi klasickou a kvantovou mechanikou se stávají patrnými teprve až při nízkých teplotách a malých energiích ($\epsilon_r - \mu \sim k_B T$). Z (8.50) rovněž plyne, že pokud $\epsilon_r \geq 0$, potom $\mu \leq 0$, abychom dostali konzistentní pravděpodobnostní rozdělení. Kritický bod $\mu = 0$ odpovídá *Boseho-Einsteinově kondenzaci*, kterou se budeme zabývat v kapitole 9.

8.4 Klasická limita partiční funkce

Dosud jsme odděleně vyšetřovali případy klasické a kvantové statistické mechaniky. Jak ale víme, kvantová statistická mechanika je fundamentální a klasická z ní musí být odvozena z principu korespondence. Proto nyní ukažme, že kvantová statistická mechanika přechází v klasickou (Boltzmannovu) v limitě vysokých teplot. Z důvodu

přehlednosti provedeme toto odvození pouze pro ideální plyn. Zobecnění na interagující částice lze najít v knize K. Huanga.

Operátor hamiltoniánu pro ideální (homogenní) plyn má tvar

$$\hat{H}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N).$$

Partiční suma kvantového ideálního plynu je

$$Z(N, T, V) = \sum_n \langle \phi_n | e^{-\beta \hat{H}} | \phi_n \rangle = \sum_n \int d^3 q_1 \dots d^3 q_N |\langle X_N | \phi_n \rangle|^2 \exp\{-\beta E_n\}, \quad (8.51)$$

kde sčítáme přes všechny vlastní vektory hamiltoniánu $\hat{H}$, $|\phi_n\rangle$ s vlastní hodnotou E_n . Souřadnicové vektory v N -částicovém prostoru jsou $|X_N\rangle = |\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_N\rangle$.

Jestliže je plyn uzavřen v konečném objemu $V = L^3$, potom hybnosti $\mathbf{p}_i$ mohou nabývat pouze diskrétní hodnoty $\mathbf{p}_i = 2\pi\hbar\mathbf{n}/L$, kde $\mathbf{n}$ je vektor s celočíselnými souřadnicemi. Hamiltonián $\hat{H}$ diagonalizujeme pomocí Slaterova determinantu složeného z jednočásticových funkcí

$$\varphi_{\mathbf{p}}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp\left\{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{q}\right\}, \quad (8.52)$$

tzn.

$$\langle X_N | \phi_p \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\mathbf{p}_1}(\mathbf{q}_1) & \dots & \varphi_{\mathbf{p}_1}(\mathbf{q}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{\mathbf{p}_N}(\mathbf{q}_1) & \dots & \varphi_{\mathbf{p}_N}(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix}, \quad (8.53)$$

přičemž $\hat{H}|\phi_p\rangle = \left(1/(2m) \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2\right) |\phi_p\rangle$.

Partiční funkci $Z(N, T, V)$ z 8.51 vypočteme pomocí funkcí 8.53 v termodynamické limitě $N \rightarrow \infty$, tj. $V \rightarrow \infty$ platí

$$\sum_{\mathbf{p}} \longrightarrow \frac{V}{\hbar^3} \int d^3 p, \quad \sum_{\{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}} \longrightarrow \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{\hbar^3} \int d^3 p \right]^N,$$

kde $2\pi\hbar = h$. Tedy

$$\text{Tr } e^{-\beta \hat{H}} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int d^{3N} p d^{3N} q |\phi_p(q)|^2 e^{-\beta \hat{H}(p)}. \quad (8.54)$$

Na souřadnicích q závisí pouze norma Slaterových determinantů

$$|\phi_p(q)|^2 = \sum_P (\pm 1)^{P'} \varphi_{\mathbf{p}_1}^*(\mathbf{q}_1) \varphi_{P_{\mathbf{p}_1}}(\mathbf{q}_1) \dots \varphi_{\mathbf{p}_N}^*(\mathbf{q}_N) \varphi_{P_{\mathbf{p}_N}}(\mathbf{q}_N).$$

kde P a P' jsou permutace souřadnic částic. Dosadíme vyjádření 8.52 a dostaneme

$$|\phi_p(q)|^2 = \frac{1}{V^N} \sum_P (\pm 1)^P \exp\left\{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_1(\mathbf{q}_1 - P\mathbf{q}_1) + \dots + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_N(\mathbf{q}_N - P\mathbf{q}_N)\right\}.$$

Dosadíme toto vyjádření do rovnice (8.54) a dostaneme

$$\begin{aligned}
 \text{Tr } e^{-\beta \hat{H}} &= \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \sum_P (\pm 1)^P \int d^{3N} q \left[d^3 p e^{-\beta \mathbf{p}^2/2m} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{q} - P\mathbf{q})} \right]^N \\
 &= \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \sum_P (\pm 1)^P \int d^{3N} q d^{3N} p e^{-\beta \frac{(\mathbf{p}_1^2 + \dots + \mathbf{p}_N^2)}{2m}} \left[\frac{\int d^3 p e^{-\beta \mathbf{p}^2/2m} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{q} - P\mathbf{q})}}{\int d^3 p e^{-\beta \mathbf{p}^2/2m}} \right]^N \\
 &= \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \int d^N q d^N p \exp \left\{ -\frac{\beta}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2 \right\} \sum_P (\pm 1)^{|P|} f(\mathbf{q}_1 - P\mathbf{q}_1) \dots f(\mathbf{q}_N - P\mathbf{q}_N).
 \end{aligned} \tag{8.55}$$

Přičemž funkce $f(\mathbf{q})$ je definována:

$$f(\mathbf{q}) = e^{-\pi q^2/\lambda^2}, \quad \lambda = \sqrt{\frac{2\pi \hbar^2}{mk_B T}}. \tag{8.56}$$

Konstanta λ je de Broglieova *teplotní vlnová délka*, která vznikne integrací v posledním řádku v rovnici (8.55). Jelikož nyní $T \rightarrow \infty$, potom $\lambda \rightarrow 0$ a $f(\mathbf{q}) \sim 1$ pro $\mathbf{q} = 0$ a $f(\mathbf{q}) = 0$ pro $|\mathbf{q}| \gg \lambda$, tj. $\mathbf{q} \neq 0$. Tzn. z úplné sumy přežívá v klasické limitě pouze "diagonální" element $P\mathbf{q}_i = \mathbf{q}_i$ a partiční suma je

$$\text{Tr } e^{-\beta \hat{H}} \sim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \int d^{3N} q d^{3N} p e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}}, \tag{8.57}$$

což je dříve odvozený vztah pro partiční funkci klasického ideálního plynu.

Na závěr ještě určíme první kvantovou korekci ke klasické partiční sumě. Tj. jestliže $\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j \gg \lambda$, ale λ je konečné, potom z úplné sumy do kvantové partiční sumy zůstanou první dva členy

$$1 \pm \sum_{Kj} f_{ij}^2 \approx \prod_{Kj} (1 \pm f_{ij}^2) = \exp \left\{ -\beta \sum_{Kj} \tilde{v}_{ij} \right\}, \tag{8.58}$$

kde $\tilde{v}_{ij}$ je efektivní dvoučásticová interakce

$$\tilde{v}_{ij} \equiv -k_B T \ln(1 \pm f_{ij}^2) = -k_B T \ln \left[1 \pm e^{\frac{2\pi |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|^2}{\lambda^2}} \right]. \tag{8.59}$$

Tzn. první kvantová korekce ke klasické partiční sumě má za efekt vznik efektivní dvoučásticové interakce a je tedy ekvivalentní klasické teorii s dvoučásticovou interakcí. Tato je přitažlivá pro bosony a odpudivá pro fermiony. *Kvantová dynamika vede na efektivní klasickou interakci.*

Kapitola 9

Ideální kvantové plyny - Boseho systémy

V kapitole 8, vztahy (8.48) a (8.49), jsme formálně zapsali stavovou rovnici ideálních kvantových plynů. Nyní v této a následující kapitole se budeme věnovat důsledkům těchto rovnic v konkrétních situacích Boseho a Fermiho plynu.

9.1 Chemický potenciál a Boseho-Einsteinova kondenzace

Uvažujme nejdříve Boseho plyn hmotných nerelativistických částic. Energie částic je dána kinetickou energií, tj.

$$\epsilon_{\mathbf{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}, \quad (9.1)$$

přičemž sumace přes možné stavy je sumace přes možné hybnosti pro plyn uzavřený v objemu $V = L^3$. V termodynamické limitě nahradíme sumaci integrací

$$\sum_{\mathbf{p}} \rightarrow \frac{V}{h^3} \int_0^\infty dp (4\pi p^2), \quad (9.2)$$

neboť energie nezávisí na směru hybnosti. Platí

$$\frac{V}{h^3} \int_0^\infty dp (4\pi p^2) e^{-\beta p^2/2m} = V \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

De Broglieova vlnová délka je $\lambda = \left(\frac{2\pi \hbar^2}{mk_B T} \right)^{1/2}$. Grandkanonický potenciál ideálního Boseho plynu je

$$\Omega^{(+)} = \frac{4\pi}{h^3} k_B T V \int_0^\infty dp p^2 \ln \left(1 - z e^{-\beta p^2/2m} \right), \quad (9.3)$$

$z = e^{\beta\mu}$. Objemová hustota částic potom je

$$n = \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{e^{\beta(p^2/2m - \mu)} - 1}. \quad (9.4)$$

Z rovnice (9.4) určíme chemický potenciál μ jako funkci hustoty částic n . Z důvodů konzistence musí být chemický potenciál záporný. Jak víme z Gibbsovy-Duhemovy relace (??), chemický potenciál odpovídá energii jedné částice při daném tlaku a teplotě. Jestliže je chemický potenciál záporný, pak jeho absolutní hodnota udává energii, kterou je třeba systému dodat, abychom při daném tlaku a teplotě počet částic zvýšili o jednu. Jestliže je chemický potenciál roven nule, potom se počet částic v systému nemusí zachovávat, neboť bez ztráty energie mohou částice přecházet z lázně do systému a naopak. Toto je situace typická pro "nehmotné" bosony, fotony a fonony.

V případě hmotných částic určíme chemický potenciál μ z rovnic (9.4). Z této rovnice je taky zřejmé, že v limitě nízkých teplot $\beta \rightarrow \infty$ musí $\mu \rightarrow 0$, abychom rovnici (9.4) mohli splnit. Musí dokonce platit $\beta|\mu| \ll 1$, tzn., že počet částic v základním stavu $\epsilon = 0$ je

$$n_0 \approx \frac{1}{\beta|\mu|} \approx \gamma N \gg 1. \quad (9.5)$$

Tzn. při nízkých teplotách bude základní stav makroskopicky obsazen, přestože jeho "míra" v partiční sumě (9.3) je nula. V případě nízkých teplot je tedy třeba výrazy (9.3) a (9.4) korigovat tak, že základnímu stavu připíšeme makroskopickou váhu. Budeme psát

$$\begin{aligned} \Omega^{(+)} &= \frac{4\pi}{h^3} k_B T V \int_0^\infty dp p^2 \ln \left(1 - z e^{-\beta p^2/2m} \right) + k_B T \ln(1 - z), \\ n &= \frac{4\pi}{h^3} k_B T V \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{e^{\beta(p^2/2m - \mu)} - 1} + \frac{1}{V} \frac{z}{1 - z}. \end{aligned} \quad (9.6)$$

V nízkých teplotách přechází stále více váhy na dodatečný příspěvek ze základního stavu, kam "zkondenzují" všechny částice při teplotě absolutní nuly, $\beta = \infty$.

Z rovnice (9.6) můžeme nyní odvodit stavovou rovnici ideálního Boseho plynu. K tomu účelu rozvineme logaritmus do mocninné řady a integrujeme člen po členu. Označíme ještě $x = \hbar k \sqrt{\frac{\beta}{2m}}$, $p = \hbar k$ a použijeme Gibbsovu-Duhemovu relaci (??)

$$\begin{aligned} \frac{P}{k_B T} &= -\frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\lambda^3} \int_0^\infty dx x^2 \ln \left(1 - z e^{-x^2} \right) - \frac{1}{V} \ln(1 - z) \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\lambda^3} \int_0^\infty dx x^2 \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n} e^{-nx^2} - \frac{1}{V} \ln(1 - z) \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\lambda^3} \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n} \left(-\frac{\partial}{\partial n} \right) \int_0^\infty dx e^{-nx^2} - \frac{1}{V} \ln(1 - z) \\ &= \frac{1}{\lambda^3} \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n^{5/2}} - \frac{1}{V} \ln(1 - z) = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \ln(1 - z) \end{aligned}$$

To znamená, že stavová rovnice ideálního Boseho plynu má tvar

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \ln(1-z), \quad (9.7)$$

$$n = z \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \ln(1-z) \right] = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1-z}.$$

Funkce $g(z)$ je tabelovaná funkce se známým chováním v komplexní rovině. Nyní si speciálně všimneme druhé rovnice v (9.7). Proměnná $z = e^{\beta\mu} \in \langle 0, 1 \rangle$, aby hustota částic zůstala pozitivní. Dále $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \rightarrow \infty$ pro $T \rightarrow 0$. Funkce $g_{3/2}(z)$ je však na intervalu $\langle 0, 1 \rangle$ omezená, přičemž

$$g_{3/2}(z) \underset{z \sim 0}{\sim} z + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots$$

$$g_{3/2}(1) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-3/2} = \zeta(3/2) \approx 2.612 \dots$$

kde $\zeta(z)$ je Riemannova ζ -funkce. Tudíž graficky lze $g_{3/2}(x)$ schématicky znázornit

Třebaže $g_{3/2}(1)$ je konečné číslo, derivace $g_{3/2}$ v krajním bodě $x = 1$ diverguje.

V dalším kroku označíme $N_0 = \frac{z}{1-z}$ bude počet částic, které se nacházejí v základním stavu. Potom lze psát

$$\lambda^3 \frac{N_0}{V} = \lambda^3 \frac{N}{V} - g_{3/2}(z). \quad (9.8)$$

Odtud vidíme, že počet částic v základním stavu bude nenulový, jestliže $\lambda^3 \frac{N}{V} > \max g_{3/2}(z) = g_{3/2}(1)$. Jelikož $g_{3/2}(1)$ je konečné číslo, tento případ nastane při konečné teplotě. Tato teplota je definována

$$k_B T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{m(v g_{3/2}(1))^{2/3}}, \quad (9.9)$$

kde $v = V/N = 1/n$. Tato teplota se nazývá Boseho-Einsteinovou a proces makroskopické kondenzace částic do základního stavu se nazývá *Boseho-Einsteinova kondenzace*. Tato kondenzace je prvním případem fázového přechodu, se kterým se ve statistické fyzice setkáváme. Tento přechod je indukován kvantovými fluktuacemi a realizuje se i pro ideální, neinteragující plyny. V následujícím rozebereme vlastnosti Boseho plynu pod kritickou teplotou. Z podmínky (9.9) na kritickou teplotu dostaneme podmínku na kritický objem

$$v_c = \frac{\lambda^3}{g_{3/2}(1)}, \quad (9.10)$$

která nám říká, že částice Boseho plynu začnou kondenzovat, když tepelná vlnová délka dosáhne řádově velikosti střední vzdálenosti mezi částicemi ($d \sim v^{1/3}$). V kritické teplotě dochází ke zlomu v teplotní závislosti chemického potenciálu

$$\mu = \begin{cases} \text{řešení rovnice } \frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(e^{\beta\mu}) \\ 0 \end{cases}, \quad (9.11)$$

což lze graficky znázornit

V oblasti pod kritickou teplotou přestává chemický potenciál hrát roli. Jeho roli prakticky přebírá počet částic kondenzovaných v základním stavu. V blízkosti kritické teploty se tento "parametr uspořádání" chová

$$\frac{N_0}{N} \approx 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} = 1 - \frac{v}{v_c} \quad (9.12)$$

Opět grafické znázornění vývoje parametru N_0 je

Jelikož chemický potenciál a tedy i proměnná z jsou bezvýznamné pro $T < T_c$, potom je třeba i nově definovat stavovou rovnici pro Boseho ideální plyn. Platí

$$\frac{P}{k_B T} = \begin{cases} \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) & T > T_c (v > v_c) \\ \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(1) & T < T_c (v < v_c) \end{cases}, \quad (9.13)$$

přičemž $g_{5/2}(1) = \zeta(5/2) \simeq 1.342 \dots$. Ze stavové rovnice 9.13 vidíme, že tlak plynu nezávisí na objemu pro $T < T_c (v < v_c)$.

Typické izotermy Boseho plynu mají tvar

kde jsme kritické hodnoty tlaku určili z kritického objemu přes tepelnou délku λ .

Oblast konstantního tlaku můžeme interpretovat stejně jako v případě přechodu kapalina $\rightarrow$ pára, tj. že systém se nachází ve smíšeném stavu s fází B (plyn) a fází A (kapalina) s jednotkovými objemy v_c a 0. Změna objemu mezi kapalinou a plynem je s $v = v_c$ a latentní teplo z Clapeyronovy rovnice

$$\frac{dP_c}{dT} = \frac{5}{2} \frac{k_B g_{5/2}(1)}{\lambda^3} = \frac{1}{T v_c} \left[\frac{5}{2} k_B T \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \right] = \frac{l}{T v_c}$$

je

$$l = \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \frac{5}{2} k_B T. \quad (9.14)$$

Vnitřní energie bosonového plynu je

$$U = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta \Omega(z, T, V))|_{z, V} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \left[V \left(\frac{2\pi \hbar^2}{m} \beta \right)^{-3/2} g_{5/2}(z) \right] = \frac{3}{2} V \frac{k_B T}{\lambda^3} g_{5/2}(z) = \frac{3}{2} p V.$$

Toto je kalorická stavová rovnice.

Ze stavové rovnice (9.13) můžeme spočítat další termodynamické veličiny. Zajímavé jsou hlavně měrné teplo a kompresibilita.

$$\frac{c_V}{N k_B} = \begin{cases} \frac{15}{4} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{1/2}(z)} & , \\ \frac{15}{4} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(1) & \end{cases} \quad (9.15)$$

Kompresibilita je definována

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, N} = \frac{1}{n^2} \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_T.$$

a má následující chování ve vysokoteplotní a nízkoteplotní fázi

$$\kappa_T = \begin{cases} v \frac{g_{1/2}(z)}{g_{3/2}(z)} & T > T_c \\ v \frac{g_{1/2}(1)}{g_{3/2}(1)} = \infty & T \leq T_c \end{cases} . \quad (9.16)$$

Graficky lze tyto funkce znázornit

Tzn. že v kritickém bodě Bose-Einsteinovy kondenzace izotermická kompresibilita diverguje a měrné teplo vykazuje ostrý peak v T_c . Na závěr je dobré ještě připomenout, že Boseho-Einsteinova kondenzace je atributem pouze hmotných částic, jejichž počet se zachovává. Nehmotné bosony jako fonony a fotony se chovají jinak.

9.2 Fonony a tepelná kapacita pevných látek

Jak víme jsou atomy v pevné látce pravidelně rozmístěny v některé z tzv. *Bravaisových mřížek*, přičemž díky interakci s okolím tyto atomy oscilují kolem svých rovnovážných poloh. Ukazuje se, že dobrým popisem těchto oscilací je tzv. *harmonická aproximace*, která popisuje okamžité výchylky atomů jako harmonické oscilátory. Jestliže $\mathbf{u}_i = \mathbf{X}_i(t) - \mathbf{R}_i$ je okamžitá výchylka souřadnice i -tého atomu z rovnovážné polohy $\mathbf{R}_i$, potom

$$H = \frac{1}{2}M \sum_{i,\alpha} \dot{u}_{i\alpha}^2(t) + \sum_{i,\alpha} \varphi_{i\alpha} U_{i\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varphi_{ij}^{\alpha\beta} u_{i\alpha} u_{j\beta} + \mathcal{O}(u^3). \quad (9.17)$$

Přejdeme-li ještě od souřadnic mřížkových bodů $\mathbf{R}_i$ k Brillouinovým hybnostem $\mathbf{q}$ pomocí Fourierovy transformace a v následném kroku provedeme transformaci k tzv. *normálním módům*, dostaneme diagonální reprezentaci hamiltoniánu harmonické aproximace

$$H = \frac{1}{2}M \sum_{\mathbf{q},r} \left[\dot{Q}_r^*(\mathbf{q},t) \dot{Q}_r(\mathbf{q},t) + \omega_r^2(\mathbf{q}) Q_r^*(\mathbf{q},t) Q_r(\mathbf{q},t) \right]. \quad (9.18)$$

Vnitřní indexy r označují jednotlivé oscilační módy. Tyto módy jsou dány jednak směrem oscilace, ale taky počtem oscilujících atomů v elementární cele; tj. v nejmenší oblasti mřížky, která se periodicky opakuje. U fononů rozlišujeme dva typy frekvenční závislosti, *disperzní relace* $\omega_r(\mathbf{q})$, tj. závislost charakteristické frekvence na hybnosti. Jednak jsou to *akustické fonony*, které jsou charakterizovány $\omega_r(\mathbf{q}) \sim \alpha|\mathbf{q}|$ pro $|\mathbf{q}| \rightarrow 0$. *Optické fonony* mají nenulovou frekvenci pro $\mathbf{q} = 0$. Jestliže je v elementární cele p -atomů, potom z $3p$ nezávislých módů vždy jsou vždy 3 akustické a $3(p-1)$ optické fonony.

Fonony jsou kvantové stavy harmonického oscilátoru s charakteristickou frekvencí a disperzní relací $\omega_r(\mathbf{q})$. Proto je výhodné v reprezentaci hamiltoniánu 9.18 přejít ke kreačním a anihilačním operátorům. Definujeme

$$\begin{aligned} \hat{Q}_r(\mathbf{q}) &= \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_r(\mathbf{q})}} (b_{\mathbf{q}r} + b_{\mathbf{q}r}^+), \\ \hat{P}_r(\mathbf{q}) &= -i\sqrt{\frac{1}{2}M\hbar\omega_r(\mathbf{q})} (b_{\mathbf{q}r} - b_{\mathbf{q}r}^+), \end{aligned} \quad (9.19)$$

přičemž

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{q}, r} \hbar \omega_r(\mathbf{q}) (b_{\mathbf{q}r}^+ b_{\mathbf{q}r} + \frac{1}{2}). \quad (9.20)$$

Termodynamika atomových oscilátorů v pevné látce je tedy popsána fononovým plynem, tj. plynem bosonů s nulovou klidovou hmotou, tj. $\mu = 0$, a velký kanonický potenciál takového plynu je

$$\Omega(T, V) = k_B T \sum_{\mathbf{q}, r} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_r(\mathbf{q})}). \quad (9.21)$$

Jelikož pouze energie jsou významné pro 9.21, lze od sumace přes $\mathbf{q}$ přejít na sumaci (integraci) přes energii. Z kapitoly 3 víme, že toto lze provést pomocí invariantní míry na energetické nadploše, tedy

$$\Omega(T, V) = k_B T \sum_r \int dE D_r(E) \ln(1 - e^{-\beta E}),$$

kde $D_r(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{E=\text{konst}} \frac{dS_E}{|\nabla_{\mathbf{q}}^{(r)} E|}$ je *hustota stavů* a $\nabla_{\mathbf{q}}^{(r)} E = \hbar \mathbf{v}_g$ je grupová rychlost šíření vln v pevné látce. Tzn. hustota stavů $D(E)$ je rozhodující pro termodynamiku atomových oscilací. K získání konkrétních výsledků je třeba tuto funkci specifikovat.

Debye vycházel ve své představě z nízkoteplotní limity a předpokládal existenci pouze akustických fononů s izotropní grupovou rychlostí pro každý mód. Tzn.

$$E(\mathbf{q}) = \hbar \omega_r(\mathbf{q}) = \hbar v_g^{(r)} |\mathbf{q}|. \quad (9.22)$$

V takovém případě je hustota stavů dána vztahem

$$D_r(E) = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{\hbar v_g^{(r)}} q(E)^2 = \frac{V}{2\pi^2} \frac{E^2}{(\hbar v_g^{(r)})^3}. \quad (9.23)$$

Nyní máme dva transverzální módy a jeden longitudinální. Zavedeme izotropní grupovou rychlost

$$\frac{3}{v^3} = \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}.$$

S touto definicí získáme uzavřený vztah pro celkový počet atomů v pevné látce jako funkci Debyeovy frekvence

$$3N = \int_0^{\hbar \omega_D} (D_l(E) + 2D_t(E)) dE = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3 v^3} (\hbar \omega_D)^3, \quad (9.24)$$

odkud dostaneme vyjádření pro tzv. *Debyeovu frekvenci*

$$\omega_D = \left(6\pi^2 v^3 \frac{N}{V}\right)^{1/3}, \quad (9.25)$$

která je charakteristikou pevných látek, která souvisí s grupovou rychlostí zvuku v pevné látce. Pro *Debyeův model* můžeme psát:

$$D(E) = \begin{cases} \frac{9N}{\hbar^3 \omega_D^3} E^2 & \text{pro } 0 \leq E \leq \hbar \omega_D \\ 0 & \text{jinak} \end{cases}. \quad (9.26)$$

Velký kanonický potenciál pro Debyeův model potom je

$$\Omega(T, V) = \frac{9N}{(\hbar)^3} k_B T \int_0^{\hbar\omega_D} dE E^2 \ln(1 - e^{-\beta E}). \quad (9.27)$$

Při výpočtu termodynamických veličin v Debyeově modelu vystupují následující integrály

$$\begin{aligned} D(y) &= \int_0^y dx \frac{x^3}{e^x - 1}, & J(y) &= \int_0^y dx x^2 \ln(1 - e^{-x}), \\ &\int_0^\infty dx \frac{x^3}{(e^x - 1)} = \frac{\pi^4}{15}, \\ &\int_0^\infty dx \frac{x^{\alpha-1}}{e^x - 1} = \Gamma(\alpha) \zeta(\alpha), \\ \zeta(2) &= \frac{\pi^2}{6}, & \zeta(4) &= \frac{\pi^4}{90}, & \zeta(6) &= \frac{\pi^6}{945}. \end{aligned} \quad (9.28)$$

Velký kanonický potenciál potom lze zapsat

$$\Omega(T, V) = \frac{9N}{(\hbar\omega_D)^3} (k_B T)^4 J\left(\frac{T_D}{T}\right), \quad (9.29)$$

kde $T_D = \hbar\omega_D/k_B$ je Debyeova teplota. Další veličiny lze zapsat

$$\begin{aligned} S(T, V) &= -\frac{9Nk_B}{(\hbar\omega)^3} (k_B T)^3 \left[J\left(\frac{T_D}{T}\right) - D\left(\frac{T_D}{T}\right) \right], \\ U = \Omega + TS &= \frac{9N}{(\hbar\omega_D)^3} (k_B T)^4 D\left(\frac{T_D}{T}\right) \\ C_V(T, V) &= 9Nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}. \end{aligned} \quad (9.30)$$

Z rovnice (9.31) dostáváme v limitě nízkých teplot *Debyeův zákon*

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3, \quad (9.31)$$

který říká, že fononový příspěvek do měrného tepla pevných látek v nízkých teplotách je úměrný T^3 , což je podstatná odchylka od klasického Petitova-Dulongova zákona platného pro $T \gg T_D$. Tehdy totiž platí

$$C_V \approx 3Nk_B \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{T_D}{T}\right)^2 + \dots \right]. \quad (9.32)$$

9.3 Fotonový plyn a záření černého tělesa

Fotony jsou stejně jako fonony kvanta vlnového pole, tj. nemotné bosony se spinem $s = 1$. Fotony se řídí lineárním disperzním zákonem s grupovou rychlostí rovnající se rychlosti světla. To jest,

$$E(\mathbf{k}) = \hbar c |\mathbf{k}|. \quad (9.33)$$

Jestliže je elektromagnetické pole ideálně uzavřeno v konečném, nezářícím objemu (černé těleso), potom jednotlivé stavy jsou popsány systémem harmonických oscilátorů. Velký kanonický potenciál fotonového plynu je stejně jako u fononů determinován odpovídající hustotou stavů. My již víme z kapitoly 6 (viz vztah (6.74)), že

$$D(E) = \begin{cases} \frac{V}{\pi^2(\hbar c)^3} E^2 & E \geq 0 \\ 0 & E < 0 \end{cases}. \quad (9.34)$$

Tzn. liší se pouze faktorem 2 za počet transversálních módů od fononového výrazu (9.23). Navíc nemáme zde omezení na Debyeovu frekvenci. Velký kanonický potenciál má explicitní vyjádření,

$$\begin{aligned} \Omega(T, V) &= 2k_B T \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 - e^{-\beta \hbar c k}) = \frac{V}{\pi^2} k_B T (\beta \hbar c)^{-3} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - e^{-x}) \\ &= \frac{V}{\pi^2 (\hbar c)^3} (k_B T)^4 J(\infty). \end{aligned} \quad (9.35)$$

Integrál $J(\infty)$ se dá ještě spočítat pomocí integrace per partes explicitně, $J(\infty) = -\frac{\pi^4}{45}$. Máme tedy explicitně

$$\Omega(T, V) = -\frac{\pi^2 V}{45 (\hbar c)^3} (k_B T)^4. \quad (9.36)$$

Pro tlak fotonového plynu z 9.36 dostaneme

$$P = \frac{1}{3} \alpha T^4, \quad \alpha = \frac{\pi^2 k_B^4}{15 (\hbar c)^3} \approx 7.578 \frac{\text{J}}{\text{m}^3 \text{K}^4}, \quad (9.37)$$

kde α je Stefanova-Boltzmannova konstanta. Střední počet fotonů v černém tělese je

$$\begin{aligned} N &= \int_{-\infty}^{\infty} dE D(E) b(E) = \int_{-\infty}^{\infty} dE D(E) (e^{\beta E} - 1)^{-1} = \\ &= \frac{V}{\pi^2 (\hbar c)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{E^2}{e^{\beta E} - 1} = \frac{V}{\pi^2 (\beta \hbar c)^3} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{x^2}{e^x - 1}. \end{aligned} \quad (9.38)$$

Poslední integrál lze provést explicitně s použitím Riemannovy ζ -funkce

$$N = \frac{2V}{\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \zeta(3), \quad (9.39)$$

kde $\zeta(3) \sim 1,202$.

Analogicky můžeme spočítat entropii a vnitřní energii fotonového plynu

$$\begin{aligned} S(T, V) &= - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right) = \frac{4}{3} \alpha V T^3, \\ U(T, V) &= \int_{-\infty}^{\infty} dE D(E) E b(E) = \alpha V T^4. \end{aligned} \quad (9.40)$$

Stejně jako tlak, tak i hustota energie

$$\epsilon(T) = \frac{U(T, V)}{V} = \alpha T^4 \quad (9.41)$$

závisí pouze na teplotě. Vztah (9.41) nazýváme *Stefanův-Boltzmannův zákon*. Pro fotonový (ultrarelativistický) plyn platí vztah mezi tlakem a energií

$$P(T) = \frac{1}{3}\epsilon(T). \quad (9.42)$$

Jestliže ještě za energii E ve vztahu (9.40) dosadíme frekvenci ze vztahu $E = \hbar\omega$, dostaneme *Planckovu formuli* pro spektrum záření absolutně černého tělesa

$$U = V \int_0^\infty \epsilon(\omega, T) d\omega, \quad (9.43)$$

kde

$$\epsilon(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (9.44)$$

Z této formule plynou limitní Rayleighův-Jeansův ($\hbar\omega \ll k_B T$) i Wienův zákon ($\hbar\omega \gg k_B T$).

Kapitola 10

Ideální kvantové plyny - Fermiho systémy

10.1 Stavová rovnice ideálního plynu

Podobně jako v případě ideálního Boseho plynu i zde budeme vycházet z formální stavové rovnice (8.49) a (8.50). Pro homogenní systém přejdeme od sumace k integrálu přes hybnosti a dostaneme (pro systémy bez vnitřních stupňů volnosti) následující rovnice

$$\Omega^{(-)} = -\frac{4\pi}{h^3} k_B T V \int_0^\infty dp p^2 \ln(1 + z e^{-\frac{\beta p^2}{2m}}) \quad (10.1)$$

a

$$n = \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{z^{-1} e^{\frac{\beta p^2}{2m}} + 1}. \quad (10.2)$$

Na rozdíl od bosonů, chemický potenciál μ , $z = e^{\beta\mu}$ může nabývat libovolné hodnoty z reálné osy. V rovnicích (10.1) a (10.2) přejdeme k bezrozměrným proměnným $x = p\sqrt{\frac{\beta}{2m}}$ a dostaneme

$$-\frac{PV}{k_B T} = \frac{\Omega^{(-)}}{k_B T} = -\frac{4V}{\lambda^3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 + z e^{-x^2}), \quad (10.3)$$

$$n = \frac{1}{\sqrt{\pi} \lambda^3} \int_0^\infty dx x^2 \frac{1}{z^{-1} e^{x^2} + 1}. \quad (10.4)$$

Obě pravé strany rozvineme do Taylorovy řady v mocninách z . Potom

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 + z e^{-x^2}) &= \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n} \int_0^\infty dx x^2 e^{-nx^2} = \\ &= \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n} \left(-\frac{\partial}{\partial n} \right) \int_0^\infty dx e^{-nx^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} = \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n+1} \frac{z^n}{n^{5/2}} \equiv \frac{\sqrt{\pi}}{4} f_{5/2}(z). \end{aligned}$$

Stejně tak jako funkce $g_n(z)$ z bosonového plynu, tak i $f_n(z)$ je funkce se známým analytickým chováním v komplexní rovině. Analogicky pro hustotu částic dostaneme

$$n = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Omega^{(-)} = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z).$$

Stavová rovnice ideálního Fermiho plynu má tedy tvar

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{1}{\lambda^3} f_{5/2}(z), \quad (10.5)$$

$$n = \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z), \quad (10.6)$$

přičemž $\lambda = \sqrt{2\pi\hbar^2/mk_B T}$, $z = e^{\mu/k_B T}$. K rovnicím (10.6) je třeba poznamenat, že platí pouze pro bezspinové částice, tj. pro částice, které kromě hybnosti nemají žádné jiné vnitřní stupně volnosti. Jelikož díky větě o spinu a statistice víme, že fermiony musí mít poločíslný spin, tj. nenulový, je třeba rovnice (10.6) modifikovat vůči spinové proměnné. Počet stavů s danou velikostí spinu s je $(2s+1)$. Tzn. obecně platí

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{(2s+1)}{\lambda^3} f_{5/2}(z), \quad (10.7)$$

$$n = \frac{(2s+1)}{\lambda^3} f_{3/2}(z). \quad (10.8)$$

Z této teplotní stavové rovnice můžeme odvodit ještě kalorickou stavovou rovnici udávající vztah mezi tlakem a vnitřní energií

$$U = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta \Omega^{(-)}(z, T, V)) \Big|_{z, V}, \quad (10.9)$$

odkud dostaneme

$$U = \frac{3}{2} k_B T V \frac{(2s+1)}{\lambda^3} f_{5/2}(z) = \frac{3}{2} P V. \quad (10.10)$$

V případě Fermiho plynu, pro který platí Pauliho vylučovací princip, nemůže nastat Boseho-Einsteinova kondenzace. Při nízkých teplotách bude chemický potenciál kladný, tj. bude ležet nade dnem energetického spektra. V případě nulové teploty hraje pak chemický potenciál významnou roli, totiž určuje tzv. *Fermiho energii* oddělující obsazené energetické stavy od neobsazených.

Hodnota Fermiho energie je dána počtem fermionů v systému. K určení velikosti Fermiho energie musíme nejdříve najít asymptotiku funkce $f_{3/2}(z)$ v limitě $z \rightarrow \infty$. K tomu účelu použijeme vyjádření (10.2), odkud dostaneme v limitě $\beta \rightarrow \infty$

$$n = g \frac{4\pi}{h^3} \int_0^{p_F} dp p^2 = g \frac{4\pi}{3h^3} p_F^3 \Rightarrow p_F = \hbar \left(\frac{6\pi^2 n}{g} \right)^{1/3},$$

kde p_F je Fermiho hybnost. Fermiho energie je

$$\epsilon_F = \frac{1}{2m} p_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 n}{g} \right)^{2/3}, \quad (10.11)$$

kde jsme označili $g = 2s + 1$. Tzn. že při nulové teplotě jsou všechny energetické stavy obsazeny fermiony až do Fermiho energie (10.11).

Řádový odhad Fermiho energie elektronů

$$\begin{aligned} \hbar &\doteq 1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \\ m_e &= 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \\ g &= 2 \\ \epsilon_F &\propto 10^{-37} n^{2/3} (\text{J}) \propto 10^{-18} n^{2/3} (\text{eV}) \\ \text{pro plyn} \quad n &\sim 10^{23} \quad \epsilon_F \sim 10^{-2} \text{ eV} \\ \text{pro kovy} \quad m &\sim (10 - 100) m_e \quad \epsilon_F \sim 1 \text{ eV} \end{aligned}$$

10.2 Teorie elektronů v kovech a Sommerfeldův rozvoj

Vlastnosti pevných látek jsou určovány nejen ionty a jejich dynamikou, ale hlavně dynamikou elektronového plynu vytvořeného z valenčních elektronů. Např. jak elektrická, tak i tepelná vodivost, magnetismus jsou odrazem elektronových vlastností pevných látek. Jestliže jsou elektrony v pevné látce dostatečně zředěny, $n_e \sim 10^{17} \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, potom je lze považovat díky stínění za téměř volné. Jelikož nás zajímají hlavně nízkoteplotní vlastnosti pevných látek, elektronový plyn je vysoce degenerován. V tomto případě je plyn podstatně ovlivněn Pauliho vylučovacím principem způsobujícím odchylky od klasické teorie plynů. V tomto paragrafu budeme chtít odhadnout chování degenerovaného Fermiho plynu, které je charakterizováno chováním funkcí v blízkosti Fermiho energie. Prakticky nás budou zajímat pouze integrály a funkce závislé na energii, tj.

$$I_g(T) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \nu(E) g(E) f(E), \quad (10.12)$$

kde $\nu(E)$ je hustota energetických stavů, $f(E) = (z^{-1} e^{\beta E} + 1)^{-1}$ je Fermiho rozdělovací funkce a $g(E)$ je některá fyzikální veličina, jejíž termodynamickou hodnotu chceme určit. K výpočtům integrálů typu (10.12) potřebujeme ještě určit hustotu stavů $\nu(E)$. Pro volné elektrony máme

$$\nu(E) = \frac{gV}{(2\pi)^3} \frac{d}{dE} \left[\frac{4\pi}{3} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \quad (10.13)$$

odkud

$$\nu(E) = \begin{cases} \frac{gV}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} & \text{pro } E > 0 \\ 0 & \text{v ostatních případech} \end{cases}. \quad (10.14)$$

Je třeba si ale uvědomit, že obecně vyjádření (10.14) pro hustotu stavů elektronů v pevných látkách má jen omezenou platnost. Je to díky tomu, že elektrony jsou tam

v prostředí *periodické krystalické mřížky*. V případě kovů, kdy $\nu(E_F) > 0$, ovšem lze (10.14) považovat za relativně dobré přiblížení pro malé energie E , tj. pro malé hodnoty Fermiho energie E_F .

V dalším budeme předpokládat, že $\nu(E_F)g(E_F) \neq 0$. Naším cílem je získat rozvoj integrálu $I_g(T)$ v nízkoteplotní limitě $T \rightarrow 0$, neboli tzv. *Sommerfeldův rozvoj*. Označíme součin $G(E) = \nu(E)g(E)$ a budeme dále předpokládat

1. $G(E) \rightarrow 0$ pro $E \rightarrow -\infty$,
2. $G(E) \sim E^\alpha$ pro $E \rightarrow \infty$,
3. $G(E)$ je hladká funkce v okolí Fermiho energie.

Označíme $\Gamma(E) = \int_{-\infty}^E dx G(x)$, což nám umožní přepsat integrál (10.12) integrací per partes na výraz

$$I_g(T) = \Gamma(E)f(E)\Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} dE \Gamma(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E}. \quad (10.15)$$

Díky podmínkám 1. a 2. je první len na pravé straně rovnice (10.15) nula. Jelikož nyní derivace Fermiho funkce v nízkých teplotách je koncentrována kolem Fermiho energie, rozvineme $\Gamma(E)$ do Taylorovy řady v bodě $E = \mu$.

$$\Gamma(E) = \Gamma(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(E - \mu)^n}{n!} \frac{d^n}{dE^n} \Gamma(E) \Big|_{E=\mu}. \quad (10.16)$$

Jelikož

$$\frac{\partial f}{\partial E} = -\beta \frac{e^{\beta(E-\mu)}}{[e^{\beta(E-\mu)} + 1]^2} = \frac{-\beta}{4 \cosh^2(\frac{1}{2}\beta(E - \mu))}$$

je sudá funkce proměnné $(E - \mu)$, potom v rozvoji (10.16) přispívají pouze sudé členy. Můžeme tedy psát

$$I_g(T) = I_g^{(0)}(T, \mu) + \beta \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n)!} \left(\frac{d^{2n-1}}{dE^{2n-1}} G(E) \right)_{E=\mu} I_g^{(2n)}(T, \mu), \quad (10.17)$$

kde

$$\begin{aligned} I_g^{(2n)}(T, \mu) &= \int_{-\infty}^{\infty} dE (E - \mu)^{2n} \frac{e^{\beta(E-\mu)}}{[e^{\beta(E-\mu)} + 1]^2} = \beta^{-2n-1} \int_{-\infty}^{\infty} dx x^{2n} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = \\ &= \frac{-2}{\beta^{2n+1}} \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^{\infty} dx \frac{x^{2n-1}}{e^{\alpha x} + 1} \right)_{\alpha=1} = \frac{-2}{\beta^{2n+1}} \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \alpha^{-2n} \int_0^{\infty} dy \frac{y^{2n-1}}{e^y + 1} \right)_{\alpha=1} = \frac{4n}{\beta^{2n+1}} \int_0^{\infty} dy \frac{y^{2n-1}}{e^y + 1}. \end{aligned}$$

Dále ještě využijeme integrální reprezentace Riemannovy ζ -funkce

$$\zeta(n) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^n} = \frac{1}{(1 - 2^{1-n})\Gamma(n)} \int_0^{\infty} dy \frac{y^{n-1}}{e^y + 1}, \quad (10.18)$$

to znamená, že pro $n \geq 1$ dostaneme

$$I_g^{2n}(T, \mu) = 2(1 - 2^{1-2n})\beta^{-(2n+1)}(2n)!\zeta(2n). \quad (10.19)$$

Příspěvek od členu $n = 0$ spočteme přímo

$$I_g^{(0)}(T, \mu) = -\Gamma(\mu) \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{\partial f}{\partial E} = \Gamma(\mu) = \int_{-\infty}^{\mu} dx G(x). \quad (10.20)$$

Po dosazení těchto výrazů do integrálu $I_g(T)$ dostaneme

$$I_g(T) = \int_{-\infty}^{\mu} dE \nu(E)g(E) + \sum_{n=1}^{\infty} (1-2^{1-2n})\zeta(2n)(k_B T)^{2n} \left[\frac{d^{2n-1}}{dE^{2n-1}} \nu(E)g(E) \right]_{E=\mu}, \quad (10.21)$$

což je **Sommerfeldův rozvoj** v nejobecnějším tvaru.

Význam Sommerfeldova rozvoje spočívá v přiblíženích a možnosti použití jen prvních několika členů rozvoje. Například pro $g(E) = 1$ lze psát

$$\frac{d^n}{dE^n} \nu(E)g(E) \Big|_{E=\mu} \sim \frac{g(\mu)}{\mu^n} \nu(\mu).$$

Pro výpočet asymptotických výrazů termodynamických veličin v limitě $T \rightarrow 0$ bude významných pouze prvních pár členů rozvoje

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE G(E)f(E) = \int_{-\infty}^{\mu} dE G(E) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 G'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}(k_B T)^4 G'''(\mu) \dots \quad (10.22)$$

Pro jejich explicitní vyjádření nejdříve najdeme závislost chemického potenciálu na teplotě.

$$Vn = \int_{-\infty}^{\infty} dE \nu(E)f(E) \approx \int_{-\infty}^{\infty} dE \nu(E) + \frac{\pi^2}{6} \nu'(\mu)(k_B T)^2 \quad (10.23)$$

S použitím rovnic (10.14) a (10.11) dostaneme

$$\begin{aligned} n &\approx \frac{2}{3} \frac{g}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mu^{3/2} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{g}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{2\mu^{1/2}} = \\ &= n \left(\frac{\mu}{E_F} \right)^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right]. \end{aligned}$$

S uvažováním, že $\mu/E_F - 1 \ll 1$, tj. $(\mu/E_F)^{3/2} \sim 1 + \frac{3}{2} \frac{\mu - E_F}{E_F}$ získáme

$$\mu \approx E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] \quad (10.24)$$

Vnitřní energii získáme z výrazu

$$\begin{aligned}
 U(T) &= \int_{-\infty}^{\infty} dE \nu(E) E f(E) \approx \int_{-\infty}^{\mu} dE \nu(E) E + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 (\mu \nu'(\mu) + \nu(\mu)) = \\
 &= \frac{2}{5} \frac{3N}{2E_F^{3/2}} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2}{4} (k_B T)^2 \frac{3N}{2E_F^{3/2}} \mu^{1/2} = \\
 &= \frac{3}{5} N E_F \left[\left(\frac{\mu}{E_F} \right)^{5/2} + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \left(\frac{\mu}{E_F} \right)^{1/2} \right] = \\
 &= U(0) \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] \tag{10.25}
 \end{aligned}$$

Odtud potom získáme tepelnou

$$C_V(T) = \gamma T, \quad \gamma = \frac{1}{3} \pi k_B^2 \nu(E_F) \tag{10.26}$$

Vztah (10.26) je univerzálním zákonem pro chování měrného tepla kovů při nízkých teplotách. Různé kovy se odlišují prakticky pouze koeficientem úměrnosti γ . Spojením tohoto výsledku s příspěvkem od fononů dostáváme ve vedoucím řádu

$$C_V = \gamma T + \alpha T^3. \tag{10.27}$$

Na závěr tohoto paragrafu můžeme ještě uvést stavovou rovnici degenerovaného Fermiho plynu

$$PV \approx \frac{2}{5} N E_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right], \tag{10.28}$$

kterou jsme snadno získali z kalorické stavové rovnice $PV = \frac{2}{3} U$.

10.3 Spin a magnetismus

Magnetismus je vlastnost látek, která má čistě kvantovou povahu. Jestliže bychom uvažovali pouze klasickou teorii, potom partiční sumu s elektromagnetickým polem lze zapsat

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} q d^{3N} p \exp \left\{ -\beta \left[\sum_{j=1}^N \frac{1}{2m_j} (\mathbf{p}_j - e_j \mathbf{A}(\mathbf{q}_j))^2 + V(\mathbf{q}) \right] \right\}, \tag{10.29}$$

což lze ještě substitucí $\mathbf{u}_j = \mathbf{p}_j - e_j \mathbf{A}(\mathbf{q}_j)$ zapsat

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d^{3N} q \exp \left\{ -\beta \sum_{j=1}^N V(\mathbf{q}_j) \right\} \int d^{3N} u \exp \left\{ -\beta \sum_{j=1}^N \frac{1}{2m_j} \mathbf{u}_j^2 \right\}. \tag{10.30}$$

Nyní magnetizace látky je dána

$$\langle \mathbf{m} \rangle = k_B T \nabla_H \ln Z_N(T, V, \mathbf{H}) = 0, \tag{10.31}$$

neboť $Z_N(T, V, \mathbf{H})$ nezávisí explicitně na elektromagnetickém potenciálu (magnetickém poli). Reprezentace (10.31) je vyjádřením tzv. *Bohrova-van Leeuwenova teorému* o neexistenci makroskopického magnetismu v klasické teorii. Tzn. projevy magnetismu a spontánního magnetického uspořádání látek jsou důsledkem kvantové teorie.

Magnetismus může být způsoben buďto *orbitálním momentem* nebo *spinem elektronů* v látce. V případě orbitálního magnetismu, tj. magnetického pole generovaného orbitálním pohybem elektronů kolem jádra, se nazývá *Landauův diamagnetismus*. V případě spinového magnetismu mluvíme buďto o *Langevinově* či *van Vleckově paramagnetismu* podle toho, zda se jedná o neinteragující nebo interagující *lokální magnetické momenty* a o *Pauliho paramagnetismu*, pokud jsou magnetické vlastnosti způsobeny spinem elektronů degenerovaného Fermiho plynu. Tam je zdrojem magnetismu Pauliho princip.

V tomto paragrafu určíme nízkoteplotní příspěvek Pauliho paramagnetu. Z Diracovy teorie elektronu plyne, že se spinem je spojen trvalý magnetický moment

$$\mu_s = -\frac{g\mu_B}{\hbar}\mathbf{S}, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m}, \quad (10.32)$$

kde μ_B je Bohrov magneton, $g = 2s + 1$ je gyroskopický faktor a m je klidová hmotnost částice (elektronu). Magnetická energie spinu ve vnějším magnetickém poli je

$$H_m = -\sum_{i=1}^N \mu_S^{(i)} \cdot \mathbf{B}_0 = \frac{g\mu_B}{\hbar} B_0 \sum_{i=1}^N S_i^z, \quad (10.33)$$

když magnetická indukce $\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H}$ působí ve směru $\hat{e}_z$.

Jestliže nyní použijeme druhé kvantování, potom lze celkový hamiltonián zapsat pro elektrony ($S = \hbar/2$)

$$H_m = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} (\epsilon_{\mathbf{k}} + z_{\sigma} \mu_B B_0) c_{\mathbf{k}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (10.34)$$

kde $z_{\sigma} = \pm 1$. Je dobré si všimnout, že magnetický moment je obráceně orientován než vektor spinu, viz znaménko v rovnici (10.32), to znamená, že spin je antiparalelní magnetickému poli.

Paramagnetismus vyjadřuje odezvu nezmagnetizovaného systému (tj. celková magnetizace je nula) na změnu magnetického pole $\mathbf{H}$. Mírou odezvy je *magnetická susceptibilita* definovaná vztahem

$$\chi = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_T. \quad (10.35)$$

Vyjádříme velký kanonický potenciál Fermiho plynu ve vnějším magnetickém poli vázaném pouze na spin elektron

$$\Omega(\mu, T, V, H) = -k_B T \sum_{\sigma} \int_0^{\infty} dE \nu_{\sigma}(E) \ln(1 + e^{\beta(\mu-E)} e^{-\beta z_{\sigma} \mu_B B_0}). \quad (10.36)$$

Přitom $\nu_{\sigma}(E) = \nu(E)/2 = V (2m/\hbar^2)^{3/2} E^{1/2}/4\pi^2$. Počet částic se spinem σ je potom dán výrazem

$$N_{\sigma} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dE D(E) f(E + z_{\sigma} \mu_B B_0). \quad (10.37)$$

Jelikož dále $\mu_B \approx 0,579 \cdot 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{T}^{-1}$ a $B_0 \sim 10^0 - 10^1 \text{ T}$, potom celková magnetická energie je $\sim 10^{-2} \text{ eV}$, a tudíž ji lze chápat jako poruchu vůči kinetické energii určené Fermiho energií $E_F \sim 10^0 - 10^1 \text{ eV}$. Takže

$$N_\sigma \approx \frac{1}{2} \int_0^\infty dy \left(f(y) + z_\sigma \mu_B B_0 \frac{\partial f}{\partial y} \right) D(y).$$

Magnetizace je potom rozdíl

$$M = \mu_B (N_\downarrow - N_\uparrow) = -\mu_B^2 B_0 \int_0^\infty dy \frac{\partial f}{\partial y} D(y).$$

Paramagnetická susceptibilita tedy je

$$\chi_p = -\frac{1}{V} \mu_0 \mu_B^2 \int_0^\infty dy \frac{\partial f(y)}{\partial y} D(y). \quad (10.38)$$

Na výpočet tohoto integrálu použijeme Sommerfeldův rozvoj, (10.22),

$$\chi_p \approx \frac{1}{V} \mu_0 \mu_B^2 \left[\int_0^u dy D'(y) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 D''(\mu) \right], \quad (10.39)$$

což po dosazení za hustotu stavů vede na vztah

$$\chi_p(T) = \frac{3N}{2V} \mu_0 \frac{\mu_B^2}{E_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right]. \quad (10.40)$$

Susceptibilita χ_p z 10.40 je *Pauliho paramagnetická susceptibilita*, ve které má hlavní příspěvek $\chi_p(0) = \mu_0 \mu_B^2 \nu(E_F)/V$. První teplotní korekce je úměrná až T^2 , což je typické pro Fermiho plyn.

10.4 Relativistický Fermiho plyn, bílí trpaslíci

Klasická astrofyzika používá empirické pravidlo pro vztah *jasnosti* hvězdy a její *barvy* (dominantní vlnové délky vyzařovaného světla), který vede na téměř univerzální konstantu úměrnosti pro všechny hvězdy. Z této "klasické řady" (Hertzsprungův-Russelův zákon) se vymykají útvary, které nevyhovují klasickému zákonu buď to, že odchylky díky Einsteinově gravitaci nebo kvantové mechanice jsou význačné. Jedním z takových objektů jsou *bílí trpaslíci*, jejichž jas je mnohem menší, než by podle klasického zákona odpovídalo barvě světla. U těchto hvězd hraje význačnou roli kvantová teorie degenerovaného Fermiho plynu elektronů.

Jádro bílých trpaslíků je tvořeno převážně heliovými jádry, která jsou hlavním zdrojem gravitační síly hvězdy. Tyto ionty jsou "vnořeny" do degenerovaného Fermiho plynu elektronů. Typické hodnoty jsou

$$\begin{aligned} \text{Hustota } \rho &\approx 10^7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 10^7 \rho_{\odot} \\ \text{Hmoty } M &\approx 10^{33} \text{ g} \approx M_{\odot} \\ \text{Vnitřní teplota } T &\approx 10^7 \text{ K} \approx T_{\odot} \quad (\sim 10^3 \text{ eV}) \end{aligned} \quad (10.41)$$

Toto jsou hodnoty, které se týkají heliového jádra hvězdy. Elektronové plazma je charakterizováno hustotou elektronů 10^{30} cm^{-3} , což odpovídá Fermiho energii (teplotě)

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{v^{2/3}} \approx 20 \text{ MeV} (10^{11} \text{ K}).$$

Odtud plyne, že $T_F \gg T$, tj. bílý trpaslík lze dobře aproximovat relativistickým Fermiho plynem při nízkých teplotách (v ideálním případě $T = 0$). Disperzní relace relativistického plynu je

$$\epsilon_{\mathbf{p}s} = \sqrt{(pc)^2 + (m_e c^2)^2}. \quad (10.42)$$

Celková energie (volíme $T = 0$) je

$$E_0 = 2 \sum_{|\mathbf{p}| < p_F} \sqrt{(pc)^2 + (m_e c^2)^2} = \frac{2V}{h^3} \int_0^{p_F} dp \, 4\pi p^2 \sqrt{(pc)^2 + (m_e c^2)^2}.$$

Fermiho hybnost je dána počtem elektronů

$$2 \frac{V}{h^3} \frac{4}{3} \pi p_F^3 = N \quad \Rightarrow \quad p_F = \hbar \left(\frac{3\pi^2}{v} \right)^{1/3}.$$

Celková energie je

$$\frac{E_0}{N} = \frac{m_e^4 c^5}{\pi^2 \hbar^3} v f(x_F), \quad (10.43)$$

kde $x_F = \frac{p_F}{m_e c} = \frac{\hbar}{m_e c} \left(\frac{3\pi^2}{v} \right)^{1/3}$ a

$$f(x_F) = \int_0^{x_F} dx \, x^2 \sqrt{1+x^2} = \begin{cases} \frac{1}{3} x_F^3 (1 + \frac{3}{10} x_F^2 + \dots) & x_F \ll 1 \\ \frac{1}{4} x_F^4 (1 + \frac{1}{x_F^2} + \dots) & x_F \gg 1 \end{cases}$$

Jestliže celková hmota bílého trpaslíka je M a poloměr je R , potom

$$M \approx 2m_p N, \quad R = \left(\frac{3V}{4\pi} \right)^{1/3} \Rightarrow v = \frac{8\pi}{3} \frac{m_p R^3}{M}$$

a bezrozměrná Fermiho mez

$$x_F = \frac{\hbar}{m_e c} \frac{1}{R} \left(\frac{9\pi}{8} \frac{M}{m_p} \right)^{1/3} = \frac{\bar{M}^{1/3}}{\bar{R}},$$

kde jsme označili: $\bar{M} = \frac{9\pi}{8} \frac{M}{m_p}$, $\bar{R} = \frac{R}{\hbar/m_e c}$. Tlak Fermiho plynu potom je

$$P_0 = -\frac{\partial E_0}{\partial V} = \frac{m_e^4 c^5}{\pi^2 \hbar^3} \left[-f(x_F) - \frac{\partial f}{\partial x_F} v \frac{\partial x_F}{\partial v} \right] = \frac{m_e^4 c^5}{\pi^2 \hbar^3} \left[\frac{1}{3} x_F^3 \sqrt{1+x_F^2} - f(x_F) \right]. \quad (10.44)$$

Tento výraz lze zjednodušit v nerelativistické limitě $x_F \ll 1$

$$P_0 \approx \left(\frac{m_e^4 c^5}{15\pi^2 \hbar^3} \right) x_F^5 = \frac{4}{5} K \frac{\bar{M}^{5/3}}{\bar{R}^5} \quad (10.45)$$

a v ultrarelativistické limitě ($x_F \gg 1$)

$$P_0 \approx \left(\frac{m_e^4 c^5}{12\pi^2 \hbar^3} \right) (x_F^4 - x_F^2) = K \left(\frac{\bar{M}^{4/3}}{\bar{R}^4} - \frac{\bar{M}^{2/3}}{\bar{R}^2} \right), \quad (10.46)$$

kde jsme ještě označili konstantu $K = \frac{m_e c^2}{12\pi^2} \left(\frac{m_e c}{\hbar} \right)^3$.

Bílý trpaslík je v rovnováze, jestliže tlaková energie Fermiho plynu elektronů je kompenzována gravitační energií heliových jader. Tlaková energie je

$$E_{\text{tlak}} = \int_R^\infty P_0 4\pi r^2 dr \quad (10.47)$$

a Newtonova gravitační energie je

$$E_g = -\frac{\alpha \gamma M^2}{R}, \quad (10.48)$$

kde γ je gravitační konstanta a α parametr závisející na vnitřní struktuře hvězdy a je úměrná jednotce. Rovnovážnou hodnotu poloměru hvězdy získáme z minimalizace celkové energie, to jest

$$0 = \frac{\partial}{\partial R} \left[\int_\infty^R P_0 4\pi r^2 dr + \frac{\alpha \gamma}{R} M^2 \right],$$

tzn.

$$P_0 = \frac{\alpha}{4\pi} \frac{\gamma M^2}{R^4} = \frac{\alpha}{4\pi} \gamma \left(\frac{8m_p}{9\pi} \right)^2 \left(\frac{m_e c}{\hbar} \right)^4 \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}^4} \quad (10.49)$$

K určení poloměru R musíme za levou stranu dosadit z rovnice (10.44) obecně a v nerelativistické a ultrarelativistické limitě potom z rovnic (10.45) a (10.46) dostaneme hodnotu poloměru jako funkci hmoty hvězdy. Tuto závislost lze ještě explicitně vyjádřit v obou krajních limitách.

V případě řídkého Fermiho plynu ($x_F \ll 1$)

$$\frac{4}{5} K \frac{\bar{M}^{5/3}}{\bar{R}^5} = K' \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}^4},$$

odkud

$$\bar{M}^{1/3} \bar{R} = \frac{4}{5} \frac{K}{K'}. \quad (10.50)$$

V případě ultrarelativistické limity dostaneme

$$K \left(\frac{\bar{M}^{4/3}}{\bar{R}^4} - \frac{\bar{M}^{2/3}}{\bar{R}^2} \right) = K' \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}^4},$$

což lze přepsat do tvaru

$$\bar{R} = \bar{M}^{2/3} \sqrt{1 - \left(\frac{\bar{M}}{\bar{M}_0} \right)^{2/3}}, \quad (10.51)$$

kde

$$\bar{M}_0 = \left(\frac{K}{K'} \right)^{3/2} = \left(\frac{27\pi}{64\alpha} \right)^{3/2} \left(\frac{\hbar c}{\gamma m_p^2} \right)^{5/2}.$$

Fermiho relativistický plyn dává tedy horní omezení (*Chandrasekharova mez*) na hmotu bílých trpaslíků, která je přibližně hmota slunce $M_0 \approx 1.4M_\odot$.

Kapitola 11

Užití metod statistické fyziky

Formalismus statistické mechaniky jsme dosud budovali v rámci neinteragujících klasických a kvantových systémů, které jsou idealizací reálných plynů a látek. Skutečné fyzikální problémy jsou ale spojeny s interakcemi, vzájemným silovým působením jednotlivých elementárních objektů, ze kterých se makroskopické systémy skládají. V této kapitole uvedeme několik příkladů, jak lze obecné metody statistické mechaniky využít při zkoumání vlastností makroskopických systémů s interagujícími částicemi.

11.1 Interagující klasický plyn - klusterové rozvoje

Prvním podstatným krokem statistické mechaniky je redukce úplného $6N$ -rozměrného fázového prostoru na jednodušší, buďto jednočásticový se statistickým popisem, nebo prostor charakterizovaný makroskopickými (měřitelnými) parametry. V případě interagujících částic řídicích se klasickou Hamiltonovou dynamikou již není možné obecně redukovat statistický popis na jednočásticový prostor. Je ale možné vybudovat poruchový rozvoj, ve kterém vzájemná interakce částic je poruchou ke kinetickým energiím jednotlivých částic. Tento postup není jednoduchý a vyžaduje vybudování systematického aparátu.

11.1.1 Klasický grupový rozvoj

Budeme uvažovat hamiltonián homogenního systému klasických interagujících částic

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j} v_{ij} , \quad (11.1)$$

kde člen $v_{ij} = v(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j)$ je vzájemná interakce mezi částicemi se souřadnicemi $\mathbf{q}_i$ a $\mathbf{q}_j$.

Partiční suma kanonického rozdělení pro tento interagující systém je

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^{3N}q d^{3N}p \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \beta \sum_{i<j} v_{ij} \right\} . \quad (11.2)$$

V této partiční sumě můžeme explicitně integrovat přes hybnosti, čímž výraz zjednodušíme pouze na mnohonásobný integrál přes souřadnice,

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int d^{3N} q \exp \left\{ -\beta \sum_{i < j} v_{ij} \right\} = \frac{Q_N(T, V)}{N! \lambda^{3N}} , \quad (11.3)$$

kde λ je de Broglieova tepelná vlnová délka, vztah (8.56).

Vzájemná interakce závisí pouze na vzájemné vzdálenosti částic $v(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)$. Třebaže fundamentálním rozdělením klasické statistické mechaniky je kanonické, naším cílem je získat korekce k termické stavové rovnici ideálního plynu, pro kterou je potřeba vyčíslit velkou kanonickou partiční sumu. Jestliže označíme $z = \exp\{\beta\mu\}$, kde μ je chemický potenciál, potom

$$Z_{grand}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{z}{\lambda^3} \right)^N \frac{Q_N(T, V)}{N!} . \quad (11.4)$$

V případě ideálního plynu se funkce $Q_N(T, V)$ redukuje na prostou mocninu objemu V^N . Zavedeme novou funkci, korekci jednotky v integrandu na pravé straně rovnice (11.3),

$$e^{-\beta v_{ij}} = 1 + f_{ij} .$$

V případě Lennardova-Jonesova potenciálu $v(r) = a_1/r^{12} - a_2/r^6$, má funkce $f(r)$ ostré maximum pro konečnou hodnotu vzdálenosti r_0 , která ohraničuje oblast netriviálního příspěvku do interakční části partiční sumy. Tuto nyní můžeme přepsat do tvaru

$$Q_N(T, V) = \int d^3 q_1 \dots d^3 q_N \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) = \int d^3 q_1 \dots d^3 q_N [1 + (f_{12} + f_{13} + \dots) + (f_{12}f_{13} + f_{12}f_{14} + \dots) + \dots] , \quad (11.5)$$

kde sčítáme přes jednoduché dvojice indexů ij , pak součiny různých dvojic, trojic atd. Přičemž dvojice indexů je různá, pokud se liší alespoň v jednom indexu.

Integrace přes souřadnice v interakční partiční sumě Q_N se redukuje na pouhý násobek objemu, pokud částice, přes jejíž souřadnici integrujeme, se interakce neúčastní. Proto si jednotlivé částice rozdělíme na dvě skupiny v každém členu rozkladu, poruchového rozvoje, interakční partiční funkce. První skupinu tvoří částice, které se *alespoň jednou* objevují v interakčním faktoru f_{ij} v mocninném rozvoji (11.5). Druhou skupinu potom tvoří částice, jejichž souřadnice v daném integrálu vůbec nevystupují, momentálně neinteragující částice. Obecně budeme tedy počítat výrazy typu

$$\int d^3 q_1 \dots d^3 q_N f_{\alpha_1} f_{\alpha_2} \dots f_{\alpha_r} , \quad (11.6)$$

kde $\alpha \neq \alpha_j$, jestliže $i \neq j$ označují různé dvojice částic účastnících se interakce v počítaném výrazu.

Jedním ze základních prostředků výpočtu efektů interakce jak v klasické tak kvantové fyzice jsou diagramatické reprezentace poruchových rozvoje. Grafické reprezentace, z nichž nejznámější jsou Feynmanovy diagramy kvantové teorie pole, jsou výhodné

hlavně tím, že umožňují reprezentovat jedním diagramem celou třídu příspěvků do poruchového rozvoje. Tak je tomu i při výpočtu interakční partiční funkce $Q_N(T, V)$. Integrál součinu několika faktorů f lze reprezentovat diagramem s vrcholy, souřadnicemi částic účastnících se interakce, linie odpovídá propojení částic indukovaném vzájemnou interakcí v .

Typické elementární příspěvky s jejich diagramatickou reprezentací jsou:

$$\frac{1}{V} \int d^3 q_{12} f_{12} \longrightarrow \text{---} \text{---} \text{---} \quad (11.7)$$

$$\frac{1}{V^2} \int d^3 q_{12} d^3 q_{13} f_{12} f_{13} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array} \quad (11.8)$$

$$\frac{1}{V^2} \int d^3 q_{12} d^3 q_{34} f_{12} f_{34} \longrightarrow \text{---} \text{---} \quad \text{---} \text{---} \quad (11.9)$$

Diagramy tedy reprezentují příspěvek do partiční sumy normalizovaný na jednotku v případě neinteragujících částic.

V dalším kroku budeme diagramy klasifikovat tak, abychom jejich příspěvky mohli výhodně počítat, minimálně ty, které budeme schopni vyčíslit. Prvním krokem klasifikace grafické reprezentace příspěvků do partiční sumy je rozlišení neidentických diagramů. Diagramy budeme považovat za identické, jestliže množina dvojic indexů $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r\}$ a $\{\alpha'_1, \alpha'_2, \dots, \alpha'_r\}$ je identická, to jest, jestliže počet párů je stejný a jednotlivé páry, až na pořadí, jsou stejné. Připomínáme, že dvojice vrcholů $(ij) = (ji)$, nezávisí na jejich pořadí uvnitř páru. Různost diagramů ještě neznamena různost číselných příspěvků do partiční sumy. Například diagramy

$$\begin{array}{cc} \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array} & \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array} \end{array} \quad (11.10)$$

jsou různé, ale jejich příspěvek do partiční sumy je stejný. Jako příklad složeného diagramu uvedeme reprezentaci následujícího výrazu

$$\int d^{3N} q f_{12} f_{37} f_{45} f_{68} f_{48} f_{56} , \quad (11.11)$$

kterému odpovídá následující grafická reprezentace

$$\begin{array}{ccc} \text{---} \text{---} \text{---} & \text{---} \text{---} \text{---} & \begin{array}{cc} \text{---} \text{---} \text{---} & \text{---} \text{---} \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup & \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} & \text{---} \quad \text{---} \end{array} \end{array} . \quad (11.12)$$

Definujeme *souvislý diagram* jako diagram, jehož každý vrchol je propojen alespoň jednou spojnici (může být složená přes několik vrcholů) s *libovolným* jiným vrcholem diagramu. Diagramu přiřadíme řád l , jestliže se skládá právě z l různých vrcholů, částic participujících ve vzájemné interakci. **Grupový integrál** řádu l je suma příspěvků od

všech *souvislých* diagramů řádu $(l + 1)$ násobených normalizačním faktorem $V^l/(l + 1)!\lambda^{3l}$. Grupový integrál řádu l budeme značit $b_l(T, V)$. Grupové integrály řádu 1 a 2 jsou:

$$b_1 = \frac{V}{2!\lambda^3} \left[\textcircled{1} - \textcircled{2} \right] = \frac{1}{2\lambda^3 V} \int d^3 q_1 d^3 q_2 f_{12} = \frac{1}{2\lambda^3} \int d^3 q_{12} f_{12} \quad (11.13)$$

$$b_2 = \frac{V^2}{3!\lambda^6} \left[\begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \textcircled{2} - \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{2} - \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \textcircled{2} - \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \textcircled{2} - \textcircled{3} \end{array} \right] \quad (11.14)$$

$$= \frac{1}{2\lambda^6} \int d^3 q_{12} d^3 q_{23} f_{12} f_{23} + \frac{1}{6\lambda^6 V} \int d^3 q_{12} d^3 q_{13} d^3 q_{23} f_{12} f_{13} f_{23} . \quad (11.15)$$

Z výrazu pro grupový integrál b_2 je vidět, že se obecně grupové integrály skládají z příspěvků s různým počtem nezávislých integrací. Tohoto faktu využijeme později.

Nyní využijeme grupové integrály k vyjádření velké partiční sumy. Funkce $Q_N(T, V)$ je sumou všech, i nesouvislých, diagramů řádu $l \leq (N - 1)$. Přitom nesouvislé diagramy jsou součiny jejich souvislých komponent. Nechť m_l je četnost grupového integrálu b_l ve výrazu pro $Z(T, V, N)$. Potom platí ($b_0 = 0$ a $b_l \propto V^l/\lambda^{3l}(l + 1)!$)

$$Z(T, V, N) = \sum_{\{m_l\}} \prod_{l=0}^{N-1} \frac{1}{m_l!} \left(\frac{V}{\lambda^3} b_l \right)^{m_l} , \quad (11.16)$$

kde suma probíhá přes všechny možné výběry četností m_l splňujících podmínku

$$\sum_{l=0}^{N-1} (l + 1)m_l = N . \quad (11.17)$$

Na pravé straně výrazu (11.16) jsme ještě započítali počet realizací daného rozkladu do klastrů $1, 2, \dots, N - +$ s četnostmi $m_1, m_2, \dots, m_{N-1}$, která je

$$N! \prod_{l=0}^{N-1} \frac{1}{m_l!} \left[\frac{1}{(l + 1)!} \right]^{m_l} ,$$

neboť vybrat m_l klastrů o počtu $(l + 1)$ vrcholů z množiny o velikosti n je

$$\frac{n!}{m_l! [(l + 1)!]^{m_l}} .$$

Omezující podmínka na četnosti m_l bude sejmuta, pokud od kanonické partiční sumy přejdeme k velké kanonické partiční funkci

$$Z_{grand}(T, V, \mu) = \sum_{m_0=0}^{\infty} \sum_{m_1=0}^{\infty} \dots \left[\frac{1}{m_0!} \left(\frac{V}{\lambda^3} z \right)^{m_0} \frac{1}{m_1!} \left(\frac{V}{\lambda^3} z^2 b_1 \right)^{m_1} \dots \right] , \quad (11.18)$$

kde jsme označili $z = \exp\{\beta\mu\}$ a taky zahrnuli členy bez částicové interakce (grupový integrál nultého řádu). Velký kanonický potenciál lze potom zapsat v kompaktním tvaru

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \frac{V}{\lambda^3} \sum_{l=0}^{\infty} b_l z^{l+1}. \quad (11.19)$$

Z Gibbsovy-Duhemovy relace potom dostaneme stavovou rovnici interagujícího plynu klasických částic

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{z}{\lambda^3} \sum_{l=0}^{\infty} b_l z^l \quad (11.20)$$

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{v} = \frac{z}{\lambda^3} \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) b_l z^l. \quad (11.21)$$

Druhá rovnice je potřebná k tomu, abychom vyloučili proměnnou z a nahradili ji hustotou částic $1/v$, a tím uzavřeli stavovou rovnici.

11.1.2 Zředěný plyn - viriálový rozvoj

Rovnice (11.20) a (11.21) vypovídají, že stavová rovnice pro plyn interagujících částic je stejně jako v případě ideálních kvantových plynů implicitním vztahem, ze kterého je potřeba vyloučit chemický potenciál μ , nebo únikový koeficient $z = \exp\{\beta\mu\}$ a nahradit je hustotou nebo poměrným objemem v . V případě zředěného plynu, kdy $v \gg \lambda^3$, můžeme rovnici (11.21) řešit poruchově rozvojem únikového koeficientu z do mocnin λ^3/v , což můžeme považovat za malý parametr. Tímto způsobem získáme korekce ke stavové rovnici ideálního plynu v případě zředěných nebo slabě interagujících plynů.

Únikový koeficient rozvineme do řady s neurčenými koeficienty

$$z = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^n. \quad (11.22)$$

Tyto koeficienty určíme z rovnice (11.21). Takto zkonstruovaný rozvoj, řešení pro únikový koeficient $z(\lambda^3/v)$ dosadíme do rovnice (11.20) a dostaneme tak **viriaálový rozvoj** stavové rovnice interagujícího plynu

$$\frac{Pv}{k_B T} = 1 + \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T) \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^l. \quad (11.23)$$

Koeficienty $a_l(T)$ v termodynamické limitě závisí pouze na teplotě a nazývají *viriaálové koeficienty*.

První člen rozvoje na pravé straně rovnice (11.23) je příspěvek ideálního plynu, a je tedy roven jednotce. První viriálový koeficient je tedy roven jedné. První netriviální viriálový koeficient je až druhý, který značíme a_1 . Vyčíslíme explicitně první dva netriviální viriálové koeficienty a_1 a a_2 . Označíme $x = \lambda^3/v$. Pro získání prvních l netriviálních viriálových koeficientů, musíme rozvinout únikový koeficient do řádu $(l+1)$. Z rovnice

$$z = x + \alpha_2 x^2 + \alpha_3 x^3 \quad (11.24)$$

snadno dostaneme z rovnice (11.21) s přesností $O(x^3)$ vyjádření koeficientů α_n pomocí grupových integrálů

$$\alpha_2 = -2b_1 , \quad (11.25)$$

$$\alpha_3 = 8b_1^2 - 3b_2 . \quad (11.26)$$

Stavová rovnice v tomto řádu rozvoje je

$$\frac{Pv}{k_B T} = (1 + \alpha_2 x + \alpha_3 x^2) [1 + b_1 x(1 + \alpha_2 x) + b_2 x^2] . \quad (11.27)$$

Explicitním rozvojem do mocnin x dostaneme viriálové koeficienty

$$a_1 = \alpha_2 + b_1 = -b_1 , \quad (11.28)$$

$$a_2 = \alpha_3 + 2b_1\alpha_2 + b_2 = 4b_1^2 - 2b_2 . \quad (11.29)$$

Stejně jako grupový rozvoj pro velkou kanonickou sumu můžeme i viriálový rozvoj, respektive jeho koeficienty, graficky reprezentovat. Jak jsme uvedli v minulém oddílu, různé grafy mohou mít stejný příspěvek do termodynamických veličin. Například platí rovnost

$$\begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \textcircled{2} \quad \textcircled{3} \end{array} = \frac{2}{3} \left(\textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \right)^2 . \quad (11.30)$$

S využitím této rovnosti dostaneme pro první dva netriviální viriálové koeficienty

$$\alpha_2 = -\frac{V}{\lambda^3} \left(\textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \right) = -\frac{1}{2\lambda^3} \int d^3q f(\mathbf{q}) , \quad (11.31)$$

$$\alpha_3 = -\frac{2V^2}{\lambda^6} \left(\begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \textcircled{2} \quad \textcircled{3} \end{array} \right) = -\frac{1}{3\lambda^6} \int d^3q_1 d^3q_2 f(\mathbf{q}_1) f(\mathbf{q}_2) f(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) . \quad (11.32)$$

Viriálové koeficienty, jak vidíme v nejnižších řádech, jsou reprezentovány ireducibilními diagramy, které obsahují stejný počet interakčních linií a nejsou složeny z jednodušších nižšího řádu.

V limitě malých koncentrací je dominantní pouze druhý (první netriviální) viriálový koeficient a_1 . Představuje hlavní příspěvek do korekce tlaku ideálního plynu ve zředěných systémech jak jej známe z van der Waalsovy stavové rovnice. Tento koeficient explicitně vypočteme v případě Lennardova-Jonesova molekulárního izotropního potenciálu

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] . \quad (11.33)$$

Pro tento tvar částicové interakce můžeme explicitně provést integrace přes vzdálenosti mezi částicemi. Po úpravách a s využitím integrální reprezentace Γ -funkce dospějeme k explicitnímu vyjádření druhého viriálového koeficientu

$$a_1(T) = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \left[\left(\frac{4\varepsilon}{k_B T} \right)^{1/4} \Gamma\left(\frac{3}{4}\right) - \left(\frac{4\varepsilon}{k_B T} \right)^{1/2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \right] . \quad (11.34)$$

Tento koeficient je záporný v nízkých teplotách, to jest vede na snížení tlaku díky přitažlivému charakteru interakce na velkých vzdálenostech. Při tak zvané Boylevě teplotě T_B projde druhý viriálový koeficient nulou a při vysokých teplotách dominuje odpudivá interakce na krátkých vzdálenostech a plyn se chová jako systém tuhých koulí.

11.2 Spojité fázové přechody a kritické jevy

11.2.1 Fázové přechody a singularity ve statistické sumě

Fázové přechody jsou kolektivní jevy v látkách, které se projevují singularitami v termodynamických funkcích jako je např. tlak v případě přechodu plyn-kapalina nebo spontánní magnetizace ve feromagnetu. Vzniká přirozená otázka, jak vůbec se mohou singularity v partiční sumě objevit, která je analytickou funkcí svých proměnných. Platí, že partiční suma pro systémů uzavřených v *konečném objemu* a obsahující pouze *konečný počet částic* je *analytickou funkcí* s póly v komplexní rovině svých argumentů ležícími mimo reálnou osu. Pouze termodynamické limitě $V \rightarrow \infty$ při fixní hustotě částic se mohou tyto singularity limitně dostat na reálnou osu, neboť limita analytických funkcí již nemusí být analytickou na hranici analytičnosti. V termodynamice jsme vyšetřovali přechod kapalina-plyn, který je fázovým přechodem prvního druhu neanalytičností v první derivaci Gibbsova potenciálu. Dalším fázovým přechodem, který jsme diskutovali je Boseho-Einsteinova kondenzace, která se vymyká klasické Ehrenfestově klasifikaci, neboť je indukována výměnnými silami díky principu nerozlišitelnosti částic. Obecně platí, že neanalytičnosti ve termodynamických funkcích jsou způsobeny kolektivním působením vzájemných sil.

Vznik možných singularit a neanalytičností v partiční sumě je omezen *Yangovými-Leeovými* teorémy. Jejich platnost lze ukázat na jednoduchém, ale obecném modelu (Lee-Yang). Budeme uvažovat klasický nebo kvantový systém skládající se z N interagujících částic uzavřených v objemu V . Podstatným, ale reálným, předpokladem tohoto modelu je, že každá částice zaujímá konečný objem, který může být stlačen pouze na nenulovou nejmenší hodnotu. Z tohoto předpokladu potom vyplývá, že v daném objemu může být uzavřen pouze konečný počet částic. Maximální počet částic v objemu V označíme $M(V)$. Platí tedy následující omezení pro kanonickou partiční sumu

$$Z_N(V) = 0, \quad \text{pro } N > M(V), \quad (11.35)$$

jelikož v systému nemůže být více než M částic. Grandkanonická partiční suma je potom polynom stupně M v proměnné $z = \exp\{\beta\mu\}$

$$Z_{grand}(V, z) = 1 + zQ_1(V) + \dots + z^M Q_M(V), \quad (11.36)$$

kde $Q_N(V)$ je kanonická partiční suma N částic. To znamená, že $Q_N \geq 0$ a polynom $Z_{grand}(V, z)$ nemůže mít kladné kořeny. Stavová rovnice

$$\frac{P}{k_B T} = V^{-1} \ln Z_{grand}(V, z), \quad (11.37)$$

$$\frac{N}{V} = V^{-1} z \frac{\partial}{\partial z} \ln Z_{grand}(V, z) \quad (11.38)$$

neobsahuje žádné singularity díky tomu, že logaritmus na kladné poloose je analytickou funkcí. Tlak a hustota částic jsou analytickými funkcemi proměnné z . Zajímavá je teprve termodynamická limita $V \rightarrow \infty$, kdy počet interagujících částic může být nekonečný a konečný polynom velké partiční sumy je nekonečnou řadou.

V termodynamické limitě platí následující dva **Leeovy-Yangovy** teorémy.

Tvrzení 11.2.1. *Velký kanonický potenciál v termodynamické limitě*

$$F_{\infty}(z) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln Z_{\text{grand}}(V, z) \quad (11.39)$$

existuje pro všechna $z > 0$ a je spojitou neklesající funkcí z . Tato limita je nezávislá na tvaru objemu V za předpokladu, že povrch neroste rychleji než $V^{2/3}$.

Tvrzení 11.2.2. *Jestliže oblast R v rovině komplexní proměnné z obsahuje segment reálné osy s žádnými póly velké kanonické partiční sumy, potom na této oblasti $V^{-1} \ln Z_{\text{grand}}(V, z)$ konverguje stejnoměrně v limitě $V \rightarrow \infty$ a výsledná limita je analytickou funkcí v otevřené oblasti R .*

Důkazy těchto tvrzení jdou za rámec základní přednášky statistické fyziky a nebudeme je předvádět.

Význam Leeových-Yangových tvrzení spočívá v omezení forem neanalytičnosti termodynamických funkcí, které můžeme v termodynamické limitě získat. Předně, z tvrzení 11.2.1 plyne, že partiční suma v termodynamické limitě je spojitou, pozitivní a neklesající funkcí proměnné z . To znamená, že nespojitosti se mohou projevit teprve až v derivacích termodynamického potenciálu. Z tvrzení 11.2.2 potom plyne, že kořeny partiční funkce oddělují oblasti analytičnosti velkého kanonického potenciálu na reálné ose, které pak reprezentují různé *fáze* statistického souboru v termodynamické limitě. Kořeny (nuly) partiční funkce jsou *kritické body* oddělující oblasti analytičnosti, jednotlivé fáze makroskopického systému. Původní Ehrenfestova klasifikace fázových přechodů podle nespojitostí derivací Gibbsova potenciálu moderní statistická fyzika nahradila dělením fázových přechodů na *nespojité fázové přechody*, což jsou fázové přechody prvního druhu Ehrenfestiovy klasifikace, a *spojité, kritické fázové přechody*, které jsou charakterizovány kritickým, neanalytickým chováním v bodě přechodu, fázové přechody druhého a vyššího druhu.

11.2.2 Parametr uspořádání, korelační funkce a kritické exponenty

Dále budeme studovat pouze kritické fázové přechody se spojitou změnou fázových charakteristik. Jednotlivé fáze systému lze charakterizovat pomocí symetrií buďto hamiltoniánu nebo některých termodynamických veličin. Parametrem kontrolujícím fázový přechod bývá obvykle teplota, ale hlavně v kvantové teorii to mohou být i jiné parametry, jako hustota, koncentrace síla interakce a jiné. Nejjednodušší fází je taková, která sdílí všechny symetrie hamiltoniánu. To je typická situace pro vysokoteplotní stav, kde se neprojevuje žádná preference ve výběru významného směru nebo uspořádání. V magnetických materiálech je to paramagnetická fáze bez působení vnějšího magnetického

pole. Feromagnetické látky se potom pod kritickou teplotou, zvanou *Curieova teplota*, zůstávají zmagnetizované i po vypnutí magnetického pole. Vzniká tak zvaná spontánní magnetizace, která míří ve směru magnetického pole, které magnetizaci vyvolalo. Rovnovážný stav již není izotropní, neboť magnetizace definuje význačný směr. K popisu nové fáze se spontánní magnetizací je potřeba zavést *parametr uspořádání*, který novou uspořádanou fázi charakterizuje. V případě Boseho-Einsteinovy kondenzace to bylo makroskopické uspořádání základního stavu.

Obecně parametr uspořádání není součástí hamiltoniánu, který popisuje reálnou situaci, například feromagnetický stav bez působení vnějšího magnetického pole. Bez magnetického pole jsou všechny směry pro zmagnetování stejně pravděpodobné a systém je izotropní. Abychom ale mohli popsat feromagnetický stav, musíme nejdříve narušit směrovou symetrii hamiltoniánu. To učiníme pomocí magnetického pole, neboť po jeho vypnutí feromagnetická látka zůstane uspořádána ve směru tohoto pole. Obecně platí, že každý parametr uspořádání, který popisuje danou fázi a je vnitřní vlastností systému, vstupuje do hamiltoniánu v součinu s jeho Legendreovou sdruženou proměnnou, tak zvaným *polem narušujícím symetrii* hamiltoniánu. Poruchy rovnováhy vnějšími poli jsou zpravidla velmi slabé ve srovnání s celkovou energií makroskopického systému, takže ji lze popisovat poruchově. Změna energie (hamiltoniánu) díky působení magnetického pole v magneticky aktivní látce je

$$dW = \mathbf{H}d\mathbf{M} . \quad (11.40)$$

Parametr $\mathbf{M}$ je extenzivní veličina, kdežto magnetické pole $\mathbf{H}$ je intenzivní. Jestliže magnetickým polem narušíme izotropii fázového prostoru, magneticky aktivní materiál bude reagovat uspořádáním magnetických momentů do směru pole a kritický bod z termodynamického potenciálu vymizí. Systém v nenulové magnetickém poli bude v jedné (vysokoteplotní) fázi pro všechny teploty. Z tohoto příkladu plyne, že kritické body jsou spojeny se spontánním narušením symetrie hamiltoniánu. V kvantové teorii narušení symetrie může být dokonce spojeno i s narušením fáze vlnové funkce nebo Greenových funkcí.

Na příkladu feromagnetické látky, kritickém přechodu paramagnet-feromagnet ukážeme, jak efektivně kritické chování v blízkosti fázového přechodu popsat. Nejdříve rozšíříme hamiltonián systému o působení vnějšího magnetického pole integrací poruchy ze vztahu (11.40) pro nějž určíme Gibbsovu volnou energii

$$G(T, H) = -\beta^{-1} \ln \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}(H)} . \quad (11.41)$$

Magnetizace pro tento systém potom je

$$M = -\frac{\partial G}{\partial H} , \quad (11.42)$$

kde jsme směr magnetického pole zvolili podél osy z . Další důležité termodynamické veličiny jsou susceptibilita

$$\chi = \frac{1}{V} \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial H^2} , \quad (11.43)$$

vnitřní energie

$$U = G - T \frac{\partial G}{\partial T} \quad (11.44)$$

a tepelná kapacita

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = T^2 \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} . \quad (11.45)$$

V limitě $H \rightarrow 0$ tyto veličiny v kritickém bodu přechodu do stavu se spontánní magnetizací (feromagnet) vykazují neanalytické chování.

Neanalytické chování termodynamických veličin v kritické oblasti spojitého fázového přechodu na jedné straně kvantitativní popis komplikuje, neboť nelze jednoduše používat poruchové rozvoje, na druhé straně umožňuje využít určitých zjednodušení díky možnosti separace neanalytického chování a volbě jeho příhodného matematického popisu. Popísem neanalytičností ve statistické fyzice se zabývá *teorie kritických jevů*.

Nejpřímějším způsobem vyšetřování fázových přechodů s narušením symetrie hamiltoniánu se zdá zavedení symetrie narušujícího pole a zkoumat, kdy po vypnutí pole parametr uspořádání zůstane nenulový a dojde ke spontánnímu uspořádání. To ovšem není nejrychlejší a nejspolehlivější metoda. Výhodnější a jednodušší je zkoumat fluktuace systému a jejich korelace bez působení vnějšího pole. Parametr uspořádání je objemovým integrálem lokálních hodnot tohoto parametru. Můžeme psát

$$M = \int d^3r \langle m(\mathbf{r}) \rangle , \quad (11.46)$$

kde $\langle m(r) \rangle$ je termodynamická střední hodnota lokálního parametru uspořádání, lokální magnetizace v obecně nehomogenním systému. Tyto lokální magnetizace jsou stále obecně nenulové pouze v nenulovém vnějším (nehomogenním) poli. Definujeme nyní **korelační funkci**

$$\Gamma(\mathbf{r}) = \langle m(\mathbf{r})m(\mathbf{0}) \rangle - \langle m(\mathbf{r}) \rangle \langle m(\mathbf{0}) \rangle , \quad (11.47)$$

která je nenulová i bez působení vnějšího pole. Tato funkce vykazuje kritické chování, divergenci v kritickém bodě přechodu do fáze s dalekodosahovým uspořádáním. V uspořádané fázi se korelace fluktuací parametru uspořádání nerozpadají na velkých vzdálenostech a malá vnější porucha vede na vznik dalekodosahového uspořádání.

Jelikož termodynamické střední hodnoty jsou translačně invariantní, závisí korelační funkce v rovnovážném stavu pouze na rozdílu souřadnic lokálních fluktuací. Z toho důvodu přejdeme k Fourierově obrazu

$$\tilde{m}(\mathbf{k}) = \int d^3r e^{-\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} m(\mathbf{r}) , \quad (11.48)$$

$$m(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} e^{\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \tilde{m}(\mathbf{k}) , \quad (11.49)$$

kde $\mathbf{k}$ je vlnový vektor směru šíření korelací fluktuací parametru uspořádání. Pro korelační funkci dostaneme

$$\tilde{\Gamma}(\mathbf{k}) = \langle \tilde{m}(\mathbf{k})m(\mathbf{0}) \rangle - \langle m(\mathbf{0}) \rangle^2 (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}) . \quad (11.50)$$

Budeme předpokládat nulové vnější magnetické pole a neupořádanou vysokoteplotní fázi, kdy $m(\mathbf{0}) = 0$. Jestliže ještě použijeme vztah $m(\mathbf{0}) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \tilde{m}(\mathbf{k})$ dostaneme

$$\langle \tilde{m}(\mathbf{k}) \tilde{m}(\mathbf{q}) \rangle = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \langle |\tilde{m}(\mathbf{k})|^2 \rangle , \quad (11.51)$$

neboť díky tomu, že $m(\mathbf{r})$ je reálné, $\tilde{m}(-\mathbf{k}) = \tilde{m}^*(\mathbf{k})$. Úplný Fourierův obraz korelační funkce v paramagnetické fázi potom je

$$\tilde{\Gamma}(\mathbf{k}) = \langle |\tilde{m}(\mathbf{k})|^2 \rangle . \quad (11.52)$$

V harmonickém přiblížení, které zahrnuje vedoucí řád malých a pozvolna se v prostoru měnících lokálních magnetizací, je Helmholtzova volná energie

$$\Phi(m) = \int d^3r [c_1 |\nabla m(\mathbf{r})|^2 + c_2 m(\mathbf{r})^2] , \quad (11.53)$$

kde parametry c_1 a c_2 závisí na teplotě a jsou vlastnostmi zkoumaného systému. První člen na pravé straně vyjádření Helmholtzovy volné energie reprezentuje kinetickou energii fluktuací lokální magnetizace a druhý potom hmotu. Ve Fourierově obrazu dostaneme diagonální vyjádření

$$\Phi(m) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} [c_1 \mathbf{k}^2 + c_2] |m(\mathbf{k})|^2 . \quad (11.54)$$

Jelikož jsme vyjádřili volnou energii v harmonickém přiblížení a vztah (11.54) je integrálem přes stupně volnosti. Z ekvipartičního teorému dostaneme obecné vyjádření pro korelační funkci v *Orsteinově-Zernikově* formě

$$\tilde{\Gamma}(\mathbf{k}) = \frac{1}{c_1} \frac{k_B T}{\mathbf{k}^2 + \xi^{-2}} , \quad (11.55)$$

kde jsme označili $\xi = \sqrt{c_1/c_2}$ korelační délku charakterizující vzdálenost, na kterou se lokální fluktuace parametru uspořádání nezanedbatelně ovlivňují. Význam korelační vzdálenosti je dobře vidět z přímé reprezentace korelační funkce, která v Orsteinově-Zernikově reprezentaci má tvar

$$\tilde{\Gamma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \exp \left\{ -\frac{r}{\xi} \right\} . \quad (11.56)$$

Ze vztahu (11.55) plyne, že kritický bod, kde korelační funkce je neanalytická, nastane pro divergentní korelační délku, $\xi = \infty$. V takovém případě se korelace fluktuací v přímém prostoru nebudou rozpadat exponenciálně, ale polynomiálně jako r^{-1} . Korelace fluktuací lokálního parametru uspořádání jsou dalekodosahové a mluvíme o *kritických fluktuacích*. Kritické chování je potom charakterizováno vymizením přirozené délkové škály, jako je například mřížková konstanta nebo střední vzdálenost mezi částicemi, a jejím nahrazením novou nekonečnou délkovou jednotkou, korelační délkou. Exponenciální utlumení korelací je nahrazeno algebraickým, které můžeme charakterizovat

pomocí **kritických exponentů**. Průchod kritickým bodem a kritické chování kontrolujeme nějakým vnějším parametrem, který v kritickém bodě projde nulou. Obvykle tímto parametrem je teplota, lépe její normovaný rozdíl od kritické teploty, $\theta = |T/T_c - 1|$.

Termodynamické veličiny v blízkosti kritického bodu můžeme rozdělit na kritické, to jest ty, které vykazují algebraickou závislost na modulu řídicího parametru θ , a na regulární, které jsou v kritickém bodě $\theta = 0$ analytické, to jest, lze použít Taylorův rozvoj. Kritické veličiny jsou v blízkosti kritického bodu popsány kritickými exponenty. V literatuře byly zavedeny následující kritické exponenty pro nejdůležitější termodynamické veličiny.

Korelační délka:	$\xi \sim \theta^{-\nu}$
Parametr uspořádání:	$M \sim \theta^\beta$
Susceptibilita:	$\chi \sim \theta^{-\gamma}$
Měrné teplo:	$C \sim \theta^{-\alpha}$

Mimo tyto kritické exponenty, které závisí na asymptotickém přibližování kritickému bodu, existují taky kritické exponenty pro termodynamické veličiny přímo v kritickém bodě $\theta = 0$. Ty jsou dva, jeden souvisí s neanalytickou závislostí parametru uspořádání na vnějším (sdruženém) poli, druhý pak s mocninným rozpadem korelací v přímém prostoru. Můžeme je zapsat ($\theta = 0$):

Stavová rovnice :	$M \sim H^{1/\delta}$
Algebraický rozpad korelací :	$\Gamma(\mathbf{k}) \sim \mathbf{k} ^{2-\eta}$

Vidíme, že poslední kritický exponent η , tak zvaná anomální dimenze, charakterizuje odchylku kritického chování od Orsteinova-Zernikova harmonického chování.

11.2.3 Rozměrová analýza, škálovací hypotéza a univerzalita

Významným rysem kritického chování je existence pouze omezeného počtu nezávislých veličin, které neanalytičnost kritického bodu charakterizují. V případě feromagnetu je pouze jediná relevantní veličina, která kontroluje kritické chování. Je jí korelační délka. Korelační délka definuje novou vzdálenost, na které fyzikální děje mají v kritické oblasti vliv na kritické chování. V kritické oblasti, kdy $\xi \rightarrow \infty$, pouze změny pozorovatelné na této vzdálenosti ovlivňují výsledné kritické chování. Podle korelační délky potom rozdělujeme veličiny na relevantní a irelevantní pro kritické chování. **Relevantní veličiny** jsou ty, které v limitě nekonečné korelační délky škálují s některou její kladnou mocninou. **Irelevantní veličiny** jsou ty, které v limitě nekonečné korelační délky se škálují do nuly. Zjednodušení popisu kritického chování potom spočívá v separaci relevantních od irelevantních veličin. K tomu nám pomohou rozměrová analýza a škálovací hypotéza.

Rozměrová analýza vychází z jednoduchého faktu, že pokud dominantní veličina kontrolující kritické chování (typicky korelační délka) má fyzikální rozměr, potom bezrozměrné veličiny mohou na této škále záviset jen zprostředkovaně přes jinou veličinu se stejným fyzikálním rozměrem, jako je řídicí veličina. To znamená, že v každé termodynamické veličině změníme charakteristický rozměr za nový určený danou dominantní

veličinou tak, že závisí na bezrozměrných proměnných, násobcích dominantní kritické škály a mocnině dominantní škály, která je dána fyzikálním rozměrem. **Škálovací hypotéza** potom vychází z předpokladu, že kritické chování je jednoparametrická limita s jedinou relevantní škálou s fyzikálním rozměrem, v případě feromagnetu je to délka, která tak definuje novou škálu vůči níž se měří všechny relevantní veličiny se stejným fyzikálním rozměrem. **Univerzalita** potom znamená, že relevantní veličiny v kritické oblasti jsou zcela nezávislé na irelevantních veličinách a jsou plně funkcemi pouze korelační délky.

Škálovací hypotézu (Kadanoff) můžeme matematicky vyjádřit jako zobecnění Orsteinova-Zernikova tvaru korelační funkce v blízkosti kritického bodu. V izotropním případě dostaneme

$$\Gamma(r, \theta) = \frac{\Psi(r^d \theta^{2-\alpha})}{r^{d-2+\eta}} , \quad (11.57)$$

kde Ψ je bezrozměrná funkce, d je prostorová dimenze systému a kritické exponenty α a η byly zavedeny v předchozím oddílu. Z tohoto tvaru lze dovodit kritické chování termodynamických veličin jako funkce kontrolního parametru $\theta = |T/T_c - 1|$. Pro kritické chování v magnetickém poli (magnetická indukce B) je vhodný jiný typ *škálovací hypotézy (Widom)*, který dává předpis škálovacího chování volné energie

$$G(T, B) = \theta^{1/y} \Phi \left(\frac{B}{\theta^{x/y}} \right) . \quad (11.58)$$

Tyto dvě škálovací hypotézy omezují počet nezávislých kritických exponentů modelu. V těchto dvou škálovacích hypotézách, které lze považovat za nezávislé vystupují čtyři parametry: kritické exponenty α a δ a proměnné x, y . Nyní najdeme jejich vztah ke dříve zavedeným kritickým exponentům.

Parametr uspořádání, magnetizace

$$m|_{B=0} = - \left(\frac{\partial G}{\partial B} \right)_T = - \frac{\theta^{1/x}}{\theta^{x/y}} \Phi'(0) . \quad (11.59)$$

Odtud dostaneme rovnici pro kritický exponent β

$$\beta = \frac{1-x}{y} . \quad (11.60)$$

Pro susceptibilitu dostaneme

$$\chi|_{B=0} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial B^2} \right)_T = \theta^{(1-2x/y)} \Phi''(0) , \quad (11.61)$$

to jest

$$\gamma = \frac{2x-1}{y} . \quad (11.62)$$

Dále z Widomovy škálovací hypotézy můžeme ještě určit kritický exponent měrného tepla

$$C_B = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_B = -\frac{1}{T_c} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \left[\theta^{1/y} \Phi \left(\frac{B}{\theta^{x/y}} \right) \right] = -\frac{\Phi(0)}{T_c} \frac{1}{y} \left(\frac{1}{y} - 1 \right) \theta^{(1/y-2)} , \quad (11.63)$$

to jest

$$\alpha = 2 - \frac{1}{y} . \quad (11.64)$$

Exponent δ získáme ze závislosti magnetizace na magnetické indukci

$$m_{\theta=0} = - \left(\frac{\partial G}{\partial B} \right)_T = - \frac{\partial}{\partial B} \left[B^{1/y} \tilde{\Phi} \left(\frac{B}{\theta^{x/y}} \right) \right] = - \frac{\tilde{\Phi}(\infty)}{x} B^{(1/x-1)} , \quad (11.65)$$

kde jsme označili $\tilde{\Phi}(z) = z^{-x} \Phi(z)$. Exponent δ tedy je

$$\delta = \frac{x}{1-x} . \quad (11.66)$$

Kritické chování korelační funkce získáme z Kadanoffovy škálovací hypotézy. Jelikož v kritické oblasti je relevantní vzdálenost měřena v násobcích korelační délky ξ , proto $r^d \theta^{2-\alpha} \propto r^d \xi^{-d}$. Susceptibilita je integrálem přes prostorové proměnné korelační funkce, a tedy $\int d^d r \propto \xi^{-(2-\eta)} \int d^d x \Psi(x^d) / x^{d-2+\eta} \propto \theta^{-\gamma}$.

Kombinací výše odvozených vztahů dostaneme vztahy mezi kritickými exponenty.

- **Rushbrookův vztah:**

$$|\alpha + 2\beta + \gamma = 2| \quad (11.67)$$

- **Griffithův vztah:**

$$|\alpha + \beta(\delta + 1) = 2| \quad (11.68)$$

- **Josephsonův vztah:**

$$|2 - \alpha = \nu d| \quad (11.69)$$

- **Fisherův vztah:**

$$|\gamma = \nu(2 - \eta)| \quad (11.70)$$

Jelikož jsem zavedli šest kritických exponentů a ze škálovací hypotézy jsme získali čtyři vztahy mezi nimi, tak nezávisle můžeme volit pouze dva. Většinou se volí jako nezávislé exponenty ν a η .

Ze škálovací hypotézy vyplývá, že kritické chování nezávisí na konkrétní realizaci statistického systému. Což je projevem univerzality kritického chování, kdy kritické exponenty závisí pouze na prostorové dimenzi a dimenzi prostoru vnitřních proměnných (počet spinových komponent). Toto je důsledkem divergence korelační délky a závislosti kritických proměnných pouze na vzdálenostech srovnatelných s korelační délkou. Jestliže tedy kritické chování závisí pouze na korelační délce $\xi \rightarrow \infty$, potom ale vlastnosti systému v kritickém bodě nezávisí na škálování délkového rozměru $\xi \rightarrow b\xi$. Této invariance využívá metoda **renormalizační grupy**, která je dnes jednou z nejdůležitějších metod určení kritických exponentů. Korelační délka může divergovat pouze v nekonečně velkém objemu. To znamená, že kritické fázové přechody se mohou realizovat pouze v termodynamické limitě.

11.3 Interagující lokální magnetické momenty – teorie středního pole

Kritické jevy mají mnoho znaků společných, které lze odvodit bez užití konkrétního modelu. Kvantitativní výsledky, například pro dva nezávislé kritické exponenty můžeme však určit až z konkrétního statistického modelu, který umožňuje spojitý fázový přechod do uspořádané fáze. Jelikož kritické chování má vlastnost univerzality, je možné vybrat nejjednodušší model v dané třídě univerzality, abychom našli číselné hodnoty kritických exponentů. Dnes již klasickým vzorovým modelem pro spojitý, teplotou indukované fázové přechody jsou *modely interagujících lokálních spinových momentů*, kde v nízkých teplotách dochází k dalekodosahovému magnetickému uspořádání. Jak víme z relativistické kvantové mechaniky, spinový moment nabitých částic indukuje magnetický moment. Na rozdíl od spinového momentu vodivostních elektronů v kovech, lokalizované magnetické momenty jsou indukovány spinovými momenty valenčních elektronů, které jsou vázány na nepohyblivé ionty krystalické mřížky. To jest, lokální magnetické momenty jsou dominantním příspěvkem k magnetickému chování izolátorů.

Lokální magnetické momenty nemají kinetickou energii. Hlavní příspěvek do energie systému lokalizovaných magnetických momentů je spinová výměna mezi nejbližšími sousedy v krystalické mřížce. Obecným modelem, který popisuje interakci lokalizovaných spinů valenčních elektronů je **Heisenbergův model**. Hamiltonián tohoto, obecně kvantového, modelu zapsat ve tvaru

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j - g\mu_B \sum_i \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \mathbf{B} . \quad (11.71)$$

Přičemž $\hat{\mathbf{S}} = (\hat{S}^x, \hat{S}^y, \hat{S}^z)$ je kvantových spinových operátorů, projekcí do složek kartézské souřadné soustavy. Spinové operátory splňují komutační relace stejné jako moment hybnosti. Tento kvantový Heisenbergův model je obtížné řešit, proto se používají zjednodušení, která umožní kvantitativní výsledky. První odůvodněným zjednodušením je zanedbání kvantových fluktuací, což je oprávněné, pokud kritická teplota přechodu do magneticky uspořádaného stavu je dostatečně vysoká. V klasické Heisenbergově modelu se zanedbává kvantový charakter spinových operátorů a hodnoty spinových proměnných jsou z povrchu koule o poloměru odpovídajícímu velikosti spinového momentu. Jiným výrazným zjednodušením je výběr hlavní osy kvantování, která je shodná a vektorem působení magnetické indukce $\mathbf{B}$. Ten standardně volíme ve směru osy z . V takovém případě dominují pouze příspěvky od z -tových komponent vektoru spinových operátorů. V tom případě jsou hodnoty spinových operátorů diskrétní, přípustné hodnoty projekce do osy z a není rozdíl mezi klasickým a kvantovým modelem. Hamiltonián (11.71) se potom redukuje na

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij} S_i S_j - g\mu_B B \sum_i S_i , \quad (11.72)$$

což je hamiltonián **Isingova modelu**. Jestliže ještě magnetický moment budeme měřit v jednotkách $g\mu_B$, spinový moment v jednotkách $\hbar$, nebudeme rozlišovat mezi magnetickou indukcí a vnějším magnetickým polem a vezmeme do úvahy pouze interakce spinů mezi

nejbližšími sousedy, dostaneme jednoduchý hamiltonián Isingova modelu

$$H = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - H \sum_i S_i, \quad (11.73)$$

kde $\langle ij \rangle$ označuje nejbližší sousedy. Toto je fundamentální, který umožňuje popis kritického chování přechodu paramagnet - feromagnet ($J > 0$) a paramagnet - antiferomagnet ($J < 0$). Ising tento model zavedl v roce 1925 a vyřešil jej pro nekonečný řetízek. Toto řešení však nevede na hledaný kritický fázový přechod mezi paramagnetem a feromagnetem. Průlom ve studiu kritických jevů všeobecně přišel s Onsagerovým exaktním řešením Isingova modelu (bez magnetického pole) ve dvou prostorových rozměrech (1944). V tomto řešení byly poprvé nalezeny netriviální hodnoty kritických exponentů, které vyvrátily, v té době převládající, domněnku, že teorie středního pole vede na přesné hodnoty kritických exponentů. Přiblížení středního pole pro Isingův model, neboli Weissovo řešení, je prvním krokem k popisu kritického chování Isingova modelu na třírozměrných mřížkách, kde exaktní řešení je nedostupné.

11.3.1 Teorie středního pole Isingova modelu – Weissovo řešení

Prvním krokem k řešení statistických modelů v kritické oblasti a k získání globálního fázového diagramu je přiblížení středního pole. Existuje několik postupů odvození přiblížení středního pole. Abychom získali záruku, že přiblížení nebude nefyzikální a bude splňovat podstatné podmínky termodynamické konsistence, je vhodné najít limitní situaci modelu, kdy se dané přiblížení stane exaktním řešením. V případě teorie středního pole je to limita dalekodosahové interakce. To znamená, že v takovém případě budeme předpokládat, že v hamiltoniánu Isingova modelu ve vztahu (11.73) budeme uvažovat interakce mezi všemi různými spiny nezávisle na jejich vzdálenosti. Aby ale energie takového modelu zůstala závislá lineárně na objemu, je nutné přeskálovat sílu spinové interakce. Jelikož energie Isingova modelu je úměrná $J \sum_{i \neq j} \langle S_i \rangle \langle S_j \rangle = JVNm^2$, musíme v modelu s dalekodosahovou interakcí přeskálovat spinovou výměnu $J = \epsilon/N$. Model pro teorii středního pole Isingova modelu bude tedy mít tvar

$$H = -\frac{\epsilon}{2N} \sum_{i \neq j} S_i S_j - H \sum_i S_i. \quad (11.74)$$

Partiční suma tohoto modelu bude

$$Z = \sum_{\{S_i\}} \exp \left\{ \frac{\beta\epsilon}{2N} \left(\sum_i S_i \right)^2 - \frac{\beta\epsilon}{2} + \beta H \sum_i S_i \right\}. \quad (11.75)$$

Kvadratický člen v partiční sumě linearizujeme pomocí vztahu

$$e^{a^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp \left\{ -\frac{1}{2}y^2 + \sqrt{2}ay \right\}. \quad (11.76)$$

To znamená

$$\begin{aligned} Z &= \frac{e^{-\beta\epsilon/2}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \sum_{\{S_i\}} \exp \left\{ \left(y \left(\frac{\beta\epsilon}{N} \right)^{1/2} + \beta H \right) \sum_i S_i \right\} \\ &= e^{-\beta\epsilon/2} \sqrt{\frac{N\beta\epsilon}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\lambda \exp \left\{ -N \left[\frac{\beta\epsilon}{2} \lambda^2 - \ln 2 \cosh[\beta(H + \lambda\epsilon)] \right] \right\} \end{aligned} \quad (11.77)$$

když jsme použili substituci $\lambda = y/\sqrt{N\beta\epsilon}$. V termodynamické limitě $N \rightarrow \infty$ se integrál redukuje pouze na příspěvek od sedlového bodu, což vede na vyjádření volné energie přiblížení středního pole Isingova modelu (**Weissovo řešení**)

$$\boxed{\frac{F(\lambda)}{V} = \frac{\epsilon}{2} \lambda^2 - \beta^{-1} \ln 2 \cosh[\beta(H + \lambda\epsilon)]} . \quad (11.78)$$

Volná energie je funkcí parametru uspořádání, λ , který se určí z podmínky minima volné energie (11.78). Tato podmínka je

$$\lambda = \tanh[\beta(H + \lambda\epsilon)] . \quad (11.79)$$

Parametr uspořádání je globální magnetizace, hustota na jeden spin. Kritický bod přechodu do feromagnetické fáze potom pro $H = 0$ je

$$\epsilon = k_B T_c . \quad (11.80)$$

Jestliže $T > T_c$, potom $\lambda = 0$ a systém je v neuspořádaném paramagnetickém stavu. Pro teploty $T < T_c$ je $\lambda \neq 0$ a systém vykazuje spontánní magnetizaci. Rovnovážný stav je feromagnetický.

11.3.2 Kritické chování v přiblížení středního pole – Landauova teorie

Teorie středního charakterizovaná volnou energií dává globální popis řešení modelu v limitě vhodně škálovaných dalekodosahových interakcí. Primárním cílem přiblížení středního pole je získat popis kritického chování, to jest chování modelu v blízkosti kritické teploty T_c . V případě spojitých fázových přechodů, kdy se parametr uspořádání vyvíjí spojitě od nuly se snižováním teploty pod teplotu přechodu, není nutné uvažovat celou volnou energii, ale stačí vzít do úvahy pouze její asymptotické chování v limitě malého parametru uspořádání. Musím ale vzít do úvahy tolik řádů rozvoje volné energie do mocnin parametru uspořádání, abychom dostali netriviální řešení v nízkých teplotách. Rozvoj volné energie do mocnin parametru uspořádání je idea **Landauovy teorie středního pole**. Rozvojem volné energie (11.78) do prvních dvou netriviálních řádů v parametru uspořádání dostaneme v malém magnetickém poli

$$F(\lambda) = V \left[\Gamma_0 + \frac{1}{2} \Gamma_2 \lambda^2 + \frac{1}{4!} \Gamma_4 \lambda^4 - H \beta \lambda \epsilon \right] . \quad (11.81)$$

Toto je obecné vyjádření pro Landauovu volnou energii teorie středního pole. V konkrétním případě Isingova modelu dostaneme

$$\Gamma_0 = -\beta^{-1} \ln 2 , \quad (11.82)$$

$$\Gamma_2 = \epsilon(1 - \beta\epsilon) , \quad (11.83)$$

$$\Gamma_4 = 2\beta^3\epsilon^4 . \quad (11.84)$$

Rovnice pro parametr uspořádání potom je

$$\lambda \left[\Gamma_2 + \frac{1}{3!} \Gamma_4 \lambda^2 \right] - H\beta\epsilon = 0 . \quad (11.85)$$

Kritický bod v Landauově teorii je definován z podmínky $\Gamma_2 = 0$, to jest při změně znaménka druhého koeficientu rozvoje volné energie, která je vyjádřena rovnicí (11.80). Parametr uspořádání pod kritickou teplotou potom je

$$\lambda^2 = -\frac{6\Gamma_2}{\Gamma_4} = \frac{3(\beta\epsilon - 1)}{\beta^3\epsilon^3} . \quad (11.86)$$

Díky spinové symetrii hamiltoniánu, řešení pro parametr uspořádání neurčí znaménko, pokud není zapnuto magnetické pole, které teprve vybere znaménko spontánní magnetizace.

Z Landauovy teorie středního pole získáme kritické exponenty neanalytického chování pro $\theta = |T_c/T - 1|$. Parametr uspořádání

$$\lambda \propto \theta^{1/2} . \quad (11.87)$$

Hustota volné energie pro $H = 0$ je

$$f = \Gamma_0 - \frac{\theta(k_B(T_c - T))}{6} \frac{\Gamma_2^2}{\Gamma_4} = -\beta^{-1} \ln 2 - \frac{\theta(k_B(T_c - T))k_B T_c}{12} \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^2 . \quad (11.88)$$

Odtud získáme kritické chování měrného tepla

$$c_V = \begin{cases} 0 & \text{pro } T \searrow T_c \\ \frac{k_B}{6} & \text{pro } T \nearrow T_c \end{cases} \quad (11.89)$$

Vidíme, že měrné teplo má skok v kritickém bodě, což je typické chování pro kritické chování fázových přechodů druhého druhu v přiblížení středního pole.

Magnetické kritické chování získáme ze susceptibility, která je definována z rovnice $\chi = \partial\lambda/\partial H$. Z rovnice (11.85) dostaneme

$$\chi \left[\Gamma_2 + \frac{1}{2} \Gamma_4 \lambda^2 \right] = \beta\epsilon . \quad (11.90)$$

Odtud pak získáme kritické chování magnetické susceptibility

$$\chi = \begin{cases} \frac{T_c}{k_B(T - T_c)} & \text{pro } T > T_c \\ \frac{T_c}{2k_B(T_c - T)} & \text{pro } T < T_c \end{cases} \quad (11.91)$$

Jelikož v přiblížení středního pole má magnetická susceptibilita Orsteinovu-Zernikovu formu, platí $\chi \propto \xi^2$ a kritický exponent $\nu = -1$.

Nakonec ještě v kritickém bodě dostaneme závislost magnetizace na magnetické poli z rovnice

$$\frac{\Gamma_4}{6}\lambda^3 = H . \quad (11.92)$$

To znamená, že $\delta = 3$.

Landauova teorie středního pole tedy dává následující kritické exponenty pro Isingův model:

- **Parametr uspořádání**

$$\beta = \frac{1}{2} , \quad \lambda = \theta^\beta .$$

- **Korelační délka**

$$\nu = \frac{1}{2} , \quad \xi = \theta^{-\nu} .$$

- **Susceptibilita**

$$\gamma = 1 , \quad \chi = \theta^{-\gamma} .$$

- **Měrné teplo**

$$\alpha = 0 , \quad c_V = \theta^{-\alpha} .$$

- **Magnetické pole**

$$\delta = 3 , \quad H = \lambda^\delta .$$

- **Anomální dimenze**

$$\eta = 0 , \quad \Gamma_2(\mathbf{k}) = k^{2-\eta} .$$

Kritické exponenty teorie středního pole splňují škálovací vztahy, (11.67)-(11.70), pokud bude prostorový rozměr mřížky $d_u = 4$. To je přesně *horní kritická dimenze*, pod kterou teorie středního pole nedává správné kritické exponenty. Na mřížkách ve vyšších prostorových rozměrech je kritické chování teorie středního pole přesné. Kromě horní kritické dimenze existuje ještě i *dolní kritická dimenze*, nad kterou kritický fázový přechod může nastat. V Isingově modelu je to $d_l = 1$.

11.4 Základy nerovnovážné statistické mechaniky

Všechny časově závislé děje a procesy, to jest, reakce statistických systémů na vnější poruchy znamenají vychýlení systému z rovnováhy a do doby ustavení nové rovnováhy se jedná o nerovnovážné děje. Mezi takové děje patří rovnice pohybu kapalin, tepelná a elektrická vodivost a jiné přechodové jevy. Abychom je mohli popsat, musíme, alespoň částečně, opustit koncept rovnovážného (stacionárního) stavu a uvažovat časově závislé veličiny. Zde budeme studovat pouze slabou nerovnováhu v klasických mnohočásticových systémech. To jest, budeme pracovat na $6N$ rozměrném fázovém prostoru a systém popíšeme časově závislou rozdělovací funkcí. Tato funkce obecně splňuje Liouvilleovu

rovnici, o které ale víme, že ji neumíme vyřešit. To znamená, že i v případě časově závislých dějů v makroskopických systémech budeme muset použít statistický popis. Podobně jako v případě rovnovážného Maxwellova-Boltzmannova rozdělení přejdeme od $6N$ rozměrného fázového prostoru k redukovanému μ -prostoru, který je jednočásticový fázový prostor s pravděpodobnostním popisem.

11.4.1 Redukované pravděpodobnosti a hierarchické BBGKY rovnice

Ve statistickém popisu se snažíme popsat pouze pomocí měřitelných veličin. Ty jsou střední hodnoty podél fázové trajektorie. V ergodických systémech je potom střední hodnota podél fázové trajektorie rovna statistické střední hodnotě přes celý fázový prostor. Ovšem mimo nerovnováhu, nelze argument ergodické teorie plně použít, neboť chceme sledovat časovou závislost rozdělovací funkce. Tato časová závislost ovšem je opět na dlouhé škále, která je mnohem delší než mikroskopické procesy, z nichž v makroskopickém měření přezívají pouze časové střední hodnoty. Takže i pro slabou nerovnováhu budeme předpokládat, že střední hodnoty podél částí fázové trajektorie jsou řádově rovny statistickému středování. Mimo rovnováhu ale časové střední hodnoty závisí na “středu časové trajektorie”, který dodá časovou závislost statistickým středním hodnotám.

K určení středních statistických hodnot potřebujeme znát časově závislou rozdělovací funkci. Dříve, než začneme počítat střední hodnoty, je dobré si uvědomit, že neměříme mnohočásticové veličiny, ale pouze ty určené chováním několika málo nezávislých objektů, částic nebo jejich shluků koncentrovaných do malého objemu. To znamená, že ve skutečnosti nikdy nepotřebujeme znát celou rozdělovací funkci na úplném fázovém prostoru, ale pouze sérii redukovaných rozdělovacích funkcí přintegrovaných přes souřadnice a hybnosti částic, které do měřené funkce nepřispívají. Tak například střední kinetická energie částic je

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \int dX w(X, t) \frac{p_1^2}{2m} = \int d^3q_1 d^3p_1 \dots d^3q_N d^3p_N \\ \times w(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, t) \frac{p_1^2}{2m} = \int d^3q d^3p W_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \frac{p^2}{2m}, \quad (11.93)$$

kde $W_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ je *redukovaná jednočásticová hustota pravděpodobnosti*, která integrálem přes fázové souřadnice částic, které v jednočásticové funkci, jejíž střední hodnotu počítáme, explicitně nevystupují. Obecně tedy integrál přes $(N - 1)$ -částicových fázových souřadnic.

Znalost jednočásticové redukované hustoty pravděpodobnosti $W_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ je dostatečná k určení všech jednočásticových veličin. Jednočásticové veličiny ale nejsou jediné, které měříme a jejichž střední hodnoty potřebujeme určit. Obecně tedy, k určení střední hodnoty l -částicové veličiny potřebujeme znát l -částicovou redukovanou hustotu pravdě-

podobnosti

$$W_l(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_l; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_l, t) = \int d^3q_{l+1} \dots d^3q_N d^3p_{l+1} \dots d^3p_N \times w(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N; \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, t) . \quad (11.94)$$

Redukované hustoty pravděpodobnosti lze chápat jako momenty rozdělovací funkce na úplném fázovém prostoru. Znalost všech redukovaných hustot pravděpodobnosti je ekvivalentní úplné znalosti rozdělovací funkce $w(X, t)$.

Jelikož v mikroskopické dynamice rozdělovací funkce $w(X, t)$ splňuje Liouvilleovu rovnici, budou i redukované hustoty pravděpodobnosti splňovat dynamické rovnice. Pro systémy interagujících částic, ale pohybové rovnice propojují redukované rozdělovací funkce s různým počtem částic. Tento systém rovnic nyní odvodíme. Budeme vycházet z klasického hamiltoniánu plynu interagujících částic

$$H = \sum_{k=1}^N \left[\frac{p_k^2}{2m} + U(\mathbf{q}_k) \right] + \sum_{i < j} V(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) . \quad (11.95)$$

Pohybová rovnice pro jednočásticovou redukovanou hustotu pravděpodobnosti je

$$\frac{\partial}{\partial t} W_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) = \int \{H, w(X, t)\} d^3q_2 \dots d^3q_N d^3p_2 \dots d^3p_N , \quad (11.96)$$

přičemž Poissonova závorka je

$$\begin{aligned} \{H, w\} &= \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{k=1}^N \left\{ \frac{\partial H}{\partial q_k^\alpha} \frac{\partial w}{\partial p_k^\alpha} - \frac{\partial H}{\partial p_k^\alpha} \frac{\partial w}{\partial q_k^\alpha} \right\} \\ &= \sum_{\alpha=1}^3 \sum_{k=1}^N \left\{ -\frac{p_k^\alpha}{m} \frac{\partial w}{\partial q_k^\alpha} + \frac{\partial U}{\partial q_k^\alpha} \frac{\partial w}{\partial p_k^\alpha} + \sum_{j>k} \frac{\partial V_{jk}}{\partial q_k^\alpha} \frac{\partial w}{\partial p_k^\alpha} \right\} . \end{aligned} \quad (11.97)$$

Integrál parciální derivace lze převést na povrchový příspěvek, který díky okrajovým podmínkám vymizí. Proto

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial t} W_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) \\ &= \sum_{\alpha=1}^3 \int \left\{ -\frac{p_1^\alpha}{m} \frac{\partial w}{\partial q_1^\alpha} + \frac{\partial U}{\partial q_1^\alpha} \frac{\partial w}{\partial p_1^\alpha} + \sum_{j>k} \frac{\partial V_{jk}}{\partial q_1^\alpha} \frac{\partial w}{\partial p_k^\alpha} \right\} d^3q_2 \dots d^3q_N d^3p_2 \dots d^3p_N . \end{aligned} \quad (11.98)$$

Tato rovnice propojuje jednočásticovou a dvoučásticovou hustotu pravděpodobnosti skrze vzájemnou interakci částic. Rovnici (11.98) lze ještě přepsat do tvaru, kde vystupují pouze jednočásticová a dvoučásticová hustota pravděpodobnosti

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} W_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) &= \sum_{\alpha=1}^3 \left\{ -\frac{p_1^\alpha}{m} \frac{\partial W_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t)}{\partial q_1^\alpha} + \frac{\partial U}{\partial q_1^\alpha} \frac{\partial W_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t)}{\partial p_1^\alpha} \right. \\ &\quad \left. + (N-1) \int \frac{\partial V_{12}}{\partial q_1^\alpha} \frac{\partial W_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t)}{\partial p_1^\alpha} \right\} d^3q_2 d^3p_2 . \end{aligned} \quad (11.99)$$

Vidíme, že pohybová rovnice pro jednočásticovou redukovanou hustotu W_1 není uzavřená a k jejímu určení potřebujeme znát časovou závislost dvoučásticové redukované hustoty W_2 . Pro tuto hustotu můžeme podobným způsobem zkonstruovat pohybovou rovnici, která ale bude obsahovat tříčásticovou redukovanou hustotu pravděpodobnosti. Dostaneme tak hierarchický systém rovnic **Bogoljubova-Borna-Greena-Kirkwooda-Yvona** (BBGKY). Pro jeho obecný zápis zavedeme následující značení pro interakční hamiltonián N částic

$$h_N(1, 2, \dots, N) = \sum_{i=1}^N S_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1(i \neq j)}^N P_{ij} , \quad (11.100)$$

kde jsme označili jednočásticový příspěvek

$$S_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{q}_i} + \mathbf{F}_i \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i}$$

a dvoučásticový člen

$$P_{ij} = \mathbf{K}_{ij} \cdot (\nabla_{\mathbf{p}_i} - \nabla_{\mathbf{p}_j}) ,$$

přičemž $\mathbf{F}_i$ je síla působící na i -tou částici a $\mathbf{K}_{ij}$ je dvoučásticová interakce. S tímto značením zobecníme rovnici (11.99) na řetězec BBGKY hierarchických rovnic ($n = 1, \dots, N$)

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + h_n \right) f_n(1, \dots, n, t) = - \sum_{i=1}^n \int dz_{n+1} \mathbf{K}_{i,n+1} \cdot \nabla_{\mathbf{p}_i} f_{n+1}(1, \dots, n+1, t) . \quad (11.101)$$

Definovali jsme diferenciál aktivních souřadnic na fázovém prostoru $dz_n = d^3q_n d^3p_n$. V těchto rovnicích $f_{N+1} = 0$, neboť v systému je N částic. V rovnici (11.101) jsme normalizovali redukovanou hustotu pravděpodobnosti

$$f_n(1, \dots, n, t) \equiv \frac{N!}{(N-n)!} W_n(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n, t) . \quad (11.102)$$

11.4.2 Rovnice středního pole a Boltzmannova kinetická rovnice

Formálně jsou BBGKY rovnice ekvivalentní Liouvilleově rovnici. To znamená, že jejich řešení je nedostupné. Jediná možnost dosažení kvantitativních výsledků je přibližné řešení. Neřešitelnost systému BBGKY rovnic je v hierarchickém propojení všech redukovaných hustot pravděpodobnosti. Takže pro řešení musíme zvolit nějaký způsob uzavření řetězce odhadem na chování některé vyšší funkce. Prvním a nejjednodušším způsobem redukce BBGKY rovnic je přiblížení *středního pole*. Toto přiblížení smazává rozdíly mezi vzájemným působením částic na blízko a na dálku a skutečné silové působení nahrazuje efektivní střední interakcí nezávislou na vzdálenosti. Takové přiblížení je dobré v případech dalekodosahových, málo fluktuujících sil, případně ve zředěných systémech, kdy

střední vzdálenost mezi částicemi je velká. Matematicky takové přiblížení vede na rozpad korelací v redukovaných hustotách pravděpodobnosti. Pro dvoučásticovou funkci v tomto přiblížení dostaneme

$$W_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) = W_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t)W_1(\mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2, t) . \quad (11.103)$$

Řetězec BBGKY rovnic se pak uzavře hned na první úrovni pro jednočásticovou hustotu pravděpodobnosti. Dostaneme tak nelineární rovnici

$$\frac{\partial}{\partial t} W_1 + \sum_{\alpha=1}^3 \left\{ \frac{p^\alpha}{m} \frac{\partial W_1}{\partial q^\alpha} - \frac{\partial \bar{U}}{\partial q^\alpha} \frac{\partial W_1}{\partial p^\alpha} \right\} , \quad (11.104)$$

kde jsme zavedli efektivní potenciál (střední pole)

$$\bar{U}(\mathbf{q}, t) = U(\mathbf{q}) + (N-1) \int d^3 q' d^3 p' V(|\mathbf{q} - \mathbf{q}'|) W_1(\mathbf{q}', \mathbf{p}', t) . \quad (11.105)$$

Rovnice (11.104) a (11.105) představují zjednodušení řetězce BBGKY v přiblížení středního pole pro jednočásticovou hustotu pravděpodobnosti $W_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$. Výsledná rovnice (11.104) je nelineární parciální diferenciální rovnice, která má využití v teorii zředěné plasmy.

Dalším krokem k lepšímu řešení řetězce BBGKY rovnic je zanedbání tří a vícečásticových redukovaných rozdělovacích funkcí. Řetězec BBGKY rovnic potom uzavřeme na dvoučásticové úrovni. Dostaneme

$$\frac{\partial}{\partial t} W_2 + \sum_{\alpha=1}^3 \left\{ \frac{p_1^\alpha}{m} \frac{\partial W_2}{\partial q_1^\alpha} + \frac{p_2^\alpha}{m} \frac{\partial W_2}{\partial q_2^\alpha} - \frac{\partial V_{12}}{\partial q_1^\alpha} \frac{\partial W_2}{\partial p_1^\alpha} - \frac{\partial V_{12}}{\partial q_2^\alpha} \frac{\partial W_2}{\partial p_2^\alpha} \right\} = 0 . \quad (11.106)$$

Toto zjednodušení, kde jsme úplně zanedbali tříčásticovou redukovanou hustotu se nazývá *kinetické přiblížení*, neboť se v něm projevují, nebo lépe do vzájemné interakce částic jsou započteny pouze binární procesy, částicové srážky. Zanedbání vyšších redukovaných rozdělovacích funkcí vychází z předpokladu, že současný rozptyl tří a více částic je velmi málo pravděpodobný. Z rovnice (11.106) můžeme v rovnováze položit $\partial W_2 / \partial t = 0$ a s využitím symetrie $\partial V_{12} / \partial q_1^\alpha = -\partial V_{12} / \partial q_2^\alpha$ a $\partial W_2 / \partial q_1^\alpha = -\partial W_2 / \partial q_2^\alpha$, dostaneme

$$2 \sum_{\alpha=1}^3 \int d^3 q_2 d^3 p_2 \frac{\partial V_{12}}{\partial q_1^\alpha} \frac{\partial W_2}{\partial p_1^\alpha} = \sum_{\alpha=1}^3 \int d^3 q_2 d^3 p_2 \frac{p_2^\alpha - p_1^\alpha}{m} \frac{\partial W_2}{\partial q_2^\alpha} . \quad (11.107)$$

Přitom rozptyl částic je lokální záležitost a závisí pouze na úhlu, který mezi sebou svírají hybnosti srážejících se částic. Potenciál má nenulový gradient pouze v místě srážky. Budeme uvažovat pouze tuhé koule o poloměru σ . Na pravé straně rovnice (11.107) provedeme nejdříve integrál přes souřadnici druhé částice ve sférických souřadnicích

$$I(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \int d\Omega_s \frac{(\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1, \hat{\mathbf{s}})}{m} \int_\sigma^\infty dr r^2 \frac{\partial W_2}{\partial r} , \quad (11.108)$$

kde jsme označili $\mathbf{s} = \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1$, $\hat{\mathbf{s}}$ je jednotkový vektor ve směru vektoru $\mathbf{s}$. Radiální proměnná $r = |\mathbf{s}|$ a kulaté závorky $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ označují skalární součin. Funkce $I(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ se nazývá srážkový integrál.

Jestliže vycházíme z představy pružných srážek mezi částicemi, které jsou nezávislé, dokud se nesrazí, potom jediný příspěvek do derivace $\partial W_2 / \partial r$ je z povrchu koule, $r = \sigma$. Navíc příspěvek do této derivace lze charakterizovat dvěma nezávislými příspěvky, jeden před a druhý po pružném rozptylu. Přitom stavy před srážkou je až do rozptylu neměnný a stav po srážce se taky v čase nemění. Proto můžeme rozptylový integrál zapsat

$$I = \sigma^2 \int d\Omega_s \frac{(\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1, \hat{\mathbf{s}})}{m} (W'_2 - W_2) , \quad (11.109)$$

kde W_2 a W'_2 jsou dvoučásticové hustoty před a po srážce. V rovnici (11.109) jsme využili faktu, že derivace před a po srážce má obrácené znaménko. Posledním krokem k odvození Boltzmannovy kinetické rovnice je využití asymptotické vlastnosti rozpadu korelací na velkých vzdálenostech stavů před a po srážce. Použijeme tuto asymptotickou vlastnost v celém rozsahu souřadnic. Tedy

$$W_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) = W_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t) W_1(\mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2, t) , \quad (11.110)$$

$$W'_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) = W_1(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}'_1, t) W_1(\mathbf{q}_2, \mathbf{p}'_2, t) , \quad (11.111)$$

přičemž pro rychlosti $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ před a po srážce platí

$$\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1 - \hat{\mathbf{s}}(\hat{\mathbf{s}}, \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) , \quad \mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}_2 + \hat{\mathbf{s}}(\hat{\mathbf{s}}, \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) . \quad (11.112)$$

Vyjádření redukované dvoučásticové hustoty pravděpodobnosti pomocí jednočásticových vede na uzavřenu nelineární rovnici pro jednočásticovou rozdělovací funkci. Abychom dostali rovnici ve tvaru, který je znám jako **Boltzmannova transportní rovnice**, přejdeme na popis pomocí rychlostí a změníme normalizaci redukované rozdělovací funkce. Definujeme $f(\mathbf{q}, \mathbf{v}, t) = m^2 N W_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$. Rovnice pro tuto Boltzmannovu rozdělovací funkci je

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{q}_1} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}_1} \right] f(\mathbf{q}_1, \mathbf{v}_1, t) = \sigma^2 \int d^3 v_2 \int d\Omega_s (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1, \hat{\mathbf{s}}) \{ f'_1 f'_2 - f_1 f_2 \} , \quad (11.113)$$

kde jsme označili

$$f_1 = f(\mathbf{q}_1, \mathbf{v}_1, t) \quad (11.114)$$

$$f'_1 = f(\mathbf{q}_1, \mathbf{v}'_1, t) \quad (11.115)$$

$$f_2 = f(\mathbf{q}_1 + \sigma \hat{\mathbf{s}}, \mathbf{v}_2, t) \quad (11.116)$$

$$f'_2 = f(\mathbf{q}_1 + \sigma \hat{\mathbf{s}}, \mathbf{v}'_2, t) \quad (11.117)$$

a čárkované rychlosti jsme definovali v rovnici (11.112).