

# Kapitola 5

## Rovnovážný stav

### 5.1 Rozdělovací funkce v rovnovážném stavu

Předpokládejme

- pouze jeden druh částic
- $\mathbf{F}_{ext} = 0$
- homogenně distribuované částice
- časově nezávislé řešení BKR

$$\left(\frac{\delta f}{\delta t}\right)_{\text{sráz}} = 0 \quad (5.1)$$

Později odvodíme výraz pro *rovnovážnou rozdělovací funkci* pomocí Boltzmannova srážkového integrálu, ale nyní budeme jednoduše pracovat s *obecným principem detailní rovnováhy* tak, jak se

používá ve statistické fyzice.

### 5.1.1 Obecný princip detailní rovnováhy a binární srážky

Za rovnovážných podmínek je pravděpodobnost výskytu jakéhokoliv fyzikálního jevu rovna pravděpodobnosti jevu inverzního (kompenzace).

$$f f_1 d^3 v d^3 v_1 = f' f'_1 d'^3 v' d'^3 v'_1 \quad (5.2)$$

a protože můžeme dokázat, že  $d^3 v d^3 v_1 = d'^3 v' d'^3 v'_1$  dostaneme

$$f(\mathbf{v}) f_1(\mathbf{v}_1) = f'(\mathbf{v}') f'_1(\mathbf{v}'_1) \quad (5.3)$$

Předpoklad, že rychlosti částic nejsou korelované je tzv. předpoklad *molekulárního chaosu*. Dobře platí pokud hustota plynu je tak malá, že střední volná dráha je větší než charakteristický dosah sil mezi částicemi. Ačkoliv toto obecně není případ plazmatu, experiment ukazuje, že Maxwell-Boltzmannova rozdělovací funkce je často použitelná.

### 5.1.2 Sumační invariant

Je výhodné zavést concept sumačního invariantu srážky:

$$\chi(\mathbf{v}) + \chi(\mathbf{v}_1) = \chi(\mathbf{v}') + \chi(\mathbf{v}'_1) \quad (5.4)$$

Ze zákona zachování hmotnosti, hybnosti a energie získáváme tyto sumační invarianty:

$$m + m_1 = m + m_1 \quad (5.5)$$

$$m\mathbf{v} + m_1\mathbf{v}_1 = m\mathbf{v}' + m_1\mathbf{v}'_1 \quad (5.6)$$

$$\frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}m_1v_1^2 = \frac{1}{2}m(v')^2 + \frac{1}{2}m_1(v'_1)^2 \quad (5.7)$$

$$(5.8)$$

### 5.1.3 Maxwell-Boltzmannovská rozdělovací funkce

Použijeme přirozený logaritmus na rovnici (5.3)

$$\ln f + \ln f_1 = \ln f' + \ln f'_1 \quad (5.9)$$

$\Rightarrow \ln f$  je sumační invariant srážkového procesu

$\Rightarrow$  lineární kombinace sumačních invariantů  $m$ ,  $m\mathbf{v}$  a  $mv^2/2$ :

$$\ln f = m(a_0 + \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{v} - a_2v^2/2), \quad (5.10)$$

kde  $a_0$ ,  $\mathbf{a}_1 = a_{1x}\mathbf{x} + a_{1y}\mathbf{y} + a_{1z}\mathbf{z}$  a  $a_2$  jsou konstanty.

$$\begin{aligned}
\ln f &= m[a_0 + (a_{1x}^2 + a_{1y}^2 + a_{1z}^2)/(2a_2)] - \frac{1}{2}ma_2[(v_x - a_{1x}/a_2)^2 + (v_y - a_{1y}/a_2)^2 + (v_z - a_{1z}/a_2)^2] \\
&= m[a_0 + a_1^2/(2a_2)] - \frac{1}{2}ma_2(\mathbf{v} - \mathbf{a}_1/a_2)^2
\end{aligned}
\tag{5.11}$$

a definujeme konstanty

$$\ln C = m[a_0 + a_1^2/(2a_2)] \tag{5.12}$$

$$\mathbf{v}_0 = \mathbf{a}_1/a_2, \tag{5.13}$$

takže

$$f = C \exp\left[-\frac{1}{2}ma_2(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2\right], \tag{5.14}$$

což je *Maxwell-Boltzmannovo* nebo *Maxwellovo* rozdělení.

### 5.1.4 Určení konstatních koeficientů

Při určení pěti neznámých konstantních koeficientů v Maxwellově rozdělení vycházíme z

$$n = \int_v f d^3v \quad (5.15)$$

$$\mathbf{u} = \langle \mathbf{v} \rangle = \frac{1}{n} \int_v f \mathbf{v} d^3v \quad (5.16)$$

$$\frac{3}{2}nkT = \frac{1}{2}nm \langle V^2 \rangle = \frac{1}{2}m \int_v f V^2 d^3v. \quad (5.17)$$

Následně dostáváme

$$f(V) = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mV^2}{2kT} \right). \quad (5.18)$$

Uvědomme si, že  $n$  a  $T$  jsou konstanty nezávislé na  $\mathbf{r}$  a  $t$ .

### 5.1.5 Lokální Maxwell-Boltzmannova rozdělovací funkce

Často sice nejsme ve stavu termodynamické rovnováhy, ale velmi blízko. Dobrou aproximací je pak zavedení *lokální* Maxwell-Boltzmannovy rozdělovací funkce

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = n(\mathbf{r}, t) \left( \frac{m}{2\pi kT(\mathbf{r}, t)} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{m[\mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)]^2}{2kT(\mathbf{r}, t)} \right). \quad (5.19)$$

## 5.2 Vlastnosti Maxwell-Boltzmannovy rozdělovací funkce

Předpokládáme, že  $\mathbf{u} = 0$  nebo se pozorovatel pohybuje střední rychlostí plynu  $\Rightarrow \mathbf{v} = \mathbf{V}$ :

$$f(v)d^3v = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mv^2}{2kT} \right) d^3v. \quad (5.20)$$

### 5.2.1 Rozdělení komponenty rychlosti

$$g(v_x)dv_x = \int_{v_y} \int_{v_z} f(v)dv_x dv_y dv_z \quad (5.21)$$

a dosazením M.-B. rozdělovací funkce

$$g(v_x)dv_x = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mv_x^2}{2kT} \right) dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left( -\frac{mv_y^2}{2kT} \right) dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left( -\frac{mv_z^2}{2kT} \right) dv_z. \quad (5.22)$$

Každý integrál je roven  $(2\pi kT/m)^{1/2}$ , takže

$$g(v_x)dv_x = n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp \left( -\frac{mv_x^2}{2kT} \right) dv_x \quad (5.23)$$

$\Rightarrow$  každá komponenta rychlosti má *Gaussovské* rozdělení, které je symetrické kolem  $\langle v_i \rangle = 0$  pro  $i = x, y, z$ . Ale  $\langle v_i^2 \rangle$  je kladné a vyjadřuje disperzi

$$\langle v_i^2 \rangle = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{+\infty} g(v_i) v_i^2 dv_i = \frac{kT}{m}. \quad (5.24)$$

Tento výsledek je v souladu s ekvipartičním teorémem

$$\frac{1}{2}mv_i^2 = \frac{1}{2}kT \quad (5.25)$$

### 5.2.2 Rozdělení rychlostí

Protože M.-B. rozdělení je izotropní, můžeme definovat rozdělení *rychlosti*  $v \equiv |\mathbf{v}|$ . Přejdeme do sférických souřadnic

$$d^3v = v^2 \sin\theta d\theta d\phi. \quad (5.26)$$

Rozdělovací funkce rychlostí  $F(v)$

$$F(v)dv = \int_{\theta} \int_{\phi} f(v)v^2 \sin\theta d\theta d\phi dv \quad (5.27)$$

a tedy

$$F(v) = 4\pi n \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp v^2 \left( -\frac{mv^2}{kT} \right) \quad (5.28)$$

### 5.2.3 Střední hodnoty související s rychlostí molekul

*Střední hodnota* rychlosti

$$\langle v \rangle = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} f v d^3v = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} F(v)v dv \quad (5.29)$$

a po výpočtu

$$\langle v \rangle = (8/\pi)^{1/2} (kT/m)^{1/2}. \quad (5.30)$$

Střední hodnota čtverce rychlosti

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{n} \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} f v^2 dv_x dv_y dv_z = \frac{4\pi}{n} \int_0^{\infty} v^4 f(v) dv \quad (5.31)$$

a tedy

$$\langle v^2 \rangle = 3kT/m, \quad (5.32)$$

což odpovídá také vztahu  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  a  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ .

*Nejpravděpodobnější rychlost  $v_p$ :*

$$\left( \frac{dF(v)}{dv} \right)_{v=v_p} = 0 \quad (5.33)$$

a tedy

$$v_p = (2kT/m)^{1/2}. \quad (5.34)$$

#### 5.2.4 Náhodný tok částic

Tok částic

$$\Gamma_n = n \langle v_n \rangle = \int_v f \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} d^3v \quad (5.35)$$

je pro náhodný pohyb částic roven nule. Jaký je tok na jednu stranu myšlené plochy?

$$\Gamma = n \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = \frac{1}{4} n \langle v \rangle \quad (5.36)$$



### 5.2.5 Kinetický tlak a tok tepla

Z definice tenzoru kinetického tlaku

$$\mathcal{P} = \rho_m \langle \mathbf{c} \mathbf{c} \rangle = m \int \mathbf{V} \mathbf{V} f d^3v \quad (5.37)$$

a vektoru toku tepla

$$\mathbf{q} = \frac{1}{2} \rho_m \langle V^2 \mathbf{V} \rangle = \frac{1}{2} m \int V^2 \mathbf{V} f d^3v \quad (5.38)$$

dostaneme za použití M.-B. rozdělení

$$\mathcal{P} = \rho_m (\langle V_x^2 \rangle \mathbf{x} \mathbf{x} + \langle V_y^2 \rangle \mathbf{y} \mathbf{y} + \langle V_z^2 \rangle \mathbf{z} \mathbf{z}) = nkT(\mathbf{x} \mathbf{x} + \mathbf{y} \mathbf{y} + \mathbf{z} \mathbf{z}) \quad (5.39)$$

a

$$\mathbf{q} = 0, \quad (5.40)$$

protože integrály s lichými integrandy jsou rovny nule. Skalární tlak je tedy

$$p = nkT. \quad (5.41)$$

### 5.3 Rovnováha za přítomnosti vnějších sil

Plyn za rovnovážných podmínek vložený do pole konzervativních sil je popsán rozdělovací funkcí, která se liší od M.-B. rozdělovací funkce exponenciálním tzv. *Boltzmannovým faktorem*. Pole konzervativních sil popíšeme pomocí potenciální energie  $U(\mathbf{r})$ :

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla U(\mathbf{r}). \quad (5.42)$$

Protože jde pouze o funkci  $\mathbf{r}$ , předpokládáme, že řešení BKR je ve tvaru

$$f(\mathbf{r}, v) = f_0(v)\psi(\mathbf{r}), \quad (5.43)$$

kde  $f_0(v)$  je M.-B. rovnovážná rozdělení. Určíme neznámou funkci  $\psi(\mathbf{r})$  z BKR za rovnovážných podmínek v přítomnosti konzervativních sil:

$$\mathbf{v} \cdot \nabla [f_0(v)\psi(\mathbf{r})] - \frac{1}{m} [\nabla U(\mathbf{r})] \cdot \nabla_v [f_0(v)\psi(\mathbf{r})] = 0. \quad (5.44)$$

Ze vztahu pro  $f_0(v)$  můžeme ověřit

$$\nabla_v f_0(v) = -\frac{m\mathbf{v}}{kT} f_0(v), \quad (5.45)$$

takže rovnice (5.44) se zjednodušuje

$$f_0(v)\mathbf{v} \cdot [\nabla\psi(\mathbf{r}) + \frac{1}{kT}\psi(\mathbf{r})\nabla U(\mathbf{r})] = 0 \quad (5.46)$$

a odtud

$$\frac{\nabla\psi(\mathbf{r})}{\psi(\mathbf{r})} = -\frac{1}{kT}\nabla U(\mathbf{r}). \quad (5.47)$$

Protože  $d\psi = \nabla\psi \cdot d\mathbf{r}$ , můžeme vztah (5.47) přepsat jako

$$\frac{d\psi(\mathbf{r})}{\psi(\mathbf{r})} = -\frac{1}{kT}dU(\mathbf{r}) \quad (5.48)$$

a řešení této rovnice je

$$\psi(\mathbf{r}) = A_0 \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right], \quad (5.49)$$

kde  $A_0$  určíme z

$$\int_v f(\mathbf{r}, v) d^3v = n(\mathbf{r}), \quad (5.50)$$

takže

$$n(\mathbf{r}) = A_0 \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right] \int_v f_0(v) d^3v. \quad (5.51)$$

Označíme  $n_0$  hustotu v oblasti, kde  $U(\mathbf{r}) = 0$  za rovnovážných podmínek, takže

$$n_0 = \int_v f_0(v) d^3v, \quad (5.52)$$

kde jsme museli zvolit  $A_0 = 1$ . Za rovnovážných podmínek, pro  $\mathbf{u} = 0$  a v přítomnosti konzervativních sil máme tedy rozdělovací funkci ve tvaru

$$f(\mathbf{r}, v) = f_0(v) \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right] = n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{(\frac{1}{2}mv^2 + U)}{kT}\right]. \quad (5.53)$$

Hustota částic v systému s touto rozdělovací funkcí je popsána vztahem:

$$n(\mathbf{r}) = n_0 \exp\left[-\frac{U(\mathbf{r})}{kT}\right]. \quad (5.54)$$

Faktor  $\exp[-U\mathbf{r}/kT]$ , který určuje nehomogenitu  $f(\mathbf{r}, v)$  je *Boltzmannův faktor*.

Důležitým případem v plazmatu je přítomnost elstat. pole

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi(\mathbf{r}), \quad (5.55)$$

kde  $\phi(\mathbf{r})$  je elstat. skalární potenciál. Potenciální energie je

$$U(\mathbf{r}) = q\phi(\mathbf{r}) \quad (5.56)$$

a hustota částic s nábojem  $q$  v rovnovážném stavu

$$n(\mathbf{r}) = n_0 \exp\left[-\frac{q\phi(\mathbf{r})}{kT}\right]. \quad (5.57)$$

## 5.4 Stupeň ionizace za rovnovážného stavu a Sahova rovnice

Ze statistické mechaniky můžeme určit stupeň ionizace plynu v termodynam. rovnováze za teploty  $T$  bez znalosti detailů ionizačního procesu. Pouze musíme rozumět pojmu *ionizační energie (potenciál)*, který se udává v *elektronvoltech*. Hodnoty 1. ionizačního potenciálu některých atomů:

<b>Element</b>	<b>U (eV)</b>
Helium (He)	24.59
Argon (Ar)	15.76
Nitrogen (N)	14.53
Oxygen (O)	13.62
Hydrogen (H)	13.60
Mercury (Hg)	10.44
Iron (Fe)	7.87
Sodium (Na)	5.14
Potassium (K)	4.34
Cesium (Cs)	3.89

Tepelná energie  $kT$  velikosti  $1 \text{ eV} \sim 11600 \text{ K} \Rightarrow$  pouze při velmi vysokých teplotách tepelná energie částice  $3kT/2$  dosáhne ionizační energie. Přesto můžeme dosáhnout značného stupně ionizace i při nižších teplotách  $\Leftrightarrow$  částice z ocasu Maxwellova rozdělení u vysokých energií mají dostatečnou energii!

Použijeme vztah (5.54), ale musíme uvažovat kvantově-mechanicky:

$$\frac{n_a}{n_b} = \frac{g_a}{g_b} \exp\left[-\frac{(U_a - U_b)}{kT}\right], \quad (5.58)$$

kde  $g_a$  a  $g_b$  jsou *statistické váhy* stavů s energiemi  $U_a$  a  $U_b$ , tj. *degenerace* těchto stavů. Pro konkrétní příklad systému majícího pouze tyto dva stavy je část  $\alpha$  všech částic s vyšší energií  $U_a$ :

$$\alpha = \frac{n_a}{(n_a + n_b)} = \frac{n_a}{n_b} \left(\frac{n_a}{n_b} + 1\right)^{-1} \quad (5.59)$$

nebo z (5.58) a pro  $U = U_a - U_b$

$$\alpha = \frac{(g_a/g_b) \exp(-U/kT)}{(g_a/g_b) \exp(-U/kT) + 1} \quad (5.60)$$

Při řešení problému ionizace vezmeme stav  $a$  jako stav iont-elektronového páru a stav  $b$  jako stav neutrálního atomu  $\Rightarrow U = U_a - U_b$  je ionizační energie a  $\alpha$  je stupeň ionizace. Teplota, při níž je  $\alpha = 0.5 \Rightarrow$

$$\frac{g_a}{g_b} \exp\left(-\frac{U}{kT_{1/2}}\right) = 1, \quad (5.61)$$

tj.

$$T_{1/2} = \frac{U}{k \ln(g_a/g_b)} \quad (5.62)$$

Procento částic v ionizovaném stavu se mění z téměř nuly na téměř jedničku v úzkém teplotním intervalu, který můžeme *odhadnout*. Aproximujeme  $\alpha(T)$  přímkou a hledejme interval  $\Delta T$ , na němž

$\alpha = 0$  a  $\alpha = 1$ :

$$\left( \frac{d\alpha(T)}{dT} \right)_{T_{1/2}} = \frac{1}{\Delta T}. \quad (5.63)$$

Ze vztahu (5.60) za předpokladu  $d(g_a/g_b)/dT = 0$

$$\left( \frac{d\alpha(T)}{dT} \right)_{T_{1/2}} = \left[ \frac{U\alpha^2}{T^2(g_a/g_b) \exp(-U/kT)} \right]_{T_{1/2}} = \frac{U}{4T_{1/2}^2}, \quad (5.64)$$

takže

$$\Delta T = \frac{4T_{1/2}}{k \ln(g_a/g_b)} = \frac{4U}{[k \ln(g_a/g_b)]^2} \quad (5.65)$$

odkud vidíme, že čím vyšší je  $g_a/g_b$ , tím menší je  $\Delta T \Rightarrow$  (degenerace ionizovaného stavu je mnohem vyšší) téměř skoková fce kolem  $T_{1/2}$ .

Degeneraci (váhy)  $g_a$  a  $g_b$  stavů musíme určit kvantově-mechanicky. Zde jen výsledek pro zanedbání malé interakce mezi volným elektronem a iontem a zanedbání vnitřních stupňů volnosti všech částic:

$$\frac{g_a}{g_b} = \left( \frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{1}{n_i}, \quad (5.66)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta a  $n_i$  je hustota iontů. Dosazením do (5.58) dostáváme *Sahovu rovnici*

$$\frac{n_i}{n_n} = \left( \frac{2\pi m_e k}{h^2} \right)^{3/2} T^{3/2} \frac{1}{n_i} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right). \quad (5.67)$$

Nebo vyjádřením konstatních faktorů, teploty  $T$  v eV a  $n_i$  v  $\text{m}^{-3}$

$$\frac{n_i}{n_n} = 3.00 \times 10^{27} T^{3/2} \frac{1}{n_i} \exp\left(-\frac{U}{T}\right). \quad (5.68)$$

$\Rightarrow$  Pokud je celková hustota  $n = n_i + n_n$  nízká, můžeme i při teplotách hodně pod ionizační energií dosáhnout značného stupně ionizace.