Statistická fyzika a termodynamika

Michal Lenc ï podzim 2012

Obsah

Z ļasových dŢvodŢ nebylo moģné vĽnovat pozornost nĽkterým dŢleģitým oblastem. Zmíním jen pŚíklad fázových pŚechodŢ nebo chemických reakcí. Hlavní dŢraz jsem se snaģil klást na vzájemné propojení termodynamického popisu s popisem statistické fyziky. Bylo tŚeba také brát ohled na minimální znalosti posluchaļŢ z kvantové mechaniky.

1. Úvodní kapitola

1.1 Statistická suma

Nachází-li se rovnovážná soustava v jednom z N možných stavů, je pravděpodobnost nalezení soustavy ve stavu s energií E_n

$$w_n = \frac{1}{Z}\exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right] \quad , \tag{1.1}$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta, T je termodynamická teplota a Z je statistická suma

$$Z = \sum_{i=1}^{N}\exp\left[-\frac{E_i}{k_B T}\right] \quad . \tag{1.2}$$

Je-li $|n\rangle$ stav soustavy popsané hamiltoniánem $\hat{H}$ daný řešením stacionární Schrödingerovy rovnice

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle \tag{1.3}$$

a $\hat{A}$ kvantově mechanický operátor nějaké fyzikální veličiny, spočteme očekávanou hodnotu této veličiny jako

$$\langle\hat{A}\rangle = \frac{1}{Z}\sum_{|n\rangle}\langle n|\hat{A}|n\rangle\exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right] \quad . \tag{1.4}$$

Statistická suma se objevuje ve výrazu pro pravděpodobnost z přirozeného požadavku normování. Jak ale vzniká Boltzmannův výraz? Uvažujme o soustavě S v rovnováze s velikým tepelným rezervoárem H o dané „teplotě" (uvozovky proto, že ještě pojem teplota nemáme definován). Rovnováhou máme na mysli, že soustava a rezervoár jsou vázány slabě, ale po velmi dlouhou dobu, že všechny „rychlé" procesy interakce už proběhly a případné „pomalé" ještě nenastaly. Energie tepelného rezervoáru H_m jsou mnohem větší než energie soustavy E_n pro všechna m, n a vzhledem k „velikosti" rezervoáru jsou energie H_m rozloženy téměř spojitě. Součet energie soustavy a energie rezervoáru nebude přesně znám (rezervoár není izolován od okolí), ale neurčitost Δ bude relativně velmi malá.

Uvažujme dva různé stavy soustavy, které mají stejnou energii $E_r = E_s$. Libovolně malý vliv může převést soustavu ze stavu r do stavu s, ale také naopak ze stavu s do stavu r. Předpokládáme velmi dlouhou dobu interakce soustavy a rezervoáru, takže se všechny tyto přechody uskutečnily. Musí potom být pravděpodobnost nalezení soustavy v různých stavech se stejnou energií stejná. Označme $\rho(H_n)$ hustotu počtu stavů (počet stavů na jednotkový interval energie) tepelného rezervoáru *H* v okolí energie $H_n \pm \Delta$.

Ať celková energie soustavy a rezervoáru je $E \pm \Delta$. Pravděpodobnost $w(E_n)$, že soustava *S* se nalézá ve stavu s energií E_n je úměrná počtu způsobů, jak může soustava tuto energií nabýt, tedy k $\rho(E-E_n)\cdot 2\Delta$, tj. počtu stavů rezervoáru, které vedou k uvažované celkové energii. Máme tak

$$\frac{w(E_n)}{w(E_{n'})} = \frac{\rho(E-E_n)}{\rho(E-E_{n'})} = \exp\left[\ln\rho(E-E_n) - \ln\rho(E-E_{n'})\right] \quad . \tag{1.5}$$

Protože $E_n \ll T$, můžeme v Taylorově rozvoji ponechat jen první dva členy

$$\ln\rho(E-E_n) = \ln\rho(E) + \beta(E)(E-E_n) \quad , \quad \beta(E) = \frac{d}{dE}\ln\rho(E) \tag{1.6}$$

a máme

$$\frac{w(E_n)}{w(E_{n'})} = \exp\left[-\beta\left(E_n - E_{n'}\right)\right] \quad \Rightarrow \quad w(E_n) \propto \exp\left[-\beta E_n\right] \quad . \tag{1.7}$$

Předpokládáme, že $\beta(E) = \beta =$ konst. Tepelný rezervoár, který určuje pravděpodobnosti má téměř spojité spektrum a žádnou charakteristickou energii – nesmí tedy výsledky záviset na aditivní konstantě

$$\frac{f(\varepsilon_1)}{f(\varepsilon_2)} = \frac{f(\varepsilon_1+\varepsilon)}{f(\varepsilon_2+\varepsilon)} \quad \Rightarrow \quad f(\varepsilon) = \exp\left[a\,\varepsilon + b\right] \quad . \tag{1.8}$$

Standardní zavedení termodynamické teploty *T* dostáváme ze vztahu

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad . \tag{1.9}$$

Uvažujme teď dvě soustavy S_A a S_B v tepelné rovnováze, s energiemi A_i a B_j. Ukážeme, že soustavy mají stejnou teplotu. Pro spojenou soustavu je pravděpodobnost stavu s energií $A_i + B_j$

$$w_{A+B}\left(A_i + B_j\right) = \frac{\exp\left[-\beta\left(A_i + B_j\right)\right]}{\sum_{m,n}\exp\left[-\beta\left(A_m + B_n\right)\right]} = \frac{\exp\left[-\beta A_i\right]}{\sum_m \exp\left[-\beta A_m\right]}\frac{\exp\left[-\beta B_j\right]}{\sum_n \exp\left[-\beta B_n\right]} \quad . \tag{1.10}$$

Počítejme teď pravděpodobnost toho, že soustava S_A má energii A_i a pravděpodobnost toho, že soustava S_B má energii B_j

$$w_{A+B}\left(A_i\right)=\frac{\exp\left[-\beta A_i\right]}{\sum\limits_m \exp\left[-\beta A_m\right]}=\frac{\exp\left[-\beta A_i\right]}{\sum\limits_m \exp\left[-\beta A_m\right]}\left\{\sum_j \frac{\exp\left[-\beta B_j\right]}{\sum\limits_n \exp\left[-\beta B_n\right]}\right\}=w_A\left(A_i\right) \quad ,$$
$$w_{A+B}\left(B_j\right)=\left\{\sum_i \frac{\exp\left[-\beta A_i\right]}{\sum\limits_m \exp\left[-\beta A_m\right]}\right\}\frac{\exp\left[-\beta B_j\right]}{\sum\limits_n \exp\left[-\beta B_n\right]}=\frac{\exp\left[-\beta B_j\right]}{\sum\limits_n \exp\left[-\beta B_n\right]}=w_B\left(B_j\right) \quad . \tag{1.11}$$

1.2 Termodynamické veličiny

Výraz pro volnou energii F dostáváme ze zápisu Gibbsova rozdělení

$$w_n=\frac{1}{Z}\exp\left[\frac{-E_n}{k_B T}\right]=\exp\left[\frac{F-E_n}{k_B T}\right] \quad , \tag{1.12}$$

takže z normovací podmínky

$$\sum_n w_n=\exp\left[\frac{F}{k_B T}\right]\sum_n \exp\left[\frac{-E_n}{k_B T}\right]=\exp\left[\frac{F}{k_B T}\right]Z=1 \tag{1.13}$$

plyne po zlogaritmování

$$F=-k_B T\ln Z \quad . \tag{1.14}$$

Entropie je definována jako

$$S=-k_B\sum_n w_n \ln w_n \quad . \tag{1.15}$$

Dosadíme-li do tohoto výrazu za w_n. dostáváme

$$S=k_B\ln Z+\frac{k_B}{Z}\sum_n \frac{E_n}{k_B T}\exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right] \quad . \tag{1.16}$$

To ale je totéž, jako záporně vzatá derivace volné energie podle teploty, takže máme

$$S=-\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V \quad . \tag{1.17}$$

Vnitřní energie je

$$U=\frac{1}{Z}\sum_n E_n \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right] \quad . \tag{1.18}$$

S pomocí vztahu (1.14) dostáváme výraz (1.18) pro vnitřní energii jako

$$U=-T^2\left.\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)\right|_V=F-T\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V=\left.\frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}}\left(\frac{F}{T}\right)\right|_V \quad . \tag{1.19}$$

Srovnání (1.17) a (1.19) dává

$$F=U-TS \quad . \tag{1.20}$$

Pro specifické teplo při konstantním objemu máme

$$C_v = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V = \frac{\partial}{\partial T}\left(F - T\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V \right)\Bigg|_V = -T\left.\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right|_V \quad . \tag{1.21}$$

Výraz pro tlak je

$$P = -\sum_n w_n \frac{\partial E_n}{\partial V} \quad . \tag{1.22}$$

Tento výraz získáme derivováním (1.14)

$$P = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T \quad . \tag{1.23}$$

1.3 Hellmanův – Feynmanův teorém

Tlak můžeme definovat pomocí kvantově – mechanického operátoru jako

$$P = \sum_n w_n \langle n| -\frac{\partial \hat{H}}{\partial V} |n\rangle \quad . \tag{1.24}$$

Tato definice bude v souhlasu s předchozí, pokud platí

$$\langle n| \frac{\partial \hat{H}}{\partial V} |n\rangle = \frac{\partial E_n}{\partial V} \quad . \tag{1.25}$$

Dokážeme obecnější tvrzení. Hamiltonián nechť závisí na nějakém parametru α. Ze Schrödingerovy rovnice máme soubor vlastních vektorů a vlastních hodnot

$$\hat{H}(\alpha)|n,\alpha\rangle = E_n(\alpha)|n,\alpha\rangle \quad . \tag{1.26}$$

Vektory jsou normované, takže

$$E_n(\alpha) = \langle n,\alpha|\hat{H}(\alpha)|n,\alpha\rangle \quad , \quad \langle n,\alpha|n,\alpha\rangle = 1 \quad . \tag{1.27}$$

Derivováním těchto vztahů dostáváme

$$\begin{aligned}\frac{\partial E_n}{\partial \alpha} &= \frac{\partial}{\partial \alpha}\big(\langle n|\big)\big(\hat{H}|n\rangle\big) + \langle n|\frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha}|n\rangle + \big(\langle n|\hat{H}\big)\frac{\partial}{\partial \alpha}\big(|n\rangle\big) = \\ &\langle n|\frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha}|n\rangle + E_n \frac{\partial}{\partial \alpha}\big(\langle n|n\rangle\big) = \langle n|\frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha}|n\rangle \quad .\end{aligned} \tag{1.28}$$

Tím jsme dokázali Hellmanův – Feynmanův teorém

$$\frac{\partial E_n(\alpha)}{\partial \alpha} = \langle n,\alpha|\frac{\partial \hat{H}(\alpha)}{\partial \alpha}|n,\alpha\rangle \quad . \tag{1.29}$$

Ve statistické fyzice nám tento teorém umožňuje počítat zobecněnou sílu sdruženou s parametrem α.

$$f_\alpha = \sum_n w_n \left\langle n \right| -\frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha} \left| n \right\rangle = -\frac{1}{Z} \sum_n \frac{\partial E_n}{\partial \alpha} \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T} \right] \quad . \tag{1.30}$$

1.4 Entropie

Vztah pro entropii (1.17)

$$S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V \tag{1.31}$$

platí pro soustavu v termodynamické rovnováze. Vývoj nerovnovážné soustavy se děje vždy tak, že entropie roste. Označme V_{nm} amplitudu pravděpodobnosti toho, že za jednotku času přejde soustava ze stavu n do stavu m. Můžeme tedy psát

$$\frac{d w_m}{dt} = \sum_n \left| V_{nm} \right|^2 w_n - \sum_n \left| V_{mn} \right|^2 w_m \quad . \tag{1.32}$$

Pro pravděpodobnosti přechodů platí $\left| V_{nm} \right|^2 = \left| V_{mn} \right|^2$. Proto je

$$\sum_m \frac{d w_m}{dt} = 0 \quad . \tag{1.33}$$

Počítejme teď změnu entropie

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \sum_m \ln w_m \frac{d w_m}{dt} - k_B \sum_m \frac{d w_m}{dt} = -k_B \sum_m \ln w_m \frac{d w_m}{dt} \quad . \tag{1.34}$$

Dosazením z (1.32) dostáváme

$$\frac{dS}{dt} = k_B \sum_{m.n} \left| V_{nm} \right|^2 \left(w_m - w_n \right) \ln w_m = \frac{k_B}{2} \sum_{m.n} \left| V_{nm} \right|^2 \left(w_m - w_n \right) \left(\ln w_m - \ln w_n \right) \quad . \tag{1.35}$$

Protože logaritmus je monotónně rostoucí funkce, dostáváme známý výsledek pro časovou změnu entropie

$$\frac{dS}{dt} \geq 0 \quad . \tag{1.36}$$

Vnitřní energie U, volná energie F i entropie S soustavy složené z více nezávislých podsoustav jsou veličiny aditivní. Stačí ukázat to pro dvě podsoustavy A a B. Pro vnitřní energii plyne aditivita z nezávislosti podsoustav

$$U^{A+B} = U^A + U^B \quad . \tag{1.37}$$

Pro volnou energii máme

$$
\begin{aligned}
F^{A+B} &= -k_B T \ln \sum_{i,j} \exp\left[-\beta\left(E_i^A + E_j^B\right)\right] = \\
&-k_B T\left(\ln\sum_i \exp\left[-\beta E_i^A\right] + \ln\sum_j \exp\left[-\beta E_j^B\right]\right) = F^A + F^B \quad .
\end{aligned}
\tag{1.38}
$$

Pro entropii pak

$$
\begin{aligned}
S^{A+B} &= -k_B \sum_{i,j} w_i^A w_j^B \ln\left(w_i^A w_j^B\right) = \\
&-k_B \underbrace{\sum_j w_j^B}_{=1} \sum_i w_i^A \ln w_i^A - k_B \underbrace{\sum_i w_i^A}_{=1} \sum_j w_j^B \ln w_j^B = S^A + S^B \quad .
\end{aligned}
\tag{1.39}
$$

2. Něco málo kvantové mechaniky

2.1 Základní pojmy

V kvantové mechanice počítáme s Hamiltonovým operátorem, kde v klasickém výrazu pro Hamiltonovou funkci jsou souřadnice x a s ní sdružená hybnost p – uvažujeme jednorozměrný problém – nahrazeny lineárními operátory $\hat{x}$ a $\hat{p}$, které splňují komutační relace

$$
\left[\hat{x},\hat{p}\right] \equiv \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar\hat{1} \quad , \tag{2.1}
$$

$\hbar$ je Planckova konstanta a $\hat{1}$ jednotkový operátor. V souřadnicové representaci je Hilbertův prostor stavů soustavy (stavových vektorů) tvořen kvadraticky integrovatelnými komplexními funkcemi souřadnice na intervalu $(-\infty,\infty)$. Skalární součin je definován jako

$$
(\psi,\chi)^* = (\chi,\psi) \equiv \underbrace{\langle\chi|\psi\rangle}_{\langle\text{bra}|\,|\text{ket}\rangle} = \int \chi^*(x)\psi(x)\,dx \quad . \tag{2.2}
$$

Snadno se přesvědčíme, že operátory

$$
\hat{x}\psi(x) \equiv x\psi(x) \quad , \quad \hat{p}\psi(x) \equiv \frac{\hbar}{i}\frac{d\psi(x)}{dx} \tag{2.3}
$$

splňují komutační relace (2.1). Pro kvantovou mechaniku jsou důležité vlastnosti lineárních operátorů, zejména vlastnosti dvojice operátor – hermiteovsky sdružený operátor. Hermiteovsky sdružená matice je komplexně sdružená transponovaná matice. Pro operátory definujeme hermiteovské sdružení jako

$$
\left(\chi,\hat{O}^+\psi\right) \equiv \left(\psi,\hat{O}\chi\right)^* \quad , \tag{2.4}
$$

v Diracově značení pak

$$\left\langle \chi \right| \hat{O}^{+} \left| \psi \right\rangle \equiv \left\langle \psi \right| \hat{O} \left| \chi \right\rangle^{*} \quad . \tag{2.5}$$

Je-li operátor roven svému hermiteovsky sdruženému, mluvíme o hermiteovském operátoru, Je-li inversní operátor (definovaný tak, že po vynásobení inversního a původního operátoru dostáváme jednotkový operátor) roven svému hermiteovsky sdruženému, mluvíme o unitárním operátoru. S použitím souřadnicové representace ukážeme, že operátory souřadnice a k ní sdružené hybnosti jsou hermiteovské. Máme

$$\left\langle \chi \right| \hat{x}^{+} \left| \psi \right\rangle = \left\langle \psi \right| \hat{x} \left| \chi \right\rangle^{*} = \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \psi^{*}(x)\, x\, \chi(x)\, dx \right\}^{*} = \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{*}(x)\, x\, \psi(x)\, dx = \left\langle \chi \right| \hat{x} \left| \psi \right\rangle \tag{2.6}$$

a

$$\begin{aligned} \left\langle \chi \right| \hat{p}^{+} \left| \psi \right\rangle &= \left\langle \psi \right| \hat{p} \left| \chi \right\rangle^{*} = \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \psi^{*}(x) \frac{\hbar}{i} \frac{d\chi(x)}{dx} dx \right\}^{*} = -\int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) \frac{\hbar}{i} \frac{d\chi^{*}(x)}{dx} dx = \\ &\underbrace{-\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \left[\psi(x) \chi^{*}(x) \right] \Big|_{-\infty}^{\infty}}_{=0} + \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{*}(x) \frac{\hbar}{i} \frac{d\psi(x)}{dx} dx = \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{*}(x) \frac{\hbar}{i} \frac{d\psi(x)}{dx} dx = \left\langle \chi \right| \hat{p} \left| \psi \right\rangle \quad . \end{aligned} \tag{2.7}$$

Je vhodné si pamatovat, že při hermiteovském sdružení dojde k záměně

$$c \to c^{*} \quad , \quad \left| \psi \right\rangle \to \left\langle \psi \right| \quad , \quad \left\langle \psi \right| \to \left| \psi \right\rangle \quad , \quad \hat{O} \to \hat{O}^{+} \tag{2.8}$$

a záměně pořadí všech prvků. Zatímco výraz $\left\langle \chi | \psi \right\rangle$ znamená v Diracově notaci skalární součin vektorů $\left| \psi \right\rangle$ a $\left| \chi \right\rangle$, výraz $\left| \psi \right\rangle \left\langle \chi \right|$ je operátor, který převede libovolný vektor $\left| \phi \right\rangle$ na vektor $\left| \psi \right\rangle$, ale s velikostí a fází změněnou skalárním součinem $\left\langle \chi | \phi \right\rangle$

$$\left(\left| \psi \right\rangle \left\langle \chi \right| \right) \left| \phi \right\rangle = \left| \psi \right\rangle \left(\left\langle \chi | \phi \right\rangle \right) = \left\langle \chi | \phi \right\rangle \left| \psi \right\rangle \quad . \tag{2.9}$$

Jako v každém vektorovém prostoru, tak i v našem Hilbertově prostoru můžeme zvolit bázi – soustavu lineárně nezávislých vektorů, kdy potom každý vektor prostoru lze vyjádřit jako lineární kombinaci vektorů báze. Je výhodné zvolit ortonormální bázi. Dimenze Hilbertova prostoru tvořeného kvadraticky integrovatelnými komplexními funkcemi souřadnice na intervalu $(-\infty, \infty)$ je spočetně nekonečná a nejznámější ortonormální bázi tvoří funkce

$$\left| h_n \right\rangle \equiv \chi_n(x) = \frac{1}{\pi^{1/4} \left(2^n n! \right)^{1/2}} H_n(x) \exp\left[-\frac{x^2}{2} \right] \quad , \quad n = 0, 1, 2, \ldots \quad , \tag{2.10}$$

kde $H_n(x)$ jsou Hermiteovy polynomy. Platí

$$\left\langle h_i \middle| h_j \right\rangle \equiv \frac{1}{\pi^{1/2}\, 2^n\, n!}\int_{-\infty}^{\infty} H_i(x) H_j(x) \exp\left[-x^2\right] d\,x = \delta_{i\,j} \quad . \tag{2.11}$$

Libovolný stav $|\psi\rangle$ můžeme pak zapsat pomocí báze jako

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n\, |h_n\rangle \quad , \quad c_n = \langle h_n | \psi\rangle \tag{2.12}$$

neboli

$$\psi(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n\, \chi_n(x) \quad , \quad c_n = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_n^*(x)\psi(x)\, d\,x \quad , \tag{2.13}$$

kde $\chi_n(x)$ je dáno vztahem (2.10). Vektory báze zapsané jako funkce souřadnice x jsou v tomto případě reálné funkce, obecně to však být nemusí, proto raději v integrálu skalárního součinu pro výpočet c_n píšeme znaménko komplexního sdružení. Jednotkový operátor vytvořený z vektorů báze má zápis

$$\hat{I} = \sum_n |n\rangle\langle n| \quad . \tag{2.14}$$

Vidíme to snadno, zapíšeme-li jeho působení na libovolný vektor

$$\hat{I}|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle\langle n| \sum_i c_i |i\rangle = \sum_n |n\rangle \sum_i c_i \underbrace{\langle n|i\rangle}_{\delta_{ni}} \sum_n c_n |n\rangle = |\psi\rangle \quad . \tag{2.15}$$

2.2 Maticový zápis

Zapišme působení operátoru na libovolný vektor $|\beta\rangle$ zapsaný v nějaké bázi. Výsledkem je nový vektor $|\alpha\rangle$

$$\left.\begin{array}{l} |\alpha\rangle = \hat{O}|\beta\rangle \\ |\alpha\rangle = \sum_j a_j\,|\,j\rangle \\ |\beta\rangle = \sum_j b_j\,|\,j\rangle \end{array}\right\} \quad \Rightarrow \quad \sum_j a_j\,|\,j\rangle = \sum_j b_j\,\hat{O}|\,j\rangle \quad \overbrace{\Rightarrow}^{\langle i|} \quad a_i = \sum_j O_{ij}\, b_j \quad , \tag{2.16}$$

kde

$$O_{ij} = \langle i|\hat{O}|\,j\rangle \quad . \tag{2.17}$$

Pro názornou představu (vezměme jen konečnou dimenzi Hilbertova prostoru) si teď zapíšeme v nějaké bázi stavový vektor jako sloupcový vektor (matice $n\times 1$) a operátor jako matici $n\times n$

$$|\alpha\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_{n-1} \\ a_n \end{pmatrix} \quad , \quad \hat{O} = \begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} & \cdots & O_{1(n-1)} & O_{1n} \\ O_{21} & O_{22} & \cdots & O_{2(n-1)} & O_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ O_{(n-1)1} & O_{(n-1)2} & \cdots & O_{(n-1)(n-1)} & O_{(n-1)n} \\ O_{n1} & O_{n2} & \cdots & O_{n(n-1)} & O_{nn} \end{pmatrix} \quad . \tag{2.18}$$

Hermiteovsky sdruģené objekty budou pak

$$\langle\alpha| = \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* & \cdots & a_{n-1}^* & a_n^* \end{pmatrix} \quad , \quad \hat{O}^+ = \begin{pmatrix} O_{11}^* & O_{21}^* & \cdots & O_{(n-1)1}^* & O_{n1}^* \\ O_{12}^* & O_{22}^* & \cdots & O_{(n-1)2}^* & O_{n2}^* \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ O_{1(n-1)}^* & O_{2(n-1)}^* & \cdots & O_{(n-1)(n-1)}^* & O_{n(n-1)}^* \\ O_{1n}^* & O_{2n}^* & \cdots & O_{(n-1)n}^* & O_{nn}^* \end{pmatrix} \tag{2.19}$$

Výraz $\langle\alpha|\beta\rangle$ vytváŚí skalární souļin

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* & \cdots & a_{n-1}^* & a_n^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_{n-1} \\ b_n \end{pmatrix} = \left(a_1^* b_1 + a_2^* b_2 + \cdots + a_{n-1}^* b_{n-1} + a_n^* b_n \right) \tag{2.20}$$

a výraz $|\beta\rangle\langle\alpha|$ operátor

$$|\beta\rangle\langle\alpha| = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_{n-1} \\ b_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1^* & a_2^* & \cdots & a_{n-1}^* & a_n^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 a_1^* & b_1 a_2^* & \cdots & b_1 a_{n-1}^* & b_1 a_n^* \\ b_2 a_1^* & b_2 a_2^* & \cdots & b_2 a_{n-1}^* & b_2 a_n^* \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ b_{n-1} a_1^* & b_{n-1} a_1^* & \cdots & b_{n-1} a_{n-1}^* & b_{n-1} a_n^* \\ b_n a_1^* & b_n a_2^* & \cdots & b_n a_{n-1}^* & b_n a_n^* \end{pmatrix} \tag{2.21}$$

Vektory báze jsou

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad , \quad |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \ldots \quad |n-1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad , \quad |n\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad , \tag{2.22}$$

takģe jednotkovému operátoru odpovídá jednotková matice

$$\sum_{i=1}^{n} |i\rangle\langle i| = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad . \tag{2.23}$$

2.3 Vlastní vektory a vlastní hodnoty

Působení operátoru na některé vektory vede jen k vynásobení vektoru (komplexním) číslem

$$\hat{A}|\alpha\rangle = a|\alpha\rangle \quad . \tag{2.24}$$

Takovému vektoru $|\alpha\rangle$ říkáme vlastní vektor operátoru $\hat{A}$ a číslu a vlastní hodnota příslušná vlastnímu vektoru $|\alpha\rangle$. Zvolme nějakou bázi prostoru, v níž je vektor $|\alpha\rangle$ vyjádřen jako

$$|\alpha\rangle = \sum_i c_i |i\rangle \quad . \tag{2.25}$$

Zapišme vztah (2.24) násobený zleva vektorem $|j\rangle$ jako soustavu rovnic pro koeficienty c_i

$$\sum_i c_i \langle j|\hat{A}|i\rangle = a \sum_i \underbrace{\langle j|i\rangle}_{\delta_{ji}} \quad \Rightarrow \quad \sum_i \left(A_{ji} - a\,\delta_{ji}\right) c_i = 0 \quad . \tag{2.26}$$

Pro netriviální řešení musí být determinant soustavy roven nule a to dává rovnici pro vlastní hodnoty – přirozeně jen v principu, pokud je prostor nekonečně rozměrný. Většinou se postupuje tak, že základní rovnice (2.24) se napíše pro určitou konkrétní realizaci vektorů Hilbertova prostoru a vlastní hodnoty vyplynou z omezení na řešení této rovnice. Například pro vlnové funkce jedné proměnné představuje (2.24) obyčejnou diferenciální rovnici a vlastní hodnoty plynou z požadavku na to, aby řešením byla kvadraticky integrovatelná funkce (dostatečně rychlý pokles v nekonečnu, slabé singularity). Důležité je, že můžeme považovat za jednu z bází Hilbertova prostoru soustavu vlastních vektorů vhodného hermiteovského operátoru. Nástin důkazu je následující: Pro hermiteovský operátor ($\hat{A} = \hat{A}^+$) máme

$$\left.\begin{array}{l} \hat{A}|\alpha_i\rangle = a_i|\alpha_i\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle\alpha_j|\hat{A}|\alpha_i\rangle = a_i\langle\alpha_j|\alpha_i\rangle \\ \langle\alpha_j|\hat{A} = \langle\alpha_j|a_j^* \quad \Rightarrow \quad \langle\alpha_j|\hat{A}|\alpha_i\rangle = a_j^*\langle\alpha_j|\alpha_i\rangle \end{array}\right\} \quad \Rightarrow \quad \left(a_i - a_j^*\right)\langle\alpha_j|\alpha_i\rangle = 0 \quad . \tag{2.27}$$

Takže zvolíme-li $i = j$, je $\langle\alpha_j|\alpha_i\rangle \neq 0$ a musí být $a_i = a_i^*$, tj. vlastní hodnoty hermiteovského operátoru jsou reálné. Zvolíme-li $i \neq j$, je $a_i \neq a_j$ a musí být $\langle\alpha_j|\alpha_i\rangle = 0$, tj. vlastní vektory příslušné různým vlastním hodnotám hermiteovského operátoru jsou ortogonální.

Zvolíme-li tedy jako bázi soustavu normovaných vlastních vektorů hermiteovského operátoru $\hat{A}$, můžeme psát jednotkový operátor podle (2.14) jako

$$\hat{1} = \sum_n |\alpha_n\rangle\langle\alpha_n| \tag{2.28}$$

a samotný operátor jako

$$\hat{A} = \sum_n |\alpha_n\rangle a_n \langle\alpha_n| \quad . \tag{2.29}$$

Často lze definovat i funkci operátoru zobecněním předchozího vztahu

$$f\left(\hat{A}\right) = \sum_n |\alpha_n\rangle\, f\left(a_n\right) \langle\alpha_n| \quad . \tag{2.30}$$

2.4 Nepříjemnost s rovinnou vlnou a Diracovou delta funkcí

Rovnice pro vlastní funkce a vlastní hodnoty operátoru hybnosti

$$\frac{\hbar}{i}\frac{d\psi_p\left(x\right)}{dx} = p\,\psi_p\left(x\right) \tag{2.31}$$

má řešení

$$\psi_p\left(x\right) = \frac{1}{\left(2\pi\hbar\right)^{1/2}}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\,p\,x\right] \quad . \tag{2.32}$$

Volbu konstanty zdůvodníme níže. Funkce (2.32) jistě není na intervalu $\left(-\infty,\infty\right)$ kvadraticky integrovatelná. Vlastních hodnot p je nespočetně mnoho – operátor má spojité spektrum. Korektně vzato, funkce (2.32) do námi uvažovaného Hilbertova prostoru nepatří. Přesto běžně v kvantové mechanice s rovinnými vlnami počítáme. Normování rovinných vln jsme zvolili tak, že pro skalární součin platí

$$\left\langle p' \middle| p \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*_{p'}\left(x\right)\psi_p\left(x\right)dx = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(p-p'\right)x\right]dx = \delta\left(p-p'\right) \quad . \tag{2.33}$$

Místo indexování celými čísly indexujeme spojitou proměnnou, vlastní funkce operátoru jsou ortogonální v tom smyslu, že jejich skalární součin je roven Diracově delta funkci rozdílu indexů (místo Kroneckerovu delta).

Rovnice pro vlastní funkce a vlastní hodnoty operátoru souřadnice

$$x\,\psi_\xi\left(x\right) = \xi\,\psi_\xi\left(x\right) \tag{2.34}$$

má řešení

$$\psi_\xi\left(x\right) = \delta\left(x-\xi\right) \quad . \tag{2.35}$$

Normování volíme obdobně jako u vlastních funkcí operátoru hybnosti, tj.

$$\left\langle \xi' \middle| \xi \right\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*_{\xi'}(x)\psi_{\xi}(x)\,dx = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-\xi')\delta(x-\xi)\,dx = \delta(\xi-\xi') \quad . \qquad (2.36)$$

Jednotkový operátor zapíšeme v analogii s (2.14) jako

$$\hat{1} = \int_{-\infty}^{\infty} |x\rangle\langle x|\,dx \qquad (2.37)$$

nebo

$$\hat{1} = \int_{-\infty}^{\infty} |p\rangle\langle p|\,dp \quad . \qquad (2.38)$$

V analogii nalezení složek vektoru v bázi (2.12) píšeme (souřadnice jako spojitý index)

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle \quad \Rightarrow \quad |\psi\rangle = \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} |x\rangle\langle x|\,dx}_{=\hat{1}}|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x)|x\rangle\,dx \qquad (2.39)$$

nebo (hybnost jako spojitý index)

$$\psi(p) = \langle p|\psi\rangle \quad \Rightarrow \quad |\psi\rangle = \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} |p\rangle\langle p|\,dp}_{=\hat{1}}|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(p)|p\rangle\,dp \quad . \qquad (2.40)$$

Vztah (2.32) pak můžeme zapsat jako

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}} \exp\left[\frac{i}{\hbar} p x\right] \quad . \qquad (2.41)$$

Znovu zdůrazňujeme, že ani rovinná vlna, ani Diracova delta funkce nepatří při korektním přístupu do uvažovaného Hilbertova prostoru. Také není možné, aby nekonečně rozměrný Hilbertův prostor měl zároveň spočetnou (v našem případě $\{|h_n\rangle\}$ i nespočetnou (v našem případě $\{|x\rangle\}$ nebo $\{|p\rangle\}$. Přesto však při řešení standardních problémů kvantové mechaniky nevede nekorektní postup k chybným výsledkům. Je to pravděpodobně dáno příznivými vlastnostmi vzájemného vztahu prostoru ket vektorů a prostoru bra funkcionálů – matematicky korektní formulace je vytvořena po zavedení tzv. Gelfandova tripletu (také nazývaného rigged Hilbert space).

3. Lineární harmonický oscilátor

3.1 Kvantování

Hamiltonián lineárního harmonického oscilátoru je

$$H = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \quad . \tag{3.1}$$

Hamiltonovy rovnice jsou

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} \quad , \quad \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -m\omega^2 x \quad . \tag{3.2}$$

Zavedeme bezrozměrnou proměnnou

$$a = \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{1/2} x + i\left(\frac{1}{2m\hbar\omega}\right)^{1/2} p \quad . \tag{3.3}$$

Pro tuto proměnnou dostáváme snadno řešitelnou rovnici

$$\frac{da}{dt} + i\omega a = 0 \quad \Rightarrow \quad a = \alpha \exp[-i\omega t] \quad , \tag{3.4}$$

kde α je libovolná komplexní konstanta. Vyjádříme-li souřadnici a hybnost pomocí a a a^*, dostáváme

$$x = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2} \left(a + a^*\right) \quad , \quad p = \frac{1}{i}\left(\frac{m\hbar\omega}{2}\right)^{1/2} \left(a - a^*\right) \quad . \tag{3.5}$$

Po dosazení do (3.1) dostáváme

$$H = \frac{1}{2}\left(a a^* + a^* a\right)\hbar\omega \quad . \tag{3.6}$$

Záměrně dbáme na pořadí součinitelů, protože tak můžeme hned napsat kvantově mechanický vztah – komplexně sdružená veličina odpovídá hermiteovsky sdruženému operátoru. Můžeme tedy vztahy (3.5) a (3.6) přepsat na

$$\hat{x} = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2} \left(\hat{a} + \hat{a}^+\right) \quad , \quad \hat{p} = \frac{1}{i}\left(\frac{m\hbar\omega}{2}\right)^{1/2} \left(\hat{a} - \hat{a}^+\right) \tag{3.7}$$

a

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\left(\hat{a}\hat{a}^+ + \hat{a}^+\hat{a}\right)\hbar\omega \quad . \tag{3.8}$$

Operátory $\hat{a}$ a $\hat{a}^+$ jsou hermiteovsky sdružené, operátory fyzikálních veličin $\hat{x}$, $\hat{p}$ a $\hat{H}$ jsou hermiteovské. Z komutační relace pro operátory $\hat{x}$ a $\hat{p}$

$$\left[\hat{x}, \hat{p}\right] = i\hbar\hat{1} \tag{3.9}$$

dostaneme po dosazení z (3.7) komutační relaci pro operátory $\hat{a}$ a $\hat{a}^+$

$$\left[\hat{a}, \hat{a}^+\right] = \hat{1} \quad . \tag{3.10}$$

Dosazením za $\hat{a}\hat{a}^{+}$ ze (3.10) do (3.8) dostáváme pro Hamiltonův operátor lineárního harmonického oscilátoru výraz

$$\hat{H} = \left(\hat{N} + \frac{1}{2}\hat{1}\right)\hbar\omega \quad , \quad \hat{N} = \hat{a}^{+}\hat{a} \quad . \tag{3.11}$$

Operátor $\hat{N}$ má jako vlastní hodnoty nezáporná celá čísla. Důkaz není obtížný. Vezměme nějaký normovaný vlastní vektor $|n\rangle$ s vlastní hodnotou n. Máme tedy

$$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle \quad \overset{\langle n|}{\overbrace{\Rightarrow}} \quad n = \langle n|\hat{N}|n\rangle = \left(\langle n|\hat{a}^{+}\right)\left(a|n\rangle\right) = \left|\left(a|n\rangle\right)\right|^{2} \geq 0 \quad . \tag{3.12}$$

Dále z komutačních relací

$$\begin{aligned} \left[\hat{N},\hat{a}^{+}\right] = \hat{a}^{+} \quad &\overset{|n\rangle}{\overbrace{\Rightarrow}} \quad \hat{N}\left(\hat{a}^{+}|n\rangle\right) = (n+1)\left(\hat{a}^{+}|n\rangle\right) \quad , \\ \left[\hat{N},\hat{a}\right] = -\hat{a} \quad &\overset{|n\rangle}{\overbrace{\Rightarrow}} \quad \hat{N}\left(\hat{a}|n\rangle\right) = (n-1)\left(\hat{a}|n\rangle\right) \quad . \end{aligned} \tag{3.13}$$

Je tedy $\hat{a}^{+}|n\rangle$ vlastním vektorem operátoru $\hat{N}$ s vlastní hodnotou $n+1$ a $\hat{a}|n\rangle$ vlastním vektorem operátoru $\hat{N}$ s vlastní hodnotou $n-1$, tedy

$$\hat{a}^{+}|n\rangle = \lambda_{n}|n+1\rangle \quad , \quad \hat{a}|n\rangle = \mu_{n}|n-1\rangle \quad . \tag{3.14}$$

Konstanty λ_n a μ_n získáme z

$$\begin{aligned} |\lambda_{n}|^{2} &= \left|\left(\hat{a}^{+}|n\rangle\right)\right|^{2} = \left(\langle n|\hat{a}\right)\left(\hat{a}^{+}|n\rangle\right) = \langle n|\hat{a}\hat{a}^{+}|n\rangle = \langle n|\hat{N}+\hat{1}|n\rangle = n+1 \quad , \\ |\mu_{n}|^{2} &= \left|\left(\hat{a}|n\rangle\right)\right|^{2} = \left(\langle n|\hat{a}^{+}\right)\left(\hat{a}|n\rangle\right) = \langle n|\hat{a}^{+}\hat{a}|n\rangle = \langle n|\hat{N}|n\rangle = n \quad . \end{aligned} \tag{3.15}$$

Konstanty zvolíme jako reálná čísla a dostáváme tak konečné vyjádření působení kreačního ($\hat{a}^{+}$) a anihilačního ($\hat{a}$) operátoru na vlastní vektory operátoru $\hat{N}$

$$\hat{a}^{+}|n\rangle = (n+1)^{1/2}|n+1\rangle \quad , \quad \hat{a}|n\rangle = n^{1/2}|n-1\rangle \quad . \tag{3.16}$$

Přirozeně

$$\hat{N}|n\rangle = \hat{a}^{+}\hat{a}|n\rangle = \hat{a}^{+}\left(\hat{a}|n\rangle\right) = n^{1/2}\hat{a}^{+}|n-1\rangle = n|n\rangle \quad . \tag{3.17}$$

Pro Hamiltonův operátor lineárního harmonického oscilátoru máme pak

$$\hat{H}|n\rangle = E_{n}|n\rangle \quad , \quad E_{n} = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad . \tag{3.18}$$

Vektor popisující základní stav s $n=0$ splňuje

$$\hat{a}|0\rangle = 0 \quad . \tag{3.19}$$

Zapíšeme-li tento vztah s operátory v souřadnicové representaci, dostáváme rovnici

$$\frac{d h_0(x)}{d x} + \frac{m \omega x}{\hbar} h_0(x) = 0 \quad , \tag{3.20}$$

jejíž normované řešení je

$$h_0(x) = \left(\frac{m \omega}{\pi \hbar} \right)^{1/4} \exp\left[-\frac{m \omega}{2 \hbar} x^2 \right] \quad . \tag{3.21}$$

Funkce, odpovídající vyšším energiovým hladinám dostaneme podle (3.16) jako

$$h_n(x) = \left(\frac{m \omega}{2 \hbar n} \right)^{1/2} \left(x h_{n-1}(x) - \frac{\hbar}{m \omega} \frac{d h_{n-1}(x)}{d x} \right) \quad . \tag{3.22}$$

3.2 Statistika

Pro energiové hladiny jsme odvodili vztah (3.18)

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad . \tag{3.23}$$

Statistická suma je tedy

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T} \right] = \exp\left[-\frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \right] \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-n \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right] = \frac{\exp\left[-\frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \right]}{1 - \exp\left[-\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right]} \quad . \tag{3.24}$$

Pro volnou energii máme

$$F = -k_B T \ln Z = \frac{\hbar \omega}{2} + k_B T \ln\left(1 - \exp\left[-\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right] \right) \tag{3.25}$$

a pro vnitřní energii

$$U = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} E_n \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T} \right] = \frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}} \left(\frac{F}{T} \right) = \frac{\hbar \omega}{2} + \frac{\hbar \omega}{\exp\left[\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right] - 1} \quad . \tag{3.26}$$

Zavedeme-li obsazovací číslo

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left[\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right] - 1} \quad , \tag{3.27}$$

dostáváme pro vnitřní energii obvyklý zápis

$$U = \left(\langle n \rangle + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad . \tag{3.28}$$

Pro vysoké i nízké teploty dostáváme očekávané limitní případy

$$
\begin{aligned}
\hbar\omega \ll k_B T \quad &\Rightarrow \quad U \approx k_B T \quad , \\
\hbar\omega \gg k_B T \quad &\Rightarrow \quad U \approx \frac{\hbar\omega}{2} \quad .
\end{aligned} \tag{3.29}
$$

4. Záření černého tělesa

4.1 Vlastní kmity pole (módy)

V uzavřené dutině (černé těleso) existuje nekonečně mnoho módů kmitů elektromagnetického vlnění, charakterizovaných frekvencí a polarizací. Každý mód se však chová jako nezávislý kvantový lineární harmonický oscilátor.

Záření je uzavřeno v kvádru o hranách délky *A*, *B*, *C* (objem $V = ABC$). Kalibraci zvolíme coulombovskou, tj. ve vakuu $\phi = 0$, $\vec{\nabla}\cdot\vec{A} = 0$. Potenciál (reálná funkce) rozložíme do Fourierových složek

$$
\vec{A} = \sum_{\vec{k}} \vec{A}_{\vec{k}} \exp\left(i\,\vec{k}\cdot\vec{r}\right) \quad , \quad \vec{k}\cdot\vec{A}_{\vec{k}} = 0 \quad , \quad \vec{A}_{-\vec{k}} = \vec{A}^{*}_{\vec{k}} \quad , \tag{4.1}
$$

přitom

$$
k_x = \frac{2\pi n_x}{A} \quad , \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{B} \quad , \quad k_x = \frac{2\pi n_z}{C} \quad , \tag{4.2}
$$

kde n_x, n_y, n_z jsou celá čísla. Fourierovy složky vyhovují rovnici

$$
\frac{d^2 \vec{A}_{\vec{k}}}{d t^2} + \omega^2 \vec{A}_{\vec{k}} = 0 \quad . \tag{4.3}
$$

Jsou-li rozměry A, B, C zvoleného objemu dostatečně velké, jsou sousední hodnoty k_x, k_y, k_z velmi blízké a můžeme uvažovat o počtu možných stavů v intervalu hodnot vlnového vektoru

$$
\Delta n_x = \frac{A}{2\pi}\Delta k_x \quad , \quad \Delta n_y = \frac{B}{2\pi}\Delta k_y \quad , \quad \Delta n_z = \frac{C}{2\pi}\Delta k_z \quad , \tag{4.4}
$$

celkově pak

$$
\Delta n = \Delta n_x\, \Delta n_y\, \Delta n_z = V \frac{\Delta k_x\, \Delta k_y\, \Delta k_z}{(2\pi)^3} \quad . \tag{4.5}
$$

Pro pole dostaneme s potenciálem (4.1)

$$
\begin{aligned}
\vec{E} &= -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = -\sum_{\vec{k}} \frac{d\vec{A}_{\vec{k}}}{d t} \exp\left(i\,\vec{k}\,\vec{r}\right) \quad , \\
\vec{B} &= \vec{\nabla}\times\vec{A} = i \sum_{\vec{k}} \vec{k}\times\vec{A}_{\vec{k}} \exp\left(i\,\vec{k}\,\vec{r}\right) \quad .
\end{aligned} \tag{4.6}
$$

Celková energie pole je

$$\mathfrak{E} = \frac{1}{2}\int\left(\varepsilon_0 \vec{E}^2 + \frac{1}{\mu_0}\vec{B}^2\right) dV = \frac{V}{2}\sum_{\vec{k}}\left(\varepsilon_0 \frac{d\vec{A}_{\vec{k}}}{dt}\cdot\frac{d\vec{A}^*_{\vec{k}}}{dt} + \frac{1}{\mu_0}\left(\vec{k}\times\vec{A}_{\vec{k}}\right)\cdot\left(\vec{k}\times\vec{A}^*_{\vec{k}}\right)\right) \quad . \tag{4.7}$$

Jednoduchou úpravou (využití kalibrační podmínky) přepíšeme výraz (4.7) na

$$\mathfrak{E} = \frac{V\varepsilon_0}{2}\sum_{\vec{k}}\left(\frac{d\vec{A}_{\vec{k}}}{dt}\cdot\frac{d\vec{A}^*_{\vec{k}}}{dt} + \omega_k^2\,\vec{A}_{\vec{k}}\cdot\vec{A}^*_{\vec{k}}\right) \quad , \quad \omega_k = c\left|\vec{k}\right| \quad . \tag{4.8}$$

Rozklad potenciálu (4.1) obsahuje jak stojaté, tak postupné vlny. Vhodnější pro interpretaci je rozklad potenciálu, který obsahuje jen postupné vlny

$$\vec{A} = \sum_{\vec{k}}\left[\vec{a}_{\vec{k}}\exp\left(i\left(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t\right)\right) + \vec{a}^*_{\vec{k}}\exp\left(-i\left(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega_k t\right)\right)\right] \quad . \tag{4.9}$$

Porovnáním (4.9) a (4.1) dostáváme

$$\vec{A}_{\vec{k}} = \vec{a}_{\vec{k}}\exp\left(-i\omega_k t\right) + \vec{a}^*_{-\vec{k}}\exp\left(i\omega_k t\right) \quad . \tag{4.10}$$

Dosazení (4.10) do (4.8) umožňuje teď napsat energii pole jako

$$\mathfrak{E} = \sum_{\vec{k}}\mathfrak{E}_{\vec{k}} \quad , \quad \mathfrak{E}_{\vec{k}} = 2V\varepsilon_0\,\omega_k^2\,\vec{a}_{\vec{k}}\cdot\vec{a}^*_{\vec{k}} \quad . \tag{4.11}$$

Obdobně dostaneme pro impuls

$$\vec{\mathfrak{P}} = \frac{1}{\mu_0}\int\left(\vec{E}\times\vec{B}\right) dV = \sum_{\vec{k}}\frac{\vec{k}}{k}\frac{\mathfrak{E}_{\vec{k}}}{c} \quad . \tag{4.12}$$

Nakonec zavedeme kanonické proměnné

$$\begin{aligned} \vec{Q}_{\vec{k}} &= \sqrt{\varepsilon_0 V}\left(\vec{a}_{\vec{k}}\exp\left(-i\omega_k t\right) + \vec{a}^*_{\vec{k}}\exp\left(i\omega_k t\right)\right) \quad , \\ \vec{P}_{\vec{k}} &= -i\omega_k\sqrt{\varepsilon_0 V}\left(\vec{a}_{\vec{k}}\exp\left(-i\omega_k t\right) - \vec{a}^*_{\vec{k}}\exp\left(i\omega_k t\right)\right) = \frac{d\vec{Q}_{\vec{k}}}{dt} \quad . \end{aligned} \tag{4.13}$$

V těchto proměnných máme energii vyjádřenu jako energii souboru nezávislých harmonických oscilátorů

$$\mathfrak{E} = \sum_{\vec{k}}\mathfrak{E}_{\vec{k}} \quad , \quad \mathfrak{E}_{\vec{k}} = \frac{1}{2}\left(\vec{P}^2_{\vec{k}} + \omega_k^2\,Q^2_{\vec{k}}\right) \quad . \tag{4.14}$$

4.2 Planckův vyzařovací zákon

Nahradíme sčítání přes možné módy integrací (faktor 2 odpovídá dvěma různým polarizačním stavům)

$$2\sum_{n_x,n_y,n_z} \quad \to \quad 2V\int\frac{dk_x\,dk_y\,dk_z}{\left(2\pi\right)^3} = 2V\int_0^\infty\frac{4\pi k^2\,dk}{\left(2\pi\right)^3} \quad . \tag{4.15}$$

Pro volnou energii máme tak (nekonečnou energii nulových kmitů neuvažujeme)

$$F = \frac{k_B T}{\pi^2} V \int_0^\infty \ln\left(1 - \exp\left[-\frac{\hbar c k}{k_B T}\right]\right) k^2 \, dk \quad . \tag{4.16}$$

Po substituci

$$x = \frac{\hbar c}{k_B T} k \tag{4.17}$$

dostáváme

$$F = \frac{1}{\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} V \int_0^\infty \ln\left(1 - \exp[-x]\right) x^2 \, dx \quad . \tag{4.18}$$

Po integraci per partes

$$F = -\frac{1}{3\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} V \int_0^\infty \frac{\exp[-x]}{1 - \exp[-x]} x^3 \, dx \quad . \tag{4.19}$$

Později uvidíme, že hodnota integrálu je

$$\int_0^\infty \frac{\exp[-x]}{1 - \exp[-x]} x^3 \, dx = \frac{\pi^4}{15} \quad , \tag{4.20}$$

takže konečné vyjádření volné energie záření černého tělesa je

$$F = -\frac{\pi^2}{45} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} V = -\frac{4}{3c} \sigma T^4 V \quad , \tag{4.21}$$

kde σ je Stefanova – Boltzmannova konstanta

$$\sigma = \frac{\pi^2}{60} \frac{k_B^4}{\hbar^3 c^2} \left(\frac{k_B}{\hbar c}\right)^4 = 5{,}670\,400(40) \cdot 10^{-8} \, \mathrm{W\,m^{-2}\,K^{-4}} \quad . \tag{4.22}$$

Entropie je

$$S = -\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V = \frac{16}{3c} \sigma T^3 V \tag{4.23}$$

a vnitřní energie

$$U = F + T S = \frac{4}{c} \sigma T^4 V \quad . \tag{4.24}$$

Specifické teplo je

$$C_V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V = \frac{16}{c} \sigma T^3 V \quad . \tag{4.25}$$

Konečně pro tlak dostáváme

$$P=-\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T=\frac{4}{3c}\sigma T^4 \quad , \tag{4.26}$$

takže

$$PV=\frac{E}{3} \quad . \tag{4.27}$$

Počet módů ležících v intervalu vlnového vektoru $(k, k+dk)$ – vztah (4.15) – přepočteme na interval frekvencí $(\nu, \nu+d\nu)$

$$k=\frac{2\pi}{\lambda}=\frac{2\pi\nu}{c} \quad \Rightarrow \quad \frac{k^2\,dk}{\pi^2}=\frac{8\pi\nu^2\,d\nu}{c^3} \quad . \tag{4.28}$$

Podle (3.26) je střední energie oscilátoru s frekvencí ν

$$\frac{h\nu}{\exp\left[\frac{h\nu}{k_B T}\right]-1} \quad , \tag{4.29}$$

takže energie záření jednotkového objemu v intervalu mezi ν a $\nu+d\nu$ je

$$U_\nu\,d\nu=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\frac{h\nu\,d\nu}{\exp\left[\frac{h\nu}{k_B T}\right]-1} \quad . \tag{4.30}$$

Integrací (4.30) přes celé spektrum dostáváme přirozeně (4.24) podělené objemem *V*. Výraz (4.30) nazýváme podle objevitele Planckovým vyzařovacím zákonem. Pro případ nízkých frekvencí a vysokých teplot $h\nu \ll k_B T$ dostáváme z Planckova zákona Rayleighův – Jeansův zákon

$$U_\nu\,d\nu=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}k_B T\,d\nu \quad , \tag{4.31}$$

pro opačnou situaci, kdy $h\nu \gg k_B T$ Wienův zákon

$$U_\nu\,d\nu=\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\exp\left[-\frac{h\nu}{k_B T}\right]d\nu \quad . \tag{4.32}$$

5. Termodynamické zákony

V termodynamice je vhodné uvažovat o soustavách izolovaných (žádná výměna s okolím), uzavřených (uzávěrnou stěnou může docházet k výměně tepla s okolím) a otevřených (uzávěrnou stěnou může docházet jak k výměně tepla, tak hmotných částic s okolím). Termodynamické zákony se týkají soustav uzavřených, někdy v rozšíření i soustav otevřených.

5.1 Nultá věta

Dvě soustavy, které jsou každá v termodynamické rovnováze se soustavou třetí, jsou také ve vzájemné termodynamické rovnováze.

5.2 První věta

Energie se zachovává. Množství energie uložené v soustavě (její vnitřní energie) se může zvětšit o teplo dodané soustavě nebo zmenšit o práci, kterou soustava vykoná na okolí. Experimentálně je ověřeno, že pro libovolný uzavřený cyklus platí

$$\oint \left(đQ - đW \right) = 0 \quad . \tag{5.1}$$

Odsud pak plyne existence stavové funkce – vnitřní energie

$$dU = đQ - đW \quad . \tag{5.2}$$

Ve statistické fyzice jsme definovali zobecněnou sílu sdruženou s parametrem α jako (1.30), takže s ní spojenou práci zapíšeme jako

$$đW = f_\alpha \, d\alpha \quad . \tag{5.3}$$

Několik příkladů podává tento zápis

$$đW = P\,dV - \sigma\,dA - \vec{E}\cdot d\vec{P} - \vec{H}\cdot d\vec{M} - \phi\,de - \mu\,dN \quad . \tag{5.4}$$

Ve (5.4) vystupují jako zobecněné síly P – tlak, σ – povrchové napětí, $\vec{E}$ – intenzita elektrického pole, $\vec{H}$ – intenzita magnetického pole, ϕ – elektrostatický potenciál a μ – chemický potenciál. Jako sdružené parametry pak V – objem, A – plocha povrchu, $\vec{P}$ – polarizace, $\vec{M}$ – magnetizace, e – elektrický náboj a N – počet částic.

5.3 Druhá věta

Teplo proudí samovolně od míst s vyšší teplotou k místům s nižší teplotou. Tato poněkud zjednodušená formulace má několik přesnějších verzí:

(1) Není možné sestrojit stroj, který by při cyklickém provozu neměl jiný účinek než vykonávání práce na úkor odvodu tepla z rezervoáru (Kelvin).

(2) Není možné sestrojit stroj, který by při cyklickém provozu neměl jiný účinek než převod tepla od chladnějšího k teplejšímu tělesu (Clausius).

(3) Změna entropie soustavy a jejího okolí (nebo změna entropie isolované soustavy) je vždy nezáporná a nulové hodnoty dosahuje jen pro vratné děje.

Nebudeme zde opakovat termodynamické úvahy o Carnotově cyklu, zmíníme jen důsledek

$$\oint\limits_{\text{rev}} \frac{\text{đ}Q}{T} = 0 \quad , \tag{5.5}$$

odkud plyne pro vratné děje

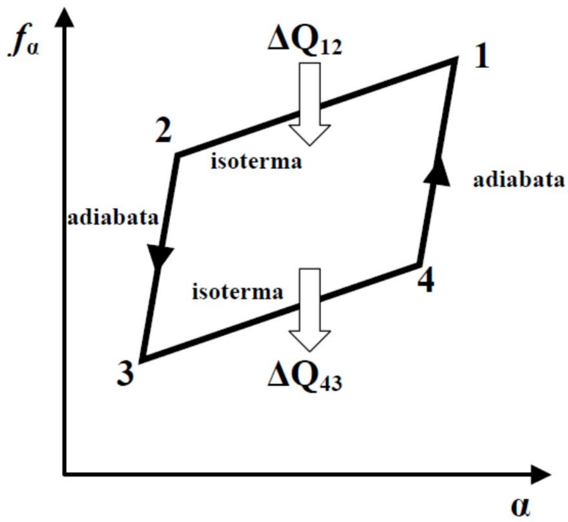
$$dS = \frac{\text{đ}Q}{T} \quad . \tag{5.6}$$

Pro nevratné děje je

$$\oint\limits_{\text{irrev}} \frac{\text{đ}Q}{T} < \oint\limits_{\text{rev}} dS = 0 \quad \Rightarrow \quad \int_1^2 \frac{\text{đ}Q}{T} < \int_1^2 dS = \Delta S \quad , \tag{5.7}$$

tedy obecně pro změnu entropie při přechodu z jednoho do druhého stavu

$$\Delta S \geq 0 \quad . \tag{5.8}$$



5.4 Třetí věta

Rozdíl v entropii mezi stavy spojenými vratným dějem jde k nule v limitě $T \to 0\,\text{K}$. Jiná formulace: Je nemožné dosáhnout absolutní nuly konečným počtem kroků vratného děje. Důsledkem třetí věty je také to, že některé derivace entropie se limitně blíží nule pro $T \to 0\,\text{K}$.

Ve statistické fyzice je entropie definována vztahem (1.15), který znovu napíšeme:

$$S = -k_B \sum_n w_n \ln w_n \quad . \tag{5.9}$$

Je-li nejnižší hladina systému (energie základního stavu) E_0, napíšeme pravděpodobnost obsazení k-tého stavu jako

$$w_k = \frac{\exp\left[-\dfrac{E_k - E_0}{k_B T}\right]}{\sum_n \exp\left[-\dfrac{E_n - E_0}{k_B T}\right]} \quad . \tag{5.10}$$

Pro $T \to 0\mathrm{K}$ dostáváme

$$w_k\left(T = 0\,\mathrm{K}\right) = \begin{cases} \dfrac{1}{g} & E_k = E_0 \\ 0 & E_k > E_0 \end{cases} \quad , \tag{5.11}$$

kde g je degenerace základního stavu. Dosazení (5.11) do (5.9) dává

$$S\left(T = 0\,\mathrm{K}\right) = k_B \ln g \quad . \tag{5.12}$$

6. Gibbsovo rozdělení

6.1 Entropie

Rozdělme soustavu na podsoustavy a uvažujme jednu z nich. Pravděpodobnost výskytu energie E_n označme $w_n = w\left(E_n\right)$. Předpokládáme-li kvazikontinuální spektrum, můžeme uvažovat spojitou proměnnou energie E a tedy hustotu pravděpodobnosti jejího výskytu $w\left(E\right)$. Označme dále $\Gamma\left(E\right)$ počet kvantových stavů s energií menší než E. Potom počet stavů s energií v intervalu $\left(E, E + dE\right)$ je

$$\frac{d\Gamma\left(E\right)}{dE} dE \quad . \tag{6.1}$$

Pravděpodobnost nalezení podsoustavy s energií v intervalu $\left(E, E + dE\right)$ pak je

$$W\left(E\right) dE = \frac{d\Gamma\left(E\right)}{dE} w\left(E\right) dE \quad . \tag{6.2}$$

Normovací podmínka je

$$\int W\left(E\right) dE = 1 \quad . \tag{6.3}$$

Funkce $W\left(E\right)$ je jen na velmi malém intervalu v okolí $E = \bar{E}$ významně odlišná od nuly, můžeme proto zavést energiovou šířku ΔE rozdělení vztahem

$$W\left(\bar{E}\right) \Delta E = 1 \quad . \tag{6.4}$$

S uvážením (6.2) pak

$$w\left(\bar{E}\right) \Delta\Gamma = 1 \quad , \tag{6.5}$$

kde $\Delta\Gamma$ je statistická váha makroskopického stavu námi uvažované podsoustavy

$$\Delta\Gamma = \left.\frac{d\Gamma(E)}{dE}\right|_{E=\bar{E}} \Delta E \quad . \tag{6.6}$$

Entropie je definována jako logaritmus statistické váhy (tj. počtu mikrostavů v makrostavu zadaném hodnotami $\bar{E}$ a ΔE) násobený Boltzmannovou konstantou

$$S = k_B \ln \Delta\Gamma \quad . \tag{6.7}$$

Podle (6.5) můžeme psát

$$S = -k_B \ln w(\bar{E}) \quad . \tag{6.8}$$

Vrátíme se teď k diskrétnímu značení. Máme

$$\ln w(E_n) = \alpha + \beta E_n \tag{6.9}$$

Proveďme středování

$$\begin{gathered} \sum_n w_n \ln w_n = \sum_n w(E_n) \ln w(E_n) = \alpha \underbrace{\sum_n w(E_n)}_{=1} + \beta \underbrace{\sum_n w(E_n) E_n}_{=\bar{E}} = \\ \alpha + \beta \bar{E} = \ln w(\bar{E}) \quad . \end{gathered} \tag{6.10}$$

Dosazením ze (6.10) do (6.8) dostáváme definici entropie vztahem (1.15)

$$S = -k_B \sum_n w_n \ln w_n \quad . \tag{6.11}$$

6.2 Souvislost klasického a kvantového popisu

Při klasickém popisu máme místo vztahu (6.5), který definuje statistickou váhu makrostavu, výraz

$$\rho(\bar{E}) \Delta p \Delta q = 1 \quad , \tag{6.12}$$

který pro rozdělovací funkci $\rho(E)$ definuje objem fázového prostoru $\Delta p \Delta q$ zaplněný makrostavem. Pro jednorozměrný případ částice v potenciálové jámě zjistíme počet mikrostavů z Bohrovy podmínky kvantování

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \oint p_x \, dx = n + \gamma \quad , \tag{6.13}$$

n je celé číslo a γ zlomek v intervalu $[0,1/2]$. Integrál je plocha uzavřená klasickou trajektorií ve fázovém prostoru a n je počet kvantových stavů s energiemi, nepřevyšujícími energii dané fázové trajektorie – tedy hledaný počet mikrostavů. Plochu zapíšeme jako $\Delta p_x \Delta x$, pro soustavu, která má s stupňů volnosti a kdy značíme objem fázového prostoru jako $\Delta p \Delta q$ dostáváme statistickou váhu makrostavu a entropii

$$\Delta\Gamma = \frac{\Delta p\,\Delta q}{\left(2\pi\hbar\right)^s} \quad , \quad S = k_B \ln\frac{\Delta p\,\Delta q}{\left(2\pi\hbar\right)^s} \quad . \tag{6.14}$$

6.3 Gibbsovo rozdělení

Uvažujme o soustavě S s energií E v rovnováze s reservoárem S' s energií E' jako jednom celku se zadanou energií $E^{(0)}$. Potom pro ně platí mikrokanonické rozdělení

$$d\,w = \text{konst}\,\delta\!\left(E + E' - E^{(0)}\right) d\Gamma\, d\Gamma' \quad . \tag{6.15}$$

Zajímá nás pravděpodobnost toho, že celek se nachází v takovém stavu, že soustava S je v určitém kvantovém stavu (mikrostav) s energií E_n, ale reservoár je v makrostavu se statistickou váhou $\Delta\Gamma'$, která odpovídá neurčitosti energie $\Delta E'$. Bude tak

$$d\Gamma = \delta\left(E - E_n\right) dE \quad , \quad d\Gamma' = \frac{d\Gamma'\left(E'\right)}{dE'}\,dE' = \frac{1}{\Delta E'}\exp\left[\frac{1}{k_B} S'\left(E'\right)\right] dE' \quad . \tag{6.16}$$

Dostáváme

$$\begin{aligned} w_n = \text{konst} \iint \frac{1}{\Delta E'} \exp\left[\frac{1}{k_B} S'\left(E'\right)\right] \delta\left(E - E_n\right) \delta\!\left(E + E' - E^{(0)}\right) dE\, dE' = \\ \text{konst}\left(\frac{1}{\Delta E'}\exp\left[\frac{1}{k_B} S'\left(E'\right)\right]\right)\Bigg|_{E' = E^{(0)} - E_n} \quad . \end{aligned} \tag{6.17}$$

Vzhledem k velkému nepoměru energií $E^{(0)}$ a E_n můžeme v Taylorově rozvoji entropie ponechat jen nejnižší členy

$$S'\left(E^{(0)} - E_n\right) \simeq S'\left(E^{(0)}\right) - \frac{dS'\left(E'\right)}{dE'}\bigg|_{E' = E^{(0)}} E_n \quad . \tag{6.18}$$

Protože

$$\frac{dS'\left(E'\right)}{dE'}\bigg|_{E' = E^{(0)}} = \frac{1}{T} \quad , \tag{6.19}$$

dostáváme pro pravděpodobnost w_n

$$w_n = \frac{1}{Z}\exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right] \quad , \quad Z = \sum_n \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right] \quad , \tag{6.20}$$

kde konstanta je určena z podmínky, aby součet pravděpodobností byl roven jedné. Tento výsledek poprvé odvodil J.W.Gibbs (1901). Rozdělení (6.20) se nazývá Gibbsovo nebo také kanonické.

V kvantové teorii jsou pravděpodobnosti w_n vlastními hodnotami příslušnými vlastním vektorům $|n\rangle$ statistického operátoru $\hat{\rho}$ (často nazývaného matice hustoty)

$$\hat{\rho} = \sum_n |n\rangle\, w_n \,\langle n| \quad . \tag{6.21}$$

Střední hodnotu operátoru $\hat{F}$ počítáme jako

$$\langle \hat{F} \rangle = \mathrm{Tr}\{\hat{F}\hat{\rho}\} = \sum_n w_n \langle n|\hat{F}|n\rangle \quad . \tag{6.22}$$

V klasické statistice s rozdělovací funkcí

$$\begin{aligned} \rho(p,q) &= \frac{1}{Z}\exp\left[-\frac{E(p,q)}{k_B T}\right] \quad , \\ Z &= \int' \exp\left[-\frac{E(p,q)}{k_B T}\right] d\Gamma \quad , \quad d\Gamma = \frac{dp\,dq}{(2\pi\hbar)^s} \end{aligned} \tag{6.23}$$

je střední hodnota fyzikální veličiny F dána vztahem

$$\langle F \rangle = \int' \rho(p,q)\, F(p,q)\, d\Gamma \quad . \tag{6.24}$$

Čárka u značky statistického integrálu vyznačuje, že musíme integrovat jen po té oblasti fázového prostoru, která popisuje fyzikálně odlišné stavy. V případě statistické sumy tento problém nemohl nastat, sečítalo se právě jen přes různé stavy. Při výpočtu statistického integrálu je možné rozšířit oblast integrace na celý fázový prostor zavedením nějakého opravného faktoru. Například pro soustavu tvořenou N stejnými atomy můžeme integrovat přes celý fázový prostor, podělíme-li integrál počtem možných permutací, tj.

$$\int' \ldots d\Gamma = \frac{1}{N!}\int \ldots d\Gamma \quad . \tag{6.25}$$

6.4 Maxwellovo rozdělení

Pokud je možno pro klasickou soustavu vzájemně neinteragujících částic zapsat energii jako součet kinetické energie, která je funkcí pouze hybností a potenciální energie, která je funkcí pouze souřadnic

$$E(\vec{p},\vec{q}) = T(\vec{p}) + U(\vec{q}) \quad , \tag{6.26}$$

můžeme nezávisle sledovat rozdělení v obou veličinách

$$dw_{\vec{p}} = \frac{1}{Z}\exp\left[-\frac{T(\vec{p})}{k_B T}\right] d^3\vec{p} \quad , \quad Z = \int \exp\left[-\frac{T(\vec{p})}{k_B T}\right] d^3\vec{p} \tag{6.27}$$

a

$$d w_{\vec{q}} = \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{U(\vec{q})}{k_B T} \right] d^3 \vec{q} \quad , \quad Z = \int \exp\left[-\frac{U(\vec{q})}{k_B T} \right] d^3 \vec{q} \quad . \tag{6.28}$$

Maxwellovo rozdělení popisuje rozdělení rychlostí v nerelativistickém případě, kdy je možno kinetickou energii zapsat jako

$$T(\vec{p}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{1}{2} m \left(v_x^2 + v_y^2 + v_y^2 \right) = \frac{1}{2} m v^2 \quad . \tag{6.29}$$

Při výpočtu normovací konstanty docházíme k integrálům (předpokládáme $\alpha > 0$)

$$I_n = \int_0^\infty x^n \exp\left[-\alpha x^2 \right] dx = \frac{1}{2 \alpha^{\frac{n+1}{2}}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2} \right) \quad . \tag{6.30}$$

Pro rozdělení kartézských složek rychlostí dostáváme tak

$$d w_{\vec{v}} = \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m \left(v_x^2 + v_y^2 + v_y^2 \right)}{2 k_B T} \right] d v_x \, d v_y \, d v_z \quad , \tag{6.31}$$

pro rozdělení velikosti rychlostí

$$d w_v = 4 \pi \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m v^2}{2 k_B T} \right] v^2 \, d v \quad . \tag{6.32}$$

6.5 Rozdělení pro lineární harmonický oscilátor

Energie lineárního harmonického oscilátoru je

$$E(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m \omega^2 q^2}{2} \quad . \tag{6.33}$$

V klasickém případě dostaneme tedy pro hybnost Maxwellovo rozdělení

$$d w_p = \rho(p) \, d p \quad , \quad \rho(p) = \frac{1}{(2 \pi m k_B T)} \exp\left[-\frac{p^2}{2 m k_B T} \right] \tag{6.34}$$

a pro souřadnici obdobný tvar

$$d w_q = \rho(q) \, d q \quad , \quad \rho(q) = \omega \left(\frac{m}{2 \pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left[-\frac{m \omega^2 q^2}{2 k_B T} \right] \quad . \tag{6.35}$$

V kvantovém případě musíme počítat se statistickým operátorem

$$\hat{w} = \left(1 - \exp\left[-\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right] \right) \sum_{n=0}^{\infty} \left| n \right\rangle \exp\left[-n \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right] \left\langle n \right| \tag{6.36}$$

v souřadnicové nebo impulsové reprezentaci. Spočteme-li v souřadnicové representaci $d w_q$, dostaneme vzhledem k symetrii hamiltoniánu rozdělení $d w_p$ záměnou $q \to p / (m \omega)$. Máme tedy

$$\rho(q) = \langle q|\hat{\rho}|q\rangle = \left(1-\exp\left[-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right]\right)\sum_{n=0}^{\infty}\langle q|n\rangle \exp\left[-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right]\langle n|q\rangle =$$
$$\left(1-\exp\left[-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right]\right)\sum_{n=0}^{\infty}\exp\left[-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right]h_n(q)h_n^*(q) \quad . \tag{6.37}$$

Vlnové funkce harmonického oscilátoru jsou reálné, v (6.37) můžeme sumu psát jako

$$f = \sum_{n=0}^{\infty}\exp\left[-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right]h_n^2(q) \quad . \tag{6.38}$$

Pro výpočet (6.38) existují různé metody, zde využijeme vyjádření operátorů souřadnice a hybnosti pomocí kreačního a anihilačního operátoru. V souřadnicové representaci máme

$$q\,h_n(q) = \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}\left\{n^{1/2}h_{n-1}(q) + (n+1)^{1/2}h_{n+1}(q)\right\} \quad ,$$
$$\frac{d h_n(q)}{dq} = \left(\frac{m\omega}{2\hbar}\right)^{1/2}\left\{n^{1/2}h_{n-1}(q) - (n+1)^{1/2}h_{n+1}(q)\right\} \quad . \tag{6.39}$$

Nyní spočteme výraz

$$\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}\frac{df}{dq} =$$
$$\sum_{n=1}^{\infty}\exp\left[-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right]n^{1/2}h_{n-1}(q)h_n(q) - \sum_{n=0}^{\infty}\exp\left[-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right](n+1)^{1/2}h_{n+1}(q)h_n(q) \quad . \tag{6.40}$$

Záměna sčítacího indexu v prvním členu $n\to n+1$ vede k

$$\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2}\frac{df}{dq} = \left\{\exp\left[-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right]-1\right\}\sum_{n=0}^{\infty}\exp\left[-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right](n+1)^{1/2}h_{n+1}(q)h_n(q) \quad . \tag{6.41}$$

Obdobně spočteme

$$\left(\frac{2m\omega}{\hbar}\right)^{1/2}q\,f = \left\{\exp\left[-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right]+1\right\}\sum_{n=0}^{\infty}\exp\left[-n\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right](n+1)^{1/2}h_{n+1}(q)h_n(q) \quad . \tag{6.42}$$

Porovnání stejných sum v (6.41) a (6.42) dává rovnici

$$\frac{df}{dq} + \frac{2m\omega}{\hbar}\tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)q\,f = 0 \quad . \tag{6.43}$$

Řešením rovnice (6.43) je

$$f = \text{konst}\cdot\exp\left[-\frac{m\omega}{\hbar}\tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)q^2\right] \quad . \tag{6.44}$$

Konstantu volíme tak, aby výsledné rozdělení bylo normováno na jedničku. Dostáváme tak

$$d w_q = \left\{ \frac{m\omega}{\pi\hbar} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2 k_B T} \right) \right\}^{1/2} \exp\left[-\frac{m\omega}{\hbar} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2 k_B T} \right) q^2 \right] d q \quad . \tag{6.45}$$

Pro rozdělení hybností máme pak

$$d w_p = \left\{ \frac{1}{\pi m \hbar\omega} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2 k_B T} \right) \right\}^{1/2} \exp\left[-\frac{1}{m\hbar\omega} \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2 k_B T} \right) p^2 \right] d p \quad . \tag{6.46}$$

V limitním případě nízkých frekvencí a vysokých teplot

$$\hbar\omega \ll k_B T \Rightarrow \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2 k_B T} \right) \rightarrow \frac{\hbar\omega}{2 k_B T} \tag{6.47}$$

dostáváme klasický výraz (6.35)

$$d w_q = \omega \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp\left[-\frac{m\omega^2 q^2}{2 k_B T} \right] d q \quad . \tag{6.48}$$

V opačném případě vysokých frekvencí a nízkých teplot

$$\hbar\omega \gg k_B T \Rightarrow \tanh\left(\frac{\hbar\omega}{2 k_B T} \right) \rightarrow 1 \tag{6.49}$$

dostáváme rozložení, dané kvadrátem vlnové funkce kvantově mechanického základního stavu

$$d w_q = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} \exp\left[-\frac{m\omega}{\hbar} q^2 \right] d q = h_0^2(q)\, d q \quad . \tag{6.50}$$

7. Termodynamický potenciál

7.1 Gibbsovo rozdělení s proměnným počtem částic

Uvažujme o soustavě S s energií E a N částicemi v rovnováze s reservoárem S' s energií E' a počtem částic N' jako jednom celku se zadanou energií $E^{(0)}$ a počtem částic $N^{(0)}$. Potom pro ně platí mikrokanonické rozdělení

$$d w = \mathrm{konst}\, \delta\left(E + E' - E^{(0)} \right) d\Gamma\, d\Gamma' \quad . \tag{7.1}$$

Zajímá nás pravděpodobnost toho, že celek se nachází v takovém stavu, že soustava S je v určitém kvantovém stavu (mikrostav) s energií E_{nN}, ale reservoár je v makrostavu se statistickou váhou $\Delta\Gamma'$, která odpovídá neurčitosti energie $\Delta E'$. Bude tak

$$d\Gamma = \delta\left(E - E_{nN}\right) dE \quad ,$$

$$d\Gamma' = \frac{d\Gamma'\left(E', N^{(0)} - N\right)}{dE'} dE' = \frac{1}{\Delta E'} \exp\left[\frac{1}{k_B} S'\left(E', N^{(0)} - N\right)\right] dE' \quad . \tag{7.2}$$

Dostáváme (neurčitost energie $\Delta E'$ též zahrneme do konstanty)

$$w_{nN} = \text{konst} \iint \exp\left[\frac{1}{k_B} S'\left(E', N^{(0)} - N\right)\right] \delta\left(E - E_{nN}\right) \delta\left(E + E' - E^{(0)}\right) dE\, dE' = \\ \text{konst} \exp\left[\frac{1}{k_B} S'\left(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N\right)\right] \quad . \tag{7.3}$$

Vzhledem k velkému nepoměru energií $E^{(0)}$ a E_{nN} a počtu částic $N^{(0)}$ a N můžeme v Taylorově rozvoji entropie ponechat jen nejnižší členy

$$S'\left(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N\right) \simeq \\ S'\left(E^{(0)}, N^{(0)}\right) - \left.\frac{\partial S'\left(E', N'\right)}{\partial E'}\right|_{\substack{E' = E^{(0)} \\ N' = N^{(0)}}} E_{nN} - \left.\frac{\partial S'\left(E', N'\right)}{\partial N'}\right|_{\substack{E' = E^{(0)} \\ N' = N^{(0)}}} N \quad . \tag{7.4}$$

Protože

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P\,dV}{T} - \frac{\mu\, dN}{T} \quad , \tag{7.5}$$

dostáváme pro pravděpodobnost w_{nN}

$$w_{nN} = \exp\left[\frac{\Omega + \mu N - E_{nN}}{k_B T}\right] \quad , \tag{7.6}$$

kde jsme zavedli termodynamický potenciál Ω tak, aby součet pravděpodobností byl roven jedné

$$\sum_N \sum_n w_{nN} = 1 \quad \Rightarrow \quad \Omega = -k_B T \ln \sum_N \left(\exp\left[\frac{\mu N}{k_B T}\right] \sum_n \exp\left[-\frac{E_{nN}}{k_B T}\right]\right) \quad . \tag{7.7}$$

7.2 Neinteragující kvantový plyn

Termodynamický potenciál je

$$\exp\left[-\frac{\Omega}{k_B T}\right] = \sum_r \exp\left[-\frac{E_r - \mu N_r}{k_B T}\right] \quad . \tag{7.8}$$

Pro neinteragující plyn můžeme sečítat jednočásticové hodnoty, tedy

$$E_r = n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \cdots \quad , \quad N_r = n_1 + n_2 + \cdots \tag{7.9}$$

Stav je určen souborem

$$\{n_1, n_2, \ldots\} \quad . \tag{7.10}$$

Je tak

$$\exp\left[-\frac{\Omega}{k_B T}\right] = \sum_{\{n_1, n_2, \ldots\}} \exp\left[-\frac{n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \cdots - \mu(n_1 + n_2 + \cdots)}{k_B T}\right] \quad . \tag{7.11}$$

Pro bosony

$$\begin{aligned} \exp\left[-\frac{\Omega}{k_B T}\right] &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{n_1(\varepsilon_1-\mu)}{k_B T}\right] \sum_{n_2=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{n_2(\varepsilon_2-\mu)}{k_B T}\right] \ldots = \\ &\frac{1}{1-\exp\left[-\frac{(\varepsilon_1-\mu)}{k_B T}\right]} \frac{1}{1-\exp\left[-\frac{(\varepsilon_2-\mu)}{k_B T}\right]} \ldots \end{aligned} \tag{7.12}$$

a pro fermiony

$$\begin{aligned} \exp\left[-\frac{\Omega}{k_B T}\right] &= \sum_{n_1=0}^{1} \exp\left[^{-\frac{n_1(\varepsilon_1-\mu)}{k_B T}}\right] \sum_{n_2=0}^{1} \exp\left[-\frac{n_2(\varepsilon_2-\mu)}{k_B T}\right] \ldots = \\ &\left(1+\exp\left[-\frac{(\varepsilon_1-\mu)}{k_B T}\right]\right)\left(1+\exp\left[-\frac{(\varepsilon_2-\mu)}{k_B T}\right]\right) \ldots \end{aligned} \tag{7.13}$$

Pro chemický potenciál bosonŢ je vģdy $\mu < 0$, musí totiģ konvergovat i Śada s nejniģģí energií $\varepsilon_1 = 0$. Chemický potenciál fermionŢ mŢģe mít obŊ znaménka, chemický potenciál klasických ļástic s Boltzmannovou statistikou má vģdy (velkou) zápornou hodnotu.

Logaritmujeme (7.12) a (7.13) a dostaneme pro termodynamický potenciál bosonového a fermionového plynu

$$\frac{\Omega_b}{k_B T} = \sum_{a=1}^{\infty} \ln\left(1 - \exp\left[-\frac{\varepsilon_a - \mu}{k_B T}\right]\right) \quad , \quad \frac{\Omega_f}{k_B T} = -\sum_{a=1}^{\infty} \ln\left(1 + \exp\left[-\frac{\varepsilon_a - \mu}{k_B T}\right]\right) \quad , \tag{7.14}$$

kde se sļítá pŚes jednoļásticové energiové hladiny.

7.3 Vztahy mezi termodynamickými veliļinami

Uvaģujme vnitŚní energii *U*, (Helmholtzovu) volnou energii *F* a (Gibbsovu) volnou energii **ū** . S pŚihlédnutím k aditivitŊ veliļin máme

$$U = N\, f_U\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right) \quad , \quad F = N\, f_F\left(\frac{V}{N}, T\right) \quad , \quad \Phi = N\, f_\Phi(P, T) \quad . \tag{7.15}$$

Pro diferenciály platí

$$\begin{aligned} dU &= T\, dS - P\, dV + \mu\, dN \quad , \\ dF &= -S\, dT - P\, dV + \mu\, dN \quad , \\ d\Phi &= -S\, dT + V\, dP + \mu\, dN \quad . \end{aligned} \tag{7.16}$$

Ze (7.16) a (7.15) plyne, že nejjednodušší vyjádření chemického potenciálu máme z Gibbsovy volné energie

$$\mu = \left.\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right|_{P,T} = \frac{\Phi}{N} \quad . \tag{7.17}$$

Termodynamický potenciál Ω souvisí s volnou energií F vztahem

$$\begin{aligned} \Omega &= F - \mu N = F - \Phi = -PV \quad , \\ d\Omega &= -S\,dT - P\,dV - N\,d\mu \quad , \end{aligned} \tag{7.18}$$

takže

$$N = -\left.\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right|_{T,V} = V \left.\frac{\partial P}{\partial \mu}\right|_{T,V} \quad . \tag{7.19}$$

Vrátíme-li se ke vztahům (7.14), dostáváme

$$N_b = \sum_a \frac{1}{\exp\left[\dfrac{\varepsilon_a - \mu}{k_B T}\right] - 1} \quad , \quad N_f = \sum_a \frac{1}{\exp\left[\dfrac{\varepsilon_a - \mu}{k_B T}\right] + 1} \quad . \tag{7.20}$$

7.4 Klasická limita

Při přechodu ke klasické limitě předpokládáme, že

$$\exp\left[-\frac{\varepsilon_a - \mu}{k_B T}\right] \ll 1 \quad . \tag{7.21}$$

Potom mizí rozdíl mezi Fermiho – Diracovým a Boseho – Einsteinovým rozdělením. Můžeme psát

$$\Omega \approx -k_B T \exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right] \sum_a \exp\left[-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}\right] \quad , \quad N \approx \exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right] \sum_a \exp\left[-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}\right] \quad . \tag{7.22}$$

Je tedy

$$\mu = -k_B T \ln\left(\frac{1}{N} \sum_a \exp\left[-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}\right]\right) \quad , \quad \Omega = -k_B T N \quad . \tag{7.23}$$

Volná energie je

$$F = \Omega + \mu N = -k_B T N \ln\left(\frac{e}{N} \sum_a \exp\left[-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}\right]\right) \quad . \tag{7.24}$$

S aproximací

$$\ln N! \approx N \ln \frac{N}{e} \tag{7.25}$$

můžeme výraz pro volnou energii (7.24) zapsat jako

$$F=-k_B T\ln\frac{\left(\sum_a \exp\left[-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}\right]\right)^N}{N!} \quad . \tag{7.26}$$

To je právě výraz, který vznikl přibližným odstraněním násobného započtení stavů, lišících se pouze permutací částic.

7.5 Fermiho a Boseho plyny elementárních částic

Jsou-li energiové hladiny blízko sebe, můžeme od sumace přejít k integraci

$$\begin{aligned}\sum_a f(\varepsilon_a)\frac{(a+1)-a}{\varepsilon_{a+1}-\varepsilon_a}\left(\varepsilon_{a+1}-\varepsilon_a\right)=\sum_a f(\varepsilon_a)\rho(\varepsilon_a)\Delta\varepsilon_a \quad \rightarrow \\ \int f(\varepsilon)\rho(\varepsilon)d\varepsilon \quad .\end{aligned} \tag{7.27}$$

K dalším výpočtům potřebujeme znát hustotu stavů $\rho(\varepsilon)$. Vlnová funkce volné částice uzavřené v krychli o hraně L (tj. má nulovou hodnotu na stěnách) je

$$\begin{aligned}&\psi \sim \sin(k_x x)\sin(k_y y)\sin(k_z z) \quad , \\ &k_x=\frac{n_x \pi}{L} \quad , \quad k_y=\frac{n_y \pi}{L} \quad , \quad k_z=\frac{n_z \pi}{L} \quad ,\end{aligned} \tag{7.28}$$

přitom uvažujeme jen přirozená čísla $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}$ (nesmíme počítat fází se lišící stavy vícekrát). Pro velmi velké L můžeme opět přejít ke spojitým proměnným, počet stavů v elementu $d^3\vec{k}$ je

$$\rho(\vec{k})d^3\vec{k}=\left(\frac{L}{\pi}\right)^3 d^3\vec{k} \quad . \tag{7.29}$$

S označením $L^3=V$ pro objem přejdeme konečně k vyjádření potřebné hustoty stavů v závislosti na energii

$$\frac{V}{\pi^3}\int d^3\vec{k}=\frac{V}{\pi^3}\int_0^{\pi/2} d\varphi\int_0^{\pi/2} d\theta\sin\theta\int dk\,k^2=\int dE\,\frac{V}{(2\pi)^3}4\pi k^2\frac{dk}{dE} \quad . \tag{7.30}$$

Pro vyjádření hustoty stavů ($g=2s+1$ je spinová degenerace)

$$\rho(E)=\frac{gV}{(2\pi)^3}4\pi k^2\frac{dk}{dE} \quad , \tag{7.31}$$

potřebujeme tedy dispersní relaci $k=k(E)$. Pamatujme na to, že náš výpočet budeme provádět pro třírozměrný prostor. Postup při jiných dimensích je ovšem stejný.

Můžeme teď napsat integrál pro termodynamický potenciál (horní znaménko pro bosony, dolní pro fermiony)

$$\frac{\Omega}{k_B T} = \pm \int dE\, \rho(E) \ln\left(1 \mp \exp\left[-\frac{E-\mu}{k_B T}\right]\right) \quad . \tag{7.32}$$

Při výpočtu jako první krok provedeme integraci per partes, takže

$$\frac{\Omega}{k_B T} = -\frac{1}{k_B T} \int dE \left(\int_{E_0}^{E} \rho(\varepsilon)\, d\varepsilon\right) \frac{1}{\exp\left[-\frac{E-\mu}{k_B T}\right] \mp 1} \quad . \tag{7.33}$$

Nerelativistický vztah mezi energií a vlnovým vektorem

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad , \quad k = \frac{(2mE)^{1/2}}{\hbar} \quad , \quad \frac{dk}{dE} = \frac{1}{\hbar}\left(\frac{m}{2E}\right)^{1/2} \tag{7.34}$$

dává hustotu stavů

$$\rho(E) = \frac{4\pi g V}{(2\pi\hbar)^3}\left(2m^3 E\right)^{1/2} \quad , \quad \int_0^E \rho(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{2}{3}\frac{4\pi g V}{(2\pi\hbar)^3}\left(2m^3 E^3\right)^{1/2} \quad . \tag{7.35}$$

Relativistický vztah pak

$$E = \left(m^2 c^4 + \hbar^2 k^2 c^2\right)^{1/2} \quad , \quad k = \frac{\left(E^2 - m^2 c^4\right)^{1/2}}{\hbar c} \quad , \quad \frac{dk}{dE} = \frac{1}{\hbar c}\frac{E}{\left(E^2 - m^2 c^4\right)^{1/2}} \tag{7.36}$$

dává hustotu stavů

$$\rho(E) = \frac{4\pi g V}{(2\pi\hbar)^3}\frac{E\left(E^2 - m^2 c^4\right)^{1/2}}{c^3} \quad , \quad \int_{mc^2}^{E} \rho(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{1}{3}\frac{4\pi g V}{(2\pi\hbar)^3}\frac{\left(E^2 - m^2 c^4\right)^{3/2}}{c^3} \quad . \tag{7.37}$$

Nakonec ještě extrémně relativistický vztah

$$E = \hbar k c \quad , \quad k = \frac{E}{\hbar c} \quad , \quad \frac{dk}{dE} = \frac{1}{\hbar c} \tag{7.38}$$

vede k hustotě stavů

$$\rho(E) = \frac{4\pi g V}{(2\pi\hbar)^3}\frac{E^2}{c^3} \quad , \quad \int_0^E \rho(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{1}{3}\frac{4 g\pi V}{(2\pi\hbar)^3}\frac{E^3}{c^3} \quad . \tag{7.39}$$

Pro nerelativistický případ máme

$$\frac{\Omega}{k_B T} = -\frac{4\pi g V}{(2\pi\hbar)^3}\frac{\left(2mk_B T\right)^{3/2}}{3}\int_0^\infty dx \frac{x^{3/2}}{\exp\left[x - \frac{\mu}{k_B T}\right] \mp 1} \tag{7.40}$$

a pro extrémně relativistický případ

$$\frac{\Omega}{k_B T} = -\frac{4\pi g V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(k_B T)^3}{3c^3} \int_0^\infty dx \frac{x^3}{\exp\left[x - \frac{\mu}{k_B T}\right] \mp 1} \quad . \tag{7.41}$$

Definujeme funkce

$$B_n(y) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx \frac{x^{n-1}}{e^{x-y} - 1} \quad , \quad F_n(y) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dx \frac{x^{n-1}}{e^{x-y} + 1} \quad . \tag{7.42}$$

S jejich pomocí můžeme napsat pro bosony a fermiony v nerelativistickém případě

$$\begin{aligned} \frac{\Omega_b}{k_B T} &= -\frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} B_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad , \\ \frac{\Omega_f}{k_B T} &= -\frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} F_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \end{aligned} \tag{7.43}$$

a v extrémně relativistickém případě

$$\frac{\Omega_b}{k_B T} = -\frac{8\pi g V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(k_B T)^3}{c^3} B_4\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad , \quad \frac{\Omega_f}{k_B T} = -\frac{8\pi g V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(k_B T)^3}{c^3} F_4\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad . \tag{7.44}$$

Pro rozdělení podle energií máme pro bosony a fermiony

$$dN_E = \frac{\rho(E)\, dE}{\exp\left[\frac{E-\mu}{k_B T}\right] \mp 1} \quad , \tag{7.45}$$

takže pro nerelativistický a extrémně relativistický případ

$$dN_E = \frac{4\pi g V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(2m^3 E)^{1/2}\, dE}{\exp\left[\frac{E-\mu}{k_B T}\right] \pm 1} \quad , \quad dN_E = \frac{4\pi g V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{c^3} \frac{E^2\, dE}{\exp\left[\frac{E-\mu}{k_B T}\right] \pm 1} \quad . \tag{7.46}$$

Celkový počet částic v plynu dostaneme integrací (7.46). Pro nerelativistický případ máme

$$\begin{aligned} N_b &= \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} B_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad , \\ N_f &= \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} F_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \end{aligned} \tag{7.47}$$

a pro extrémně relativistický případ

$$N_b = \frac{8\pi g V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(k_B T)^3}{c^3} B_3\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad , \quad N_f = \frac{8\pi g V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(k_B T)^3}{c^3} F_3\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad . \tag{7.48}$$

Vnitřní energii počítáme jako

$$U = \int_0^\infty E\, d N_E \quad . \tag{7.49}$$

Pro bosony a fermiony v nerelativistickém případě dostáváme

$$\begin{aligned} \frac{U_b}{k_B T} &= \frac{3}{2} \frac{g V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} B_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad , \\ \frac{U_f}{k_B T} &= \frac{3}{2} \frac{g V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} F_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \end{aligned} \tag{7.50}$$

a v extrémně relativistickém případě

$$\frac{U_b}{k_B T} = \frac{24\pi g V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(k_B T)^3}{c^3} B_4\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad , \quad \frac{U_f}{k_B T} = \frac{24\pi g V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{(k_B T)^3}{c^3} F_4\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad . \tag{7.51}$$

Porovnáním vztahů pro termodynamický potenciál a vnitřní energii vidíme, že jak pro bosony, tak pro fermiony platí v nerelativistickém případě

$$pV = \frac{2}{3} U \tag{7.52}$$

a v relativistickém případě

$$pV = \frac{1}{3} U \quad . \tag{7.53}$$

7.6 Poissonova adiabata, stavová rovnice

Pro klasický ideální plyn s konstantním specifickým teplem lze odvodit tzv. Poissonovu adiabatu. Ukážeme, jak pro nerelativistický kvantový plyn odvodíme stejné vztahy bez předpokladu konstantního specifického tepla, pouze z vlastností termodynamického potenciálu. Ten je možno zapsat jako

$$\frac{\Omega}{V} = -P = T^{5/2} f_\Omega\left(\frac{\mu}{T}\right) \quad . \tag{7.54}$$

Je tedy Ω/V homogenní funkcí teploty a chemického potenciálu řádu $5/2$. Obdobně o entropii vztažené na jednotkový objem S/V a o hustotě částic N/V platí, že jsou to homogenní funkce teploty a chemického potenciálu řádu $3/2$, neboť

$$\begin{aligned} \frac{S}{V} &= -\frac{1}{V} \left.\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right|_{\mu,V} = -\frac{5}{2} T^{3/2} f_\Omega\left(\frac{\mu}{T}\right) + T^{3/2} \frac{\mu}{T} f_\Omega'\left(\frac{\mu}{T}\right) = T^{3/2} f_S\left(\frac{\mu}{T}\right) \quad , \\ \frac{N}{V} &= -\frac{1}{V} \left.\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right|_{T,V} = -T^{3/2} f_\Omega'\left(\frac{\mu}{T}\right) = T^{3/2} f_N\left(\frac{\mu}{T}\right) \quad . \end{aligned} \tag{7.55}$$

Podíl S/N je homogenní funkce teploty a chemického potenciálu řádu 0

$$\frac{S}{N} = f_{S/N}\left(\frac{\mu}{T}\right) \quad , \tag{7.56}$$

takže při adiabatickém procesu ($S = \text{konst}$, $N = \text{konst}$) musí být i podíl μ/T (a tedy i každá jeho funkce) konstantní. Takže ze (7.55) a (7.54) plyne pro adiabatický děj

$$V\,T^{3/2} = \text{konst} \quad , \quad P\,V^{5/3} = \text{konst} \quad . \tag{7.57}$$

Rovnice (7.43) po dosazení $\Omega = -PV$

$$\begin{aligned} P_b &= \frac{g}{(2\pi\hbar)^3}(2\pi m)^{3/2}(k_B T)^{5/2}\, B_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad , \\ & 4\pi \\ P_f &= \frac{g}{(2\pi\hbar)^3}(2\pi m)^{3/2}(k_B T)^{5/2}\, F_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \end{aligned} \tag{7.58}$$

a rovnice (7.47)

$$\begin{aligned} N_b &= \frac{g V}{(2\pi\hbar)^3}(2\pi m k_B T)^{3/2}\, B_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad , \\ N_f &= \frac{g V}{(2\pi\hbar)^3}(2\pi m k_B T)^{3/2}\, F_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \end{aligned} \tag{7.59}$$

dávají stavové rovnice bosonového a fermionového plynu v parametrickém tvaru (parametrem je chemický potenciál ε). Za předpokladu $\exp\left[\mu/(k_B T)\right] \ll 1$ můžeme potřebné funkce $B_n(y)$ a $F_n(y)$ analyticky aproximovat. Pro bosony dostáváme v prvním přiblížení

$$\begin{aligned} \frac{P_b}{k_B T} &= \frac{g}{\lambda_{dB}^3}\exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right]\left(1 + \frac{1}{2^{5/2}}\exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right]\right) \quad , \\ \frac{N_b}{V} &= \frac{g}{\lambda_{dB}^3}\exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right]\left(1 + \frac{1}{2^{3/2}}\exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right]\right) \quad , \end{aligned} \tag{7.60}$$

kde jsme označili de Broglieho vlnovou délku tepelného pohybu

$$\lambda_{dB} = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T}\right)^{1/2} \quad . \tag{7.61}$$

Pro fermiony máme podobně

$$\begin{aligned} \frac{P_f}{k_B T} &= \frac{g}{\lambda_{dB}^3}\exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right]\left(1 - \frac{1}{2^{5/2}}\exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right]\right) \quad , \\ \frac{N_f}{V} &= \frac{g}{\lambda_{dB}^3}\exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right]\left(1 - \frac{1}{2^{3/2}}\exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right]\right) \quad . \end{aligned} \tag{7.62}$$

Vyloučíme-li ze (7.60) resp. (7.62) parametr, tj. chemický potenciál, dostáváme stavové rovnice. Pro bosony

$$P_b V = N_b k_B T \left(1 - \frac{1}{2^{5/2} g} \frac{N_b \lambda_{dB}^3}{V} \right) \tag{7.63}$$

a pro fermiony

$$P_f V = N_f k_B T \left(1 + \frac{1}{2^{5/2} g} \frac{N_f \lambda_{dB}^3}{V} \right) \quad . \tag{7.64}$$

Kvantová oprava vede k tomu, že tlak u fermionů je o něco vyšší, u bosonů o něco nižší než u klasického ideálního plynu.

8. Užitečné integrály

8.1 Gama funkce

Gama funkce je definována integrálem

$$\Gamma(z) \equiv \int_0^\infty e^{-t} t^{z-1} dt \quad , \quad \Re(z) > 0 \quad . \tag{8.1}$$

Prostá integrace per partes dává vztah

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z) \quad . \tag{8.2}$$

Substituce $t \to t^2$ vede k integrálu

$$\Gamma(z) = 2\int_0^\infty e^{-t^2} t^{2z-1} dt \quad . \tag{8.3}$$

Dosazení $z=1$ do (8.1) a $z=1/2$ do (8.3) vede na známé integrály

$$\Gamma(1) = \int_0^\infty e^{-t} dt = 1 \quad , \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = 2\int_0^\infty e^{-t^2} dt = \sqrt{\pi} \quad . \tag{8.4}$$

Pomocí vztahu (8.2) můžeme získat hodnoty gama funkce pro další kladné celočíselné a poločíselné hodnoty n resp. $n+1/2$. Faktoriál je tedy vyjádřen pomocí gama funkce jako

$$n! = \Gamma(n+1) \quad . \tag{8.5}$$

Pro velké hodnoty n je $\ln n!$ vyjádřen Stirlingovým vzorcem. Máme

$$
\begin{aligned}
n! &= \int_0^\infty \exp\left[n\ln t - t\right]dt = \int_{-n}^\infty \exp\left[n\ln(n+x)-n-x\right]dx \approx \\
&\exp\left[n\ln n - n\right]\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{1}{2n}x^2\right]dx = \left(2n\pi\right)^{1/2}\exp\left[n\ln n - n\right] \quad .
\end{aligned} \tag{8.6}
$$

Po zlogaritmování dostáváme

$$
\ln(n!) \approx n\ln\frac{n}{e} + \frac{1}{2}\ln(2n\pi) \quad . \tag{8.7}
$$

Obvykle se v aproximaci zanedbává druhý člen na pravé straně (8.7). Jak dobrá je aproximace Stirlingovým vztahem ukazuje následující tabulka.

n	ln(*n*!)	(8.7)	*n* ln(*n*/*e*)
10	15,104	15,096	13,026
100	363,739	363,739	360,517
1000	5912,128	5912,128	5907,755

8.2 Fermi – Diracovo a Bose – Einsteinovo rozdělení pro degenerovaný plyn

Při výpočtech charakteristik degenerovaného plynu fermionů se vyskytují integrály typu

$$
I_f(m) = \int_0^\infty dx \frac{x^{m-1}}{e^x+1} \quad . \tag{8.8}
$$

Rozvojem zlomku v integrandu dostáváme

$$
\begin{aligned}
\int_0^\infty dx \frac{x^{m-1}}{e^x+1} &= \sum_{k=0}^\infty \int_0^\infty dx\, x^{m-1} e^{-x}(-1)^k e^{-kx} = \sum_{k=1}^\infty \int_0^\infty dx\, x^{m-1}(-1)^{k-1} e^{-kx} = \\
&\sum_{k=1}^\infty \frac{(-1)^{k-1}}{k^m}\int_0^\infty dx\, x^{m-1}e^{-x} = \left(1-2^{1-m}\right)\zeta(m)\Gamma(m) \quad .
\end{aligned} \tag{8.9}
$$

Při počítání jsme využili úpravy

$$
\sum_{k=1}^\infty \frac{(-1)^{k-1}}{k^m} = \sum_{l=1}^\infty \frac{1}{(2l-1)^m} - \sum_{l=1}^\infty \frac{1}{(2l)^m} = \sum_{k=1}^\infty \frac{1}{k^m} - 2\sum_{l=1}^\infty \frac{1}{(2l)^m} = \left(1-2^{1-m}\right)\sum_{k=1}^\infty \frac{1}{k^m} \quad . \tag{8.10}
$$

Podobně při výpočtech charakteristik degenerovaného plynu bosonů se vyskytují integrály typu

$$I_b(m)=\int_0^\infty dx\,\frac{x^{m-1}}{e^x-1} \quad . \tag{8.11}$$

Také zde rozvojem zlomku v integrandu dostáváme

$$\begin{aligned}\int_0^\infty dx\,\frac{x^{m-1}}{e^x-1}&=\sum_{k=0}^\infty\int_0^\infty dx\,x^{m-1}e^{-x}e^{-kx}=\sum_{k=1}^\infty\int_0^\infty dx\,x^{m-1}e^{-kx}=\\ &\sum_{k=1}^\infty\frac{1}{k^m}\int_0^\infty dx\,x^{m-1}e^{-x}=\zeta(m)\Gamma(m)\end{aligned} \tag{8.12}$$

Máme tedy

$$\begin{aligned}I_f(m)&=\int_0^\infty dx\,\frac{x^{m-1}}{e^x+1}=\left(1-2^{1-m}\right)\zeta(m)\Gamma(m) \quad ,\\ I_b(m)&=\int_0^\infty dx\,\frac{x^{m-1}}{e^x-1}=\zeta(m)\Gamma(m) \quad ,\end{aligned} \tag{8.13}$$

kde $\Gamma(m)$ je gama funkce a $\zeta(m)$ Riemannova funkce

$$\Gamma(m)=\int_0^\infty e^{-t}\,t^{m-1}dt \quad , \quad \zeta(m)=\sum_{k=1}^\infty\frac{1}{k^m} \quad . \tag{8.14}$$

Riemannova funkce vyžaduje $m>1$, integrál (8.8) pro $m=1$ je

$$I_f(1)=\int_0^\infty\frac{dx}{e^x+1}=\int_1^\infty\frac{dt}{t(t+1)}=\ln 2 \quad . \tag{8.15}$$

Integrál (8.11) pro $m=1$ diverguje.

8.3 Přechod Fermi – Diracova a Bose – Einsteinova rozdělení na Boltzmannovo

Předpokládáme, že (ε má velkou zápornou hodnotu), že $\exp\left[\mu/\left(k_B T\right)\right]\ll 1$. Potom můžeme upravit funkce zavedené v (7.42) na

$$\begin{aligned}B_n(x)&=\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty dt\,\frac{t^{n-1}}{e^{t-x}-1}=\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty dt\,t^{n-1}\frac{e^{x-t}}{1-e^{x-t}}=\\ &\sum_{k=1}^\infty\exp[k\,x]\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty dt\,t^{n-1}\exp[-k\,t]=\sum_{k=1}^\infty\frac{\exp[k\,x]}{k^n} \quad .\end{aligned} \tag{8.16}$$

a obdobně

$$F_n(x)=\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty dt\,\frac{t^{n-1}}{e^{t-x}+1}=\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty dt\,t^{n-1}\frac{e^{x-t}}{1+e^{x-t}}=$$
$$\sum_{k=1}^{\infty}(-1)^{k-1}\exp[k\,x]\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty dt\,t^{n-1}\exp[-k\,t]=\sum_{k=1}^{\infty}\frac{(-1)^{k-1}\exp[k\,x]}{k^n} \quad . \tag{8.17}$$

První člen řady odpovídá Boltzmannovu rozdělení, oprava v druhém členu má různá znaménka pro bosony a fermiony. Snadno ověříme, že

$$\frac{d\,B_{n+1}(x)}{d\,x}=\frac{1}{\Gamma(n+1)}\int_0^\infty t^n\frac{d}{d\,x}\left(\frac{1}{e^{t-x}-1}\right)dt=-\frac{1}{n\,\Gamma(n)}\int_0^\infty t^n\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{e^{t-x}-1}\right)dt=$$
$$-\frac{1}{n\,\Gamma(n)}\frac{t^n}{e^{t-x}-1}\Bigg|_{t=0}^{t=\infty}+\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty dt\,\frac{t^{n-1}}{e^{t-x}-1}=B_n(x) \quad , \tag{8.18}$$

obdobně pro fermionový integrál. Máme tak vztahy

$$\frac{d\,B_{n+1}(x)}{d\,x}=B_n(x) \quad , \quad \frac{d\,F_{n+1}(x)}{d\,x}=F_n(x) \quad . \tag{8.19}$$

8.4 Eulerova – Maclaurinova sumační formule

Eulerova – Maclaurinova sumační formule v obecném tvaru je

$$\frac{1}{2}f(0)+\frac{1}{2}f(N)+\sum_{n=1}^{N-1}f(n)=\int_0^N f(x)\,d\,x+\sum_{i=1}^{k}\frac{B_{2i}}{(2i)!}\left(f^{(2i-1)}(N)-f^{(2i-1)}(0)\right)+R_k \,. \tag{8.20}$$

V tomto vztahu R_k je zbytek

$$R_k=\int_0^N B_{2k+1}(x)\,f^{(2k+1)}(x)\,d\,x \tag{8.21}$$

a B_k jsou Bernoulliova čísla a $B_k(x)$ jsou periodické Bernoulliovy funkce s periodou jedna. Na intervalu $[0,1]$ můžeme Bernoulliovy funkce zapsat jako polynomy v symbolickém tvaru

$$B_k(x)=\frac{1}{k!}(x+B)^k \quad , \quad B^i \stackrel{\text{def}}{=} B_i \tag{8.22}$$

a Bernoulliova čísla jsou koeficienty Taylorova rozvoje

$$\frac{x}{e^x-1}=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{B_n}{n!}x^n \quad \Rightarrow \quad B_n=\frac{d^n}{d\,x^n}\left(\frac{x}{e^x-1}\right)\Bigg|_{x=0} \quad . \tag{8.23}$$

Máme $B_0=1$, $B_1=-1/2$, $B_2=1/6$, $B_4=-1/30\ldots$ Pro liché indexy je $B_{2n+1}=0$ pro $n\geq 1$. Podstatnou vlastností Bernoulliových funkcí je

$$B_k(x)=\frac{d\,B_{k+1}(x)}{d\,x}\equiv B'_{k+1}(x) \tag{8.24}$$

a Bernoulliových polynomů

$$B_{2k}(0)=B_{2k}(1)=\frac{B_{2k}}{(2k)!}\quad,\quad B_{2k+1}(0)=B_{2k+1}(1)=0\quad,\quad k=0,1,2,\ldots$$
$$B_1(0)=-\frac{1}{2}\quad,\quad B_1(1)=\frac{1}{2}\quad. \tag{8.25}$$

Počítejme na intervalu $[0,1]$ (v dalších intervalech se postupuje stejně)

$$\int_0^1 f(x)\,dx=\int_0^1 f(x)B_0(x)\,dx=$$
$$\int_0^1 f(x)B_1^{/}(x)\,dx=f(x)B_1(x)\Big|_0^1-\int_0^1 f^{/}(x)B_1(x)\,dx=$$
$$\left[f(0)+f(1)\right]-\int_0^1 f^{/}(x)B_2^{/}(x)\,dx\quad,$$
$$\int_0^1 f^{/}(x)B_2^{/}(x)\,dx=f^{/}(x)B_2(x)\Big|_0^1-\int_0^1 f^{//}(x)B_2(x)\,dx= \tag{8.26}$$
$$\frac{1}{12}\left[f^{/}(1)-f^{/}(0)\right]-\int_0^1 f^{//}(x)B_3^{/}(x)\,dx\quad,$$
$$\ldots\ldots\quad.$$

Pro nekonečnou řadu a první aproximaci dostáváme za samozřejmého předpokladu $f(x\to\infty)\to 0$ dostatečně rychle přibližný vztah

$$\frac{1}{2}f(0)+\sum_{n=1}^{\infty}f(n)\doteq\int_0^{\infty}f(x)\,dx-\frac{1}{12}f^{/}(0)\quad. \tag{8.27}$$

9. Ideální (nerelativistický) Boseho – Einsteinův plyn

9.1 Termodynamický potenciál, hustota a vnitřní energie

Odvodili jsme následující vztahy, jejichž zápis se velmi zjednoduší zavedením vlnové délky de Broglieho vlny tepelného pohybu

$$\lambda_T=\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T}\right)^{1/2}\quad. \tag{9.1}$$

Máme tak

$$
\begin{aligned}
\frac{\Omega}{k_B T} &= -\frac{g V}{\lambda_T^3} B_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad , \\
\rho = \frac{N}{V} &= \frac{g}{\lambda_T^3} B_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad , \\
U &= \frac{3}{2}\frac{g V}{\lambda_T^3} k_B T \, B_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad .
\end{aligned}
\tag{9.2}
$$

Pro $x<0$ můžeme funkci $B_n(x)$ napsat jako řadu

$$
B_n(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\exp[k x]}{k^n} \quad . \tag{9.3}
$$

Chemický potenciál můžeme v principu získat z výrazu

$$
B_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) = \frac{1}{g}\lambda_T^3 \rho \quad . \tag{9.4}
$$

Energie na jednu částici je

$$
u = \frac{U}{N} = \frac{3}{2} k_B T \frac{B_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)}{B_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)} \quad . \tag{9.5}
$$

Je-li výraz na pravé straně rovnice (9.4) mnohem menší než jedna, je možné vzít pouze první člen řady (9.3), takže

$$
B_n\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \approx \exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right] \tag{9.6}
$$

a tedy

$$
\frac{\mu}{k_B T} \approx \ln\left(\frac{\lambda_T^3 \rho}{g}\right) \quad . \tag{9.7}
$$

Energie na jednu částici má pak klasickou hodnotu

$$
u \approx \frac{3}{2} k_B T \quad . \tag{9.8}
$$

Vezměme za příklad ideální klasický plyn za standardních podmínek – pro určitost N_2. Do vztahu (9.7) dosadíme

$$
\begin{aligned}
&g = 1 \quad , \quad \rho^{2/3} = \left(\frac{N_A}{V_m}\right)^{2/3} = \left(\frac{6{,}02.10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}}{2{,}24.10^{-2}\,\mathrm{m}^3\,\mathrm{mol}^{-1}}\right)^{2/3} = 8{,}97.10^{16}\,\mathrm{m}^{-2} \quad , \\
&k_B T \doteq \left(1{,}38.10^{-23}\,\mathrm{J\,K}^{-1}\right)\left(273{,}16\,\mathrm{K}\right) = 3{,}77.10^{-21}\,\mathrm{J} \quad , \quad m = 4{,}68.10^{-26}\,\mathrm{kg}
\end{aligned}
\tag{9.9}
$$

a $\hbar = 1,05.10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$ a dostáváme tak

$$\lambda_T = 19,81\,\mathrm{pm} \quad , \quad \frac{\mu}{k_B T} = -15,38 \quad \Rightarrow \quad \mu = -\,0,36\,\mathrm{eV} \quad . \tag{9.10}$$

Opaļný extrém vidíme pŚi parametrech pokusu s parami sodíku, kdy bylo

$$g = 1 \quad , \quad \rho = 2,5.10^{18}\,\mathrm{m}^{-3} \quad , \quad T = 10^{-7}\,\mathrm{K} \quad , \quad m = 3{,}82.10^{-26}\,\mathrm{kg} \quad . \tag{9.11}$$

V tomto pŚípadŊ je $\lambda_T = 1{,}14\,\varepsilon\mathrm{m}$ a pravá strana rovnice (9.4) je pak pŚibliģnŊ 3,77, zatímco levá strana mŢģe dosáhnout maximální hodnoty pro chemický potenciál rovný nule, tedy

$$B_{\frac{3}{2}}\left(0\right) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 1 + \frac{1}{2^{3/2}} + \frac{1}{3^{3/2}} + \cdots \doteq 2,612375349 \quad . \tag{9.12}$$

Kde vznikla pŚi odvozování výrazŢ chyba? ZjevnŊ existuje kritická hodnota teploty, kdy pŚi dané hustotŊ poļtu ļástic chemický potenciál dosáhne své maximální, tj. nulové hodnoty. Tuto kritickou teplotu získáme pro danou hustotu ļástic dosazením $\mu = 0$ do rovnice (9.4)

$$T_c = \frac{2\pi}{\left[\zeta\left(3/2\right)\right]^{2/3}} \frac{\hbar^2}{k_B\, m}\left(\frac{N}{g V}\right)^{2/3} \doteq 3,3125 \frac{\hbar^2}{k_B\, m}\left(\frac{N}{g V}\right)^{2/3} \tag{9.13}$$

neboli

$$N\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right)\frac{g V}{\lambda_T^3} \quad . \tag{9.14}$$

Naopak pŚi dané teplotŊ existuje kritická hustota

$$\rho_c = \frac{g\,\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}{\lambda_T^3} \quad . \tag{9.15}$$

9.2 Boseho ï Einsteinova kondensace

Pro teploty niģģí neģ kritická, tj. pro $T < T_c$ nemŢģe být pŚi nulovém chemickém potenciálu v intervalu energií $0 < \varepsilon < \infty$ vģech N ļástic soustavy, ale jen

$$N\left(\varepsilon > 0\right) = \frac{g V}{\left(2\pi\hbar\right)^3}\left(2\pi\, m\, k_B\, T\right)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} N \quad . \tag{9.16}$$

Zbývající ļástice musí být nahromadŊny ï kondensovány ï na hladinŊ $\varepsilon = 0$

$$N\left(\varepsilon = 0\right) = N - N\left(\varepsilon > 0\right) = N\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\right] \quad . \tag{9.17}$$

Chyba byla ve vztahu (7.27)

$$\sum_a f(\varepsilon_a)\frac{(a+1)-a}{\varepsilon_{a+1}-\varepsilon_a}(\varepsilon_{a+1}-\varepsilon_a)=\sum_a f(\varepsilon_a)\rho(\varepsilon_a)\Delta\varepsilon_a \quad \rightarrow$$
$$\int f(\varepsilon)\rho(\varepsilon)\,d\varepsilon \quad , \tag{9.18}$$

kde jsme pŠedpokládali, ģe pro velmi husté spektrum energií je moģno pŠejít od sumace k integraci. To implicitnĐ pŠedpokládá, ģe se vzrŢstajícím poļtem energiových hladin úmĐrnĐ tomu klesá jejich obsazení. V pŠípadĐ Boseho ï Einsteinovy kondensace se to vġak netýká základního stavu (jehoģ energiovou hladinu jsme zvolili jako nulovou). VraŠme se tedy k diskrétnímu zápisu vztahu (7.20)

$$N=\sum_{a=1}^{\infty} n_a \quad , \quad n_a=\frac{1}{\exp\left[\dfrac{\varepsilon_a-\mu}{k_B T}\right]-1} \quad . \tag{9.19}$$

Tady vyjmeme ze sumy základní stav s $\varepsilon_1=0$, takģe

$$N=N(\varepsilon{=}0)+N(\varepsilon{>}0) \quad , \quad \frac{1}{\exp\left[-\dfrac{\mu}{k_B T}\right]-1}\rightarrow N(\varepsilon{=}0) \quad ,$$
$$N(\varepsilon{>}0)=\sum_{a=2}^{\infty} n_a \quad \rightarrow \quad N(\varepsilon{>}0)=\frac{gV}{\lambda_T^3}B_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad . \tag{9.20}$$

Zapiģme teŊ pohromadĐ vztahy pro teploty $T<T_c$ a $T>T_c$. Výraz pro tlak (tedy stavová rovnice) vychází ze vztahu $\Omega=-PV$, výraz pro entropii a specifické teplo ze vztahŢ

$$S=-\left.\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right|_{\mu,V} \quad , \quad C_V=T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{N,V} \tag{9.21}$$

a výraz pro volnou energii z $F=U-TS=\Omega+\mu N$. Bereme v úvahu, ģe

$$\frac{dB_{n+1}(x)}{dx}=B_n(x) \tag{9.22}$$

a

$$\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_N=\frac{\partial(S,N)}{\partial(T,N)}=\frac{\dfrac{\partial(S,N)}{\partial(T,\mu)}}{\dfrac{\partial(T,N)}{\partial(T,\mu)}}=\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_\mu-\frac{\left(\left.\dfrac{\partial N}{\partial T}\right|_\mu\right)^2}{\left.\dfrac{\partial N}{\partial \mu}\right|_T} \quad . \tag{9.23}$$

Máme pak pro potenciály výrazy

$$
\begin{array}{lcc}
 & T \ge T_c & T < T_c \\
\mu & N = g\dfrac{V}{\lambda_T^3} B_{\frac{3}{2}}\left(\dfrac{\mu}{k_B T}\right) & \mu = 0 \\
\Omega & -g\dfrac{k_B T V}{\lambda_T^3} B_{\frac{5}{2}}\left(\dfrac{\mu}{k_B T}\right) & -g\dfrac{k_B T V}{\lambda_T^3}\zeta\left(\dfrac{5}{2}\right) \\
U & \dfrac{3}{2} g\, k_B T \dfrac{V}{\lambda_T^3} B_{\frac{5}{2}}\left(\dfrac{\mu}{k_B T}\right) & \dfrac{3}{2} g\, k_B T \dfrac{V}{\lambda_T^3}\zeta\left(\dfrac{5}{2}\right) \\
S & \dfrac{5}{2} g\, k_B \dfrac{V}{\lambda_T^3} B_{\frac{5}{2}}\left(\dfrac{\mu}{k_B T}\right) - g\dfrac{V}{\lambda_T^3}\dfrac{\mu}{T} B_{\frac{3}{2}}\left(\dfrac{\mu}{k_B T}\right) & \dfrac{5}{2} g\, k_B \dfrac{V}{\lambda_T^3}\zeta\left(\dfrac{5}{2}\right) \\
F & -g\dfrac{k_B T V}{\lambda_T^3} B_{\frac{5}{2}}\left(\dfrac{\mu}{k_B T}\right) + g\,\mu\dfrac{V}{\lambda_T^3} B_{\frac{3}{2}}\left(\dfrac{\mu}{k_B T}\right) & -g\dfrac{k_B T V}{\lambda_T^3}\zeta\left(\dfrac{5}{2}\right)
\end{array} \quad . \tag{9.24}
$$

a pro specifické teplo

$$
C_V = \begin{cases} \dfrac{15}{4} g\, k_B \dfrac{V}{\lambda_T^3} B_{\frac{5}{2}}\left(\dfrac{\mu}{k_B T}\right) - \dfrac{9}{4} g\, k_B N \dfrac{B_{\frac{3}{2}}\left(\dfrac{\mu}{k_B T}\right)}{B_{\frac{1}{2}}\left(\dfrac{\mu}{k_B T}\right)} & T \ge T_c \\ \dfrac{15}{4} g\, k_B \dfrac{V}{\lambda_T^3}\zeta\left(\dfrac{5}{2}\right) & T < T_c \end{cases} \tag{9.25}
$$

Vġechny potenciály, jakoġ i specifické teplo jsou spojité pŚi $T = T_c$. Výrazy pro $T < T_c$ snadno pŚepíġeme pomocí vztahu (9.14) na tvar explicitnĕ zvýrazŔující charakter teplotní závislosti. Pro $T \ge T$ se spokojíme s aproximací pro $|\mu| \to 0$, aproximaci pro velké hodnoty $|\mu|$ jsme jiġ vidĕli ve vztazích (9.6) a (9.7). Porovnáním vztahŗ (9.4) a (9.14) máme

$$
B_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right)\left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2} \quad . \tag{9.26}
$$

S oznaļením $x = |\mu| / (k_B T)$ získáme chemický potenciál výpoļtem limity $x \to 0$ výrazu

$$
\begin{gathered}
\lim_{x\to 0} \frac{B_{\frac{3}{2}}(-x) - \zeta\left(\frac{3}{2}\right)}{x^{1/2}} = \lim_{x\to 0}\left\{ \frac{1}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) x^{1/2}} \int_0^\infty t^{1/2}\left[\frac{1}{e^{t+x}-1} - \frac{1}{e^t - 1}\right] dt \right\} = \\
\lim_{x\to 0}\left\{ \frac{2x}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty t^{1/2}\left[\frac{1}{e^{x(t+1)}-1} - \frac{1}{e^{xt}-1}\right] dt \right\} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty t^{1/2}\left[\frac{1}{t+1} - \frac{1}{t}\right] dt = -2\pi^{1/2} \quad .
\end{gathered} \tag{9.27}
$$

Dosazením (9.27) do (9.26) pak

$$\frac{\mu}{k_B T} = -\frac{\left[\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\right]^2}{4\pi}\left[1-\left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2}\right]^2 \quad . \tag{9.28}$$

Přepíšeme teď tabulku (9.24) na

$$\begin{aligned}
\Omega &= N k_B T\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\left\{-\alpha+\beta\Theta\left(T-T_c\right)\left[1-\left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2}\right]^2\right\} \quad ,\\
U &= N k_B T\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\left\{\frac{3}{2}\alpha-\frac{3}{2}\beta\Theta\left(T-T_c\right)\left[1-\left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2}\right]^2\right\} \quad ,\\
S &= N k_B\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\left\{\frac{5}{2}\alpha-\frac{3}{2}\beta\Theta\left(T-T_c\right)\left[1-\left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2}\right]^2\right\} \quad ,\\
F &= -\alpha N k_B\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \quad , \quad \alpha=\frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \quad , \quad \beta=\frac{\left[\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\right]^2}{4\pi} \quad ,
\end{aligned} \tag{9.29}$$

kde $\Theta\left(T-T_c\right)$ je Heavisideova funkce

$$\Theta\left(T-T_c\right)=\begin{cases}1 & T>T_c\\ \frac{1}{2} & T=T_c\\ 0 & T<T_c\end{cases} \quad . \tag{9.30}$$

Konstanty α a β jsou přibližně rovny jedné polovině ($\alpha \doteq 0{,}514$, $\beta \doteq 0{,}543$). Specifické teplo počítáme opět jako

$$C_V = T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_{N,T_c} \tag{9.31}$$

a dostáváme

$$C_V = N k_B\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\left\{\frac{15}{4}\alpha-\frac{9}{4}\beta\Theta\left(T-T_c\right)\left[1-\left(\frac{T_c}{T}\right)^{3}\right]\right\} \quad . \tag{9.32}$$

Pro teplotní závislost specifického tepla dostáváme pak

$$\left.\frac{\partial C_V}{\partial T}\right|_{N,T_c} = \frac{N k_B}{T}\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}\left\{\frac{45}{8}\alpha-\frac{27}{8}\beta\Theta\left(T-T_c\right)\left[1+\left(\frac{T_c}{T}\right)^{3}\right]\right\} \quad . \tag{9.33}$$

Tato veličina už má nespojitost v $T=T_c$

$$\left.\frac{\partial C_V}{\partial T}\right|_{N,T_c}\left(T\to T_c+0\right)-\left.\frac{\partial C_V}{\partial T}\right|_{N,T_c}\left(T\to T_c-0\right)\doteq -3{,}67\frac{N\,k_B}{T_c} \quad . \tag{9.34}$$

9.3 Fázový přechod pára – kondensát

Začneme se vztahem pro chemický potenciál vyjádřený jako funkce teploty a tlaku

$$d\mu=-s\,dT+v\,dP \quad , \quad s=\frac{S}{N} \quad , \quad v=\frac{V}{N} \quad , \tag{9.35}$$

odkud pro specifickou entropii a specifický objem plyne

$$s=-\left.\frac{\partial\mu}{\partial T}\right|_P \quad , \quad v=\left.\frac{\partial\mu}{\partial P}\right|_T \quad . \tag{9.36}$$

Při rovnováze dvou fází musí se rovnat jejich chemické potenciály, tedy

$$\mu_1\left(P,T\right)=\mu_2\left(P,T\right) \quad . \tag{9.37}$$

Tato rovnice určuje tlak jako funkci teploty, takže při derivaci (9.37) podle teploty máme

$$\frac{d\mu_1\left(T,P\right)}{dT}=\frac{d\mu_2\left(T,P\right)}{dT} \quad \Rightarrow \quad \left.\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right|_P+\left.\frac{\partial\mu_1}{\partial P}\right|_T\frac{dP}{dT}=\left.\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right|_P+\left.\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\right|_T\frac{dP}{dT} \quad . \tag{9.38}$$

S využitím (9.35) pak dostáváme Clapeyronovu – Clausiovu rovnici

$$\frac{dP}{dT}=\frac{q}{T\left(v_2-v_1\right)} \quad , \quad q=T\left(s_2-s_1\right) \quad . \tag{9.39}$$

V rovnici (9.39) q je latentní teplo přechodu z fáze 1 do fáze 2. I za obvyklých podmínek bývá specifický objem páry podstatně větší než kapaliny, v našem případě je rozdíl extrémní. Při teplotě $T<T_c$ je počet částic v plynné fázi dán vztahem (9.16), tj. $N_2=N\left(T/T_c\right)^{3/2}$. Ze vztahů (9.29) je vidět, že pouze částice v plynné fázi mají nenulové specifické hodnoty

$$v_2=\frac{V}{N_2}=\frac{V}{N\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}}=\frac{1}{\rho_c} \quad , \quad s_2=\frac{S}{N_2}=\frac{S}{N\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}}=\frac{5}{2}\alpha\,k_B \quad , \tag{9.40}$$

takže pravá strana rovnice (9.39) je $\left(5/2\right)\alpha\,k_B\,\rho_c$. Opět podle (9.29) (připomeňme $P=-\Omega/V$) máme

$$P=\alpha\,k_B\,T\,\rho_c=\alpha\,k_B\,T\frac{g\,\zeta\left(\frac{3}{2}\right)}{\lambda_{dB}^3} \quad \Rightarrow \quad \frac{dP}{dT}=\frac{5}{2}\alpha\,k_B\,\rho_c \quad , \tag{9.41}$$

což je levá strana (9.39). Je tedy Clapeyronova – Clausiova rovnice opravdu splněna.

10. Elektronový plyn

10.1 Úplně degenerovaný elektronový plyn

Spin elektronů je $s = 1/2$ a pokud neuvažujeme rozštěpení energiových hladin způsobené rozdílnou orientací spinu, klademe $g = 2s + 1 = 2$. Nejprve si všimneme vlastností úplně degenerovaného (nerelativistického) elektronového plynu. Rozumíme tím stav s nejmenší možnou energií, tedy stav, kdy jsou postupně od nejnižší zaplňovány energiové hladiny dvojicemi elektronů s opačně orientovanými spiny až do vyčerpání všech částic. Počet kvantových stavů elektronů, které se pohybují v objemu V, v intervalu velikosti hybností $(p, p + dp)$ je

$$n(p)\,dp = 2\frac{4\pi p^2\, dp\, V}{(2\pi\hbar)^3} = V\frac{p^2\, dp}{\pi^2\hbar^3} \quad . \tag{10.1}$$

Zaplněny jsou všechny hladiny až po hodnotu p_F, danou vztahem

$$N = \int_0^{p_F} n(p)\,dp = \frac{V}{\pi^2\hbar^3}\int_0^{p_F} p^2\, dp = \frac{V p_F^3}{3\pi^2\hbar^3} \quad , \tag{10.2}$$

odkud máme pro Fermiho hybnost p_F a Fermiho energii ε_F

$$p_F = \frac{2\pi}{\lambda_F} = \left(3\pi^2\right)^{1/3}\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}\hbar \quad , \quad \varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \left(3\pi^2\right)^{2/3}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \quad . \tag{10.3}$$

Fermiho energie hraje v tomto případě roli chemického potenciálu. Vezmeme-li Fermiho – Diracovo rozdělení v limitě $T \to 0\,K$ s chemickým potenciálem $\mu > 0$, dostáváme

$$\lim_{T\to 0K}\frac{1}{\exp\left[\dfrac{\varepsilon-\mu}{k_B T}\right]+1} = \begin{cases} 1 & \varepsilon < \mu \\ \dfrac{1}{2} & \varepsilon = \mu = \Theta(\mu-\varepsilon) \\ 0 & \varepsilon > \mu \end{cases} \quad , \tag{10.4}$$

tedy právě uvažované plné obsazení hladin do hodnoty μ. Je proto při nulové teplotě

$$\mu(T)\big|_{T=0\,\mathrm{K}} = \varepsilon_F \quad . \tag{10.5}$$

Celkovou energii soustavy získáme jako

$$U = \int_0^{p_F}\frac{p^2}{2m}n(p)\,dp = \frac{V}{2m\pi^2\hbar^3}\int_0^{p_F} p^4\, dp = \frac{V p_F^5}{10m\pi^2\hbar^3} \tag{10.6}$$

a po dosazení z (10.3)

$$U=\frac{3\left(3\pi^2\right)^{2/3}}{10}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}N=\frac{3}{5}N\,\varepsilon_F \quad . \tag{10.7}$$

Stavovou rovnici dostaneme z obecného vztahu

$$PV=\frac{2}{3}U \quad \Rightarrow \quad P=\frac{\left(3\pi^2\right)^{2/3}}{5}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}=\frac{2}{5}\frac{N}{V}\varepsilon_F \quad . \tag{10.8}$$

	Atomová koncentrace ρ_a [10^{28} m^{-3}]	Valence z	Elektronová hustota $N/V=\rho=z.\,\rho_a$ [10^{28} m^{-3}]	Fermiho energie ε_F [eV]
Cu	8,45	1	8,45	7,00
Ag	5,85	1	5,85	5,48
Be	12,1	2	24,2	14,14
Al	6,02	3	18,06	11,63

10.2 Stavová rovnice nerelativistického plynu

Obdobně jako u bosonů přepíšeme základní vztahy zavedením vlnové délky de Broglieho vlny tepelného pohybu

$$\begin{aligned}
\frac{\Omega}{k_B T}&=-\frac{gV}{\lambda_T^3}F_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad ,\\
\rho=\frac{N}{V}&=\frac{g}{\lambda_T^3}F_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad ,\\
U&=\frac{3}{2}\frac{gV}{\lambda_T^3}k_B T\,F_{\frac{5}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad .
\end{aligned} \tag{10.9}$$

Chemický potenciál je dán implicitně druhou rovnicí z (10.9) a stavová rovnice pak dosazením tohoto potenciálu do první z rovnic. Všimněme si chování funkcí

$$F_{\frac{3}{2}}(x)=\frac{2}{\pi^{1/2}}\int_0^\infty\frac{t^{1/2}\,dt}{e^{t-x}+1} \quad , \quad F_{\frac{5}{2}}(x)=\frac{4}{3\pi^{1/2}}\int_0^\infty\frac{t^{3/2}\,dt}{e^{t-x}+1} \quad . \tag{10.10}$$

Ze vztahu (8.9) máme přibližné vyjádření pro velké záporné hodnoty argumentu

$$F_n(x)\doteq\exp[x]-\frac{1}{2^n}\exp[2x] \quad . \tag{10.11}$$

Pro $x=0$ máme podle (8.9)

$$F_n(0)=\left(1-\frac{1}{2^{n-1}}\right)\zeta(n) \quad . \tag{10.12}$$

Nejpracnější je nalezení přibližného vyjádření pro velké kladné hodnoty *x*. Nejprve provedeme substituci $t \to t + x$ a pak integraci per partes

$$F_n(x) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_{-x}^{\infty} \frac{(t+x)^{n-1}}{e^t + 1} dt = \frac{1}{\Gamma(n+1)} \int_{-x}^{\infty} \frac{e^t}{(e^t+1)^2} (t+x)^n \, dt \quad . \tag{10.13}$$

První součinitel v integrandu je sudá funkce, která má maximum v $t = 0$ a pro velké hodnoty $|t|$ exponenciálně klesá. Můžeme tedy jednak rozšířit integrační obor na interval $(-\infty, \infty)$ s chybou $O(e^{-x})$ a také v druhém součiniteli vzít jen první členy se sudou mocninou proměnné Taylorova rozvoje kolem $t = 0$

$$F_n(x) \doteq \frac{x^n}{\Gamma(n+1)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^t}{(e^t+1)^2} dt + \frac{1}{2} \frac{x^{n-2}}{\Gamma(n-1)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{t^2 e^t}{(e^t+1)^2} dt \quad , \tag{10.14}$$

tedy

$$F_n(x) = \frac{x^n}{\Gamma(n+1)} + \frac{\pi^2}{6} \frac{x^{n-2}}{\Gamma(n-1)} \quad . \tag{10.15}$$

10.2.1 Nízká hustota, vysoká teplota

V tomto případě použijeme rozvoje (10.11). Pro chemický potenciál dostáváme výraz

$$\mu = k_B T \left\{ \ln \frac{N \lambda_T^3}{g V} + \frac{1}{2^{3/2}} \frac{N \lambda_T^3}{g V} \right\} \tag{10.16}$$

a pro energii

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \left\{ 1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N \lambda_T^3}{g V} \right\} \quad . \tag{10.17}$$

Stavovou rovnici dostaneme z obecného vztahu $PV = 2U/3$, tedy

$$PV = N k_B T \left\{ 1 + B(T) \frac{N}{V} \right\} \quad , \quad B(T) = \frac{\lambda_T^3}{2^{5/2} g} \quad , \tag{10.18}$$

$B(T)$ je druhý viriálový koeficient, v našem případě daný nikoliv opravou na vzájemnou interakci částic, ale opravou na kvantové jevy.

10.2.2 Vysoká hustota, nízká teplota

Použijeme rozvoj (10.15), tedy

$$F_{\frac{3}{2}}(x) = \frac{4 x^{3/2}}{3 \pi^{1/2}} \left(1 + \frac{\pi^2}{8 x^2} \right) \quad , \quad F_{\frac{5}{2}}(x) = \frac{8 x^{5/2}}{15 \pi^{1/2}} \left(1 + \frac{5 \pi^2}{8 x^2} \right) \quad . \tag{10.19}$$

Chemický potenciál určujeme tedy ze vztahu

$$N=\frac{4}{3\pi^{1/2}}\frac{gV}{\lambda_T^3}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)^{3/2}\left\{1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2\right\} \quad . \tag{10.20}$$

Přepíšeme vztah (10.20) pomocí Fermiho energie a Fermiho teploty $\varepsilon_F = k_B T_F$ na (pamatujme na $g=2$)

$$\varepsilon_F=\mu\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2\right]^{2/3} \quad \Rightarrow \quad \mu \doteq k_B T_F\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right] \quad . \tag{10.21}$$

Pro energii pak máme

$$U=\frac{3}{5}N k_B T_F\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right] \quad . \tag{10.22}$$

Stejnou opravu máme i ve stavové rovnici

$$PV=\frac{2}{5}N k_B T_F\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2\right] \quad . \tag{10.23}$$

Z obecného vztahu

$$S=\frac{1}{T}\left[U-\Omega-\mu N\right]=\frac{1}{T}\left[\frac{5}{3}U-\mu N\right] \tag{10.24}$$

dostaneme dosazením z (10.21) a (10.22) pro entropii

$$S=\frac{\pi^2}{2}k_B N\frac{T}{T_F} \quad . \tag{10.25}$$

Je tedy splněna třetí věta termodynamiky – entropie jde k nule pro teplotu jdoucí k absolutní nule.

Výsledky získané v odstavci 10.1 pro $T=0\,\mathrm{K}$ budou tedy s dobrým přiblížením platit i při konečných teplotách, podmínkou pro platnost aproximace je

$$T \ll T_F \sim \frac{\hbar^2}{k_B m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \tag{10.26}$$

nebo také

$$\lambda_T \gg \lambda_F = 2\left(\frac{\pi}{3}\frac{V}{N}\right)^{1/3} \quad . \tag{10.27}$$

Pozoruhodnou vlastností degenerovaného elektronového plynu je, že se vzrůstající hustotou se více blíží ideálnímu plynu.

10.3 RichardsonŢv zákon

Porovnáme výsledky, které pro hustotu termoemisního proudu z kovového vzorku dostaneme pŚi uģití Maxwellova a Fermiho ï Diracova rozdĿlení. K experimentálnímu potvrzení závislosti získané z Fermiho ï Diracova rozdĿlení dospĿl Richardson (Nobelova cena 1928). Emitující element povrchu vzorku dS leģí v rovinĿ x ï y, elektrony jsou emitovány tehdy, jestliģe pro sloģku hybnosti kolmou k povrchu platí $p_z > \left(2mW\right)^{1/2}$. Podle Maxwellova rozdĿlení máme (u hybností vyuģíváme válcových souŚadnic)

$$dN = \frac{N}{V\left(2\pi m k_B T\right)^{3/2}} \exp\left[-\frac{p_\rho^2 + p_z^2}{2 m k_B T}\right] 2\pi\, p_\rho\, d p_\rho\, d p_z\, dS\, dz \quad , \tag{10.28}$$

odkud pro rozdĿlení proudové hustoty dostaneme

$$dJ = e\frac{dN}{dS\,dt} = \frac{2\pi N e}{V m\left(2\pi m k_B T\right)^{3/2}}\, p_\rho\, p_z \exp\left[-\frac{p_\rho^2 + p_z^2}{2 m k_B T}\right] d p_\rho\, d p_z \quad . \tag{10.29}$$

Po integraci dostáváme pro proudovou hustotu výraz

$$J = e\frac{N}{V}\left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{W}{k_B T}\right] \quad . \tag{10.30}$$

Podle Fermiho ï Diracova rozdĿlení máme

$$dJ = \frac{e}{m}\frac{2}{\left(2\pi\hbar\right)^3} \frac{2\pi\, p_\rho\, d p_\rho\, p_z\, d p_z}{\exp\left[\frac{p_\rho^2 + p_z^2}{2 m k_B T} - \frac{\varepsilon_F}{k_B T}\right] + 1} \quad , \tag{10.31}$$

kde jsme aproximovali chemický potenciál Fermiho energií. Po substituci

$$p_\rho = \left(2 m k_B T\right)^{1/2} s^{1/2} \quad , \quad p_z = \left(2 m k_B T\right)^{1/2} \left(s + \frac{W}{k_B T}\right)^{1/2} \tag{10.32}$$

dostáváme pro proudovou hustotu výraz

$$J = \frac{\pi e}{m\left(2\pi\hbar\right)^3}\left(2 m k_B T\right)^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{ds\,dt}{\exp\left[\frac{W - \varepsilon_F}{k_B T} + s + t\right] + 1} \quad . \tag{10.33}$$

Pro $\left(W - \varepsilon_F\right)/\left(k_B T\right) \gg 1$ dostáváme s dobrým pŚiblíģením

$$J = \frac{\pi e}{m\left(2\pi\hbar\right)^3}\left(2 m k_B T\right)^2 \exp\left[-\frac{W - \varepsilon_F}{k_B T}\right] \quad . \tag{10.34}$$

Analýza rozdílu vztahů (10.30) a (10.34) ukazuje, že není možné klasickou (Drudeho) elektronovou teorii kovů opravit zavedením efektivního počtu volných elektronů.

10.4 Magnetické vlastnosti elektronového plynu

10.4.1 Elektron v homogenním magnetickém poli

Uvažujme o homogenním magnetickém poli, osu z volíme podél siločar pole $\vec{B} = B\vec{e}_z$, $B > 0$ a za vektorový potenciál vezmeme $\vec{A} = -B\, y\, \vec{e}_x$. Potom hamiltonián v Pauliho rovnici je

$$\hat{H} = \left[\frac{\left(\hat{p}_x + e B \hat{y}\right)^2}{2m} + \frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{\hat{p}_z^2}{2m} \right] \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} - \frac{e\hbar}{2m} B \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad . \tag{10.35}$$

Komutační relace v rovině x – y jsou

$$\begin{gathered} \left[\hat{x}, \hat{y}\right] = \left[\hat{p}_x, \hat{p}_y\right] = 0 \quad , \quad \left[\hat{x}, \hat{p}_x\right] = \left[\hat{y}, \hat{p}_y\right] = i\hbar \quad \Rightarrow \\ \left[\hat{v}_x, \hat{v}_y\right] = \frac{1}{m^2}\left\{\left(\hat{p}_x + eB\hat{y}\right)\hat{p}_y - \hat{p}_y\left(\hat{p}_x + eB\hat{y}\right)\right\} = -i\hbar \frac{|e|B}{m^2} \quad . \end{gathered} \tag{10.36}$$

Zavedeme-li nové proměnné

$$\omega = \frac{|e|B}{m} \quad , \quad \hat{P} = \sqrt{m}\,\hat{v}_x \quad , \quad \hat{Q} = -\frac{\sqrt{m}}{\omega}\hat{v}_y \quad , \tag{10.37}$$

dostaneme komutační relaci

$$\left[\hat{Q}, \hat{P}\right] = i\hbar \tag{10.38}$$

a hamiltonián

$$\hat{H} = \left[\frac{1}{2}\left(\hat{P}^2 + \omega^2 \hat{Q}^2\right) + \frac{1}{2m}\hat{p}_z^2 \right] \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{2}\omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad . \tag{10.39}$$

Máme tak dva stupně volnosti pro lineární harmonický oscilátor a jeden stupeň volnosti pro lineární pohyb volné částice a dvě možné hodnoty $\sigma = \pm 1/2$ projekce spinu do osy z. Energiové hladiny jsou (mluvíme o Landauových hladinách)

$$E_{n,\sigma}\left(p_z\right) = \left(n + \frac{1}{2} + \sigma\right)\frac{|e|\hbar}{m}B + \frac{p_z^2}{2m} \quad . \tag{10.40}$$

Schrödingerova rovnice pro spinové komponenty v souřadnicové representaci je

$$\left\{ \frac{1}{2m}\left[\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} - |e| B y\right)^2 + \left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}\right)^2 \right] \right\} \psi_{n,\sigma} = E_{n,\sigma}\left(p_z\right)\psi_{n,\sigma} \quad . \tag{10.41}$$

Normované řešení (v x a z na δ funkci, v y na jednotku) je

$$\psi_{n,\sigma} = \frac{\exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(p_x x + p_z z\right)\right]}{2\pi\hbar} \frac{\exp\left[-\frac{\left(y-\eta\right)^2}{2\rho^2}\right]}{\pi^{1/4}\left(2^n n!\rho\right)} H_n\left(\frac{y-\eta}{\rho}\right)\begin{pmatrix}\delta_{\sigma,1/2} \\ \delta_{\sigma,-1/2}\end{pmatrix} \quad , \tag{10.42}$$

kde

$$\rho = \left(\frac{\hbar}{|e|B}\right)^{1/2} \quad , \quad \eta = \frac{p_x}{|e|B} \quad . \tag{10.43}$$

Pro výpoļet poļtu stavŢ uvaģujme krychli velkého objemu $V = L_x L_y L_z$. Máme témĎŚ spojité spektrum v p_x a p_z. Poļet stavŢ s danou hodnotou *n*, ů a p_x v intervalu Δp_z je $\Delta\Gamma_z = L_z \Delta p_z / (2\pi\hbar)$, obdobnĎ poļet stavŢ s danou hodnotou *n*, ů a p_z v intervalu Δp_x je $\Delta\Gamma_x = L_x \Delta p_x / (2\pi\hbar)$. Interval Δp_x nemŢģe být libovolnĎ velký, neboŠ hodnota η, která je *y* ï souŚadnicí stŚedu kruģnice klasické trajektorie musí leģet v dané krychli, tj. $0<\eta<L_y$, odkud pak $\Delta p_x = |e| B L_y$. Máme tak pro objem fázového prostoru (faktor 2 pro dvĎ spinové orientace)

$$\Delta\Gamma = 2\,\Delta\Gamma_x\,\Delta\Gamma_z = 2\frac{|e|B}{\left(2\pi\hbar\right)^2} V\,\Delta p_z \quad . \tag{10.44}$$

10.4.2 Termodynamický potenciál

Energiové hladiny vhodnĎ pŚeļíslujeme, takģe bude

$$E_n = 2n\mu_B B + p_z^2/(2m) \quad , \tag{10.45}$$

kde

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m} \tag{10.46}$$

je BohrŢv magneton. Nulové hladinĎ bude odpovídat jeden stav s pŢvodním znaļením $n=0$ a $\sigma=-1/2$, ostatní hladiny budou dvakrát spinovĎ degenerované, s pŢvodním znaļením $\left[(n-1)+1/2\right]+1/2$ a $\left[n+1/2\right]-1/2$. S objemem fázového prostoru (10.44) bude termodynamický potenciál dán vztahem

$$\Omega = 2\mu_B B\left\{\frac{1}{2} f(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} f\left(\mu - 2n\mu_B B\right)\right\} \quad , \tag{10.47}$$

kde

$$f(x) = -\frac{m k_B T V}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} \ln\left(1+\exp\left[\frac{x}{k_B T} - \frac{p_z^2}{2 m k_B T}\right]\right) d p_z \tag{10.48}$$

Podle Eulerovy – Maclaurinovy formule platí přibližně

$$\frac{1}{2} f(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} f(\mu - 2n\mu_B B) = \int_0^{\infty} f(\mu - 2\mu_B B x)\, dx - \frac{1}{12} \left.\frac{\partial f(\mu - 2\mu_B B x)}{\partial x}\right|_{x=0} , \tag{10.49}$$

takže termodynamický potenciál je

$$\Omega = \int_{-\infty}^{\mu} f(x)\, dx + \frac{1}{3}\mu_B^2 B^2 \frac{\partial f(\mu)}{\partial \mu} \quad . \tag{10.50}$$

První člen nezávisí na hodnotě pole – je to tedy termodynamický potenciál při nulovém poli Ω_0. Můžeme tak (10.50) upravit na

$$\Omega = \Omega_0(\mu) + \frac{1}{3}\mu_B^2 B^2 \frac{\partial^2 \Omega_0(\mu)}{\partial \mu^2} = \Omega_0(\mu) - \frac{1}{3}\mu_B^2 B^2 \frac{\partial N(\mu)}{\partial \mu} \quad . \tag{10.51}$$

Magnetizace je

$$M = -\frac{\partial \Omega}{\partial B} = \frac{2}{3}\mu_B^2 B \frac{\partial N(\mu)}{\partial \mu} \tag{10.52}$$

a magnetická susceptibilita pak

$$\chi_m = \frac{\mu_0}{V}\frac{\partial M}{\partial B} = \frac{2}{3}\frac{\mu_0 \mu_B^2}{V}\frac{\partial N}{\partial \mu} \quad . \tag{10.53}$$

Protože $\partial N / \partial \mu > 0$, je magnetická susceptibilita elektronového plynu kladná, tedy jedná se o paramagnetickou soustavu. Jak uvidíme, je to způsobeno spinovou částí celkového momentu hybnosti, (orbitální pohyb) na Landauových hladinách přináší diamagnetický (slabší) příspěvek).

10.4.3 Pauliho paramagnetismus

Dvě opačné orientace spinu způsobují rozštěpení energiové hladiny volné částice na dvě $E \to E(\pm) = p^2/(2m) \pm \mu_B B$. Protože se energie vyskytuje v rozdělovací funkci v kombinaci $E - \mu$, můžeme spinové rozštěpení zahrnout do chemického potenciálu $\mu \to \mu \mp \mu_B B$. Protože předpokládáme $\mu_B B \ll \mu$, bude na obou hladinách přibližně stejně elektronů a tedy

$$\Omega = \frac{1}{2}\Omega_0(\mu + \mu_B B) + \frac{1}{2}\Omega_0(\mu - \mu_B B) \quad , \tag{10.54}$$

kde Ω_0 je chemický potenciál při nulovém magnetickém poli. Ponecháním prvních členů Taylorova rozvoje dostaneme z (10.54)

$$\Omega = \Omega_0(\mu) + \frac{1}{2}\mu_B^2 B^2 \frac{\partial^2 \Omega_0(\mu)}{\partial \mu^2} = \Omega_0(\mu) - \frac{1}{2}\mu_B^2 B^2 \frac{\partial N(\mu)}{\partial \mu} \quad . \tag{10.55}$$

Pro magnetickou susceptibilitu pak

$$\chi_m\big|_{\text{spin}} = \frac{\mu_0}{V}\frac{\partial^2 \Omega}{\partial B^2} = \frac{\mu_0\,\mu_B^2}{V}\frac{\partial N}{\partial \mu} \quad . \tag{10.56}$$

Porovnání s (10.53) dává

$$\chi_m\big|_{\text{orbit}} = \chi_m - \chi_m\big|_{\text{spin}} = -\frac{1}{3}\frac{\mu_0\,\mu_B^2}{V}\frac{\partial N}{\partial \mu} \quad , \tag{10.57}$$

tedy diamagnetické chování.

11. Relativistický plně degenerovaný elektronový plyn

Fermiho hybnost je stejná jako v nerelativistickém případě, protože je určena pouze počtem stavů. Můžeme tedy psát podle (10.2)

$$p_F = \left(3\pi^2\right)^{1/3}\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}\hbar \quad , \quad \varepsilon_F = c\left(p_F^2 + m^2 c^2\right)^{1/2} \quad . \tag{11.1}$$

Napíšeme-li rozdělovací funkci pro energie, dostáváme

$$d N_\varepsilon = \frac{V}{\pi^2 (\hbar c)^3}\,\varepsilon\left(\varepsilon^2 - \left(m c^2\right)^2\right)^{1/2} d\varepsilon \quad \xrightarrow{\varepsilon = m c^2 t} \quad d N_t = \frac{V\left(m c^2\right)^3}{\pi^2 (\hbar c)^3}\, t\left(t^2 - 1\right)^{1/2} dt \quad . \tag{11.2}$$

Pro výpočet Fermiho energie ε_F, termodynamického potenciálu Ω a energie U (se započtením klidové energie $N m c^2$) máme pak

$$\begin{aligned} N &= \frac{V}{\pi^2 \lambda_C^3}\int_1^{\varepsilon_F/(m c^2)} t\left(t^2-1\right)^{1/2} dt \quad , \\ \Omega &= -\frac{V m c^2}{3\pi^2 \lambda_C^3}\int_1^{\varepsilon_F/(m c^2)} \left(t^2-1\right)^{3/2} dt \quad , \\ U &= \frac{V m c^2}{\pi^2 \lambda_C^3}\int_1^{\varepsilon_F/(m c^2)} t^2\left(t^2-1\right)^{1/2} dt \quad . \end{aligned} \tag{11.3}$$

Označili jsme Comptonovu vlnovou délku

$$\lambda_C = \frac{\hbar}{m c} \quad . \tag{11.4}$$

Integrály v (11.3) je možno vyjádřit analyticky, takže dostáváme pro Fermiho energii

$$N=\frac{V}{3\pi^2\lambda_C^3}\frac{\left(\varepsilon_F^2-\left(mc^2\right)^2\right)^{3/2}}{\left(mc^2\right)^3}\quad , \tag{11.5}$$

pro termodynamický potenciál (připomeňme, že platí $\Omega=-PV$)

$$\Omega=-\frac{V\,mc^2}{8\pi^2\lambda_C^3}\left\{\frac{\varepsilon_F\left(\varepsilon_F^2-\left(mc^2\right)^2\right)^{1/2}}{\left(mc^2\right)^2}\left[\frac{2}{3}\frac{\varepsilon_F^2-\left(mc^2\right)^2}{\left(mc^2\right)^2}-1\right]+\ln\frac{\varepsilon_F+\left(\varepsilon_F^2-\left(mc^2\right)^2\right)^{1/2}}{mc^2}\right\} \tag{11.6}$$

a pro celkovou energii (včetně klidové $N\,mc^2$)

$$U=\frac{V\,mc^2}{8\pi^2\lambda_C^3}\left\{\frac{\varepsilon_F\left(\varepsilon_F^2-\left(mc^2\right)^2\right)^{1/2}}{\left(mc^2\right)^2}\left[2\frac{\varepsilon_F^2-\left(mc^2\right)^2}{\left(mc^2\right)^2}+1\right]-\ln\frac{\varepsilon_F+\left(\varepsilon_F^2-\left(mc^2\right)^2\right)^{1/2}}{mc^2}\right\}\quad . \tag{11.7}$$

Snadno vidíme, že

$$U-\Omega=U+PV=N\,\varepsilon_F\quad . \tag{11.8}$$

Je to vyjádření obecně platného vztahu

$$U+PV-TS=\Phi=\mu N \tag{11.9}$$

pro teplotu $T=0\,\mathrm{K}$. Pro extrémně relativistickou limitu $\varepsilon_F\gg mc^2$ dostáváme

$$N=\frac{V}{3\pi^2\lambda_C^3}\left(\frac{\varepsilon_F}{mc^2}\right)^3\quad ,\quad \Omega=-\frac{V\,mc^2}{12\pi^2\lambda_C^3}\left(\frac{\varepsilon_F}{mc^2}\right)^4\quad ,\quad U=\frac{V\,mc^2}{4\pi^2\lambda_C^3}\left(\frac{\varepsilon_F}{mc^2}\right)^4\quad . \tag{11.10}$$

Platí tedy v tomto případě obecný vztah

$$PV=\frac{1}{3}U\quad . \tag{11.11}$$

12. Operátor matice hustoty

12.1 Popis soustavy v interakci s okolím

Popisujeme-li soustavu *A*, která není izolovaná, ale je částí nějaké větší uzavřené soustavy *A*+*B*, nemůžeme stanovit její stavový vektor (vlnovou funkci), neboť obecně pro soustavu samotnou neexistuje. Pro větší uzavřenou soustavu *A*+*B* však stavový vektor $\left|\Psi\right\rangle$ existuje a můžeme jej rozložit podle úplného souboru stavových vektorů izolované podsoustavy *A* $\left|\phi_i\right\rangle$

$$\left|\Psi\right\rangle=\sum_{i,k}C_{ik}\left|\phi_i\right\rangle\left|\theta_k\right\rangle\quad ,\quad \sum_{i,k}C_{ik}\,C_{ik}^*=1, \tag{12.1}$$

kde $|\theta_k\rangle$ jsou stavové vektory odpovídající izolovanému zbytku soustavy *B*. Operátor $\hat{O}_{A+B}$, který odpovídá fyzikální veličině určené pouze vlastnostmi podsoustavy můžeme zapsat ve tvaru

$$\hat{O}_{A+B}=\hat{O}_A\cdot\hat{1}_B=\sum_{ijk}O_{ij}\,|\phi_i\rangle|\theta_k\rangle\langle\theta_k|\langle\phi_j| \quad . \tag{12.2}$$

Pro střední hodnotu operátoru $\hat{O}_{A+B}$ ve stavu $|\Psi\rangle$ máme

$$\begin{gathered}
\langle\Psi|\hat{O}_{A+B}|\Psi\rangle=\sum_{\substack{ik\\jl}}C^*_{ik}C_{jl}\langle\theta_k|\langle\phi_i|\hat{O}_A|\phi_j\rangle\hat{1}_B|\theta_l\rangle=\sum_{ijk}C^*_{ik}C_{jk}\langle\phi_i|\hat{O}_A|\phi_j\rangle=\\
\sum_{ij}\langle\phi_i|\hat{O}_A|\phi_j\rangle\langle\phi_j|\left\{\sum_k|\phi_j\rangle C^*_{ik}C_{jk}\langle\phi_i|\right\}|\phi_i\rangle=\\
=\sum_{ij}\langle\phi_i|\hat{O}_A|\phi_j\rangle\langle\phi_j|\hat{\rho}|\phi_i\rangle=\sum_i\langle\phi_i|\hat{O}_A\hat{\rho}|\phi_i\rangle=\mathrm{Tr}\left\{\hat{O}_A\hat{\rho}\right\} \quad ,\\
\hat{\rho}=\sum_{ijk}C^*_{ik}C_{jk}|\phi_j\rangle\langle\phi_i| \quad .
\end{gathered} \tag{12.3}$$

Z definice je zřejmé, že $\hat{\rho}$ je hermiteovský operátor, působící v soustavě *A*. Lze jej tedy psát pomocí vlastních vektorů a reálných vlastních hodnot jako

$$\hat{\rho}=\sum_i w_i|\rho_i\rangle\langle\rho_i| \quad . \tag{12.4}$$

Volíme-li za operátor $\hat{O}$ (index *A* už budeme vynechávat) postupně jednotkový operátor a operátor $|\rho_i\rangle\langle\rho_i|$, dostáváme porovnáním výrazů $\mathrm{Tr}\left\{\hat{O}\hat{\rho}\right\}=\langle\Psi|\hat{O}|\Psi\rangle$

$$\begin{gathered}
\hat{O}=\hat{1}\;\Rightarrow\; Tr\{\hat{\rho}\}=\sum_i w_i=\langle\Psi|\Psi\rangle=1 \quad , \quad \hat{O}=|\rho_j\rangle\langle\rho_j| \;\Rightarrow\\
Tr\left\{|\rho_j\rangle\langle\rho_j|\hat{\rho}\right\}=w_j=\langle\Psi|\rho_j\rangle\langle\rho_j|\Psi\rangle=\left|\langle\rho_j|\Psi\rangle\right|^2\geq 0 \quad .
\end{gathered} \tag{12.5}$$

Můžeme proto interpretovat w_i jako pravděpodobnost nalezení soustavy ve stavu $|\rho_i\rangle$. Pro maticové elementy máme

$$\langle\phi_i|\hat{\rho}|\phi_j\rangle=\sum_k w_k\langle\phi_i|\rho_k\rangle\langle\rho_k|\phi_j\rangle \quad . \tag{12.6}$$

Je-li pro některé *i* $w_i = 1$, musí být pro $k\neq i$ $w_k = 0$ a podsoustavu *A* lze popsat vlnovou funkcí, mluvíme o čistém stavu. Snadno se ukáže, že pro čistý stav platí rovnost $\hat{\rho}^2=\hat{\rho}$, neboť

$$\hat{\rho}^2=|\rho_i\rangle\langle\rho_i||\rho_i\rangle\langle\rho_i|=|\rho_i\rangle\langle\rho_i|=\hat{\rho} \quad . \tag{12.7}$$

Střední hodnota fyzikální veličiny, které odpovídá operátor $\hat{F}$ je vyjádřena buď jako

$$\langle \hat{F} \rangle = \mathrm{Tr}\{\hat{F}\hat{\rho}\} = \sum_{ij} \langle f_i | \hat{F} | f_j \rangle \langle f_j | \hat{\rho} | f_i \rangle = \sum_i f_i \langle f_i | \hat{\rho} | f_i \rangle \tag{12.8}$$

nebo

$$\langle \hat{F} \rangle = \mathrm{Tr}\{\hat{F}\hat{\rho}\} = \sum_{ij} \langle \rho_i | \hat{F} | \rho_j \rangle \langle \rho_j | \hat{\rho} | \rho_i \rangle = \sum_i \rho_i \langle \rho_i | \hat{F} | \rho_i \rangle \quad . \tag{12.9}$$

12.2 Další vlastnosti matice hustoty

Pro odvození časové závislosti operátoru matice hustoty vyjdeme z rozkladu

$$\hat{\rho} = \sum_{ijk} C_{ik}^{*} C_{jk} |\phi_j\rangle\langle\phi_i| \quad , \quad \hat{H} \sum_j C_{jk} |\phi_j\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_j C_{jk} |\phi_j\rangle \tag{12.10}$$

a dostaneme

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = \left[\hat{H}, \hat{\rho}\right] \quad . \tag{12.11}$$

Můžeme tedy psát

$$\hat{\rho}(t) = \sum_n w_n \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right] |\rho_n(0)\rangle\langle\rho_n(0)| \exp\left[\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right] \tag{12.12}$$

neboli

$$\hat{\rho}(t) = \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right] \hat{\rho}(0) \exp\left[\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right] \quad . \tag{12.13}$$

Rovnice připomíná rovnici pro časový vývoj operátoru v Heisenbergově representaci, až na znaménko ovšem, neboť jsme ve Schrödingerově representaci! Pro operátor v Heisenbergově representaci dostáváme standardním způsobem

$$\begin{aligned} \langle \Psi_S(t) | \hat{O}_S | \Psi_S(t) \rangle &= \langle \Psi_S(0) | \exp\left[\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right] \hat{O}_S \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right] | \Psi_S(0) \rangle = \\ \langle \Psi_H | \hat{O}_H | \Psi_H \rangle \quad &\Rightarrow \quad \hat{O}_H = \exp\left[\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right] \hat{O}_S \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t\right] \quad . \end{aligned} \tag{12.14}$$

Stopa matice hustoty jakož i stopa „rozumné“ funkce této matice je na čase nezávislá. Máme

$$\mathrm{Tr}\{f(\hat{\rho}(t))\} = \sum_{i,j} \underbrace{\langle \rho_i(t) | \{ | \rho_j(t) \rangle}_{\delta_{ij}} f(w_j) \underbrace{\langle \rho_j(t) | \} | \rho_i(t) \rangle}_{\delta_{ij}} = \sum_i f(w_i) \quad . \tag{12.15}$$

Je možné definovat kvasientropii (na rozdíl od obyčejné entropie je na čase nezávislá)

$$S = -\sum_n w_n \ln w_n \quad . \tag{12.16}$$

Tato entropie je pro čistý stav rovna nule, pro smíšené stavy může nabývat velkých kladných hodnot.

12.3 Matice hustoty v souřadnicové a impulsové representaci

V souřadnicové representaci máme

$$\rho\left(x,x'\right)=\left\langle x\right|\left[\sum_{n=1}^{\infty}\left|n\right\rangle w_n\left\langle n\right|\right]\left|x'\right\rangle=\sum_{n=1}^{\infty}w_n\,\psi_n\left(x\right)\psi_n^{*}\left(x'\right)\quad . \tag{12.17}$$

Pro střední hodnotu operátoru

$$\left\langle\hat{A}\right\rangle=\mathrm{Tr}\left\{\hat{\rho}\hat{A}\right\}=\int dx\int dx'\,\rho\left(x,x'\right)A\left(x',x\right)\quad . \tag{12.18}$$

Operátory souřadnice a hybnosti jsou ve svých representacích

$$\begin{aligned} X\left(x',x\right)&=\left\langle x'\right|\hat{x}\left|x\right\rangle=x\left\langle x'\middle|x\right\rangle=x\,\delta\left(x'-x\right)\quad ,\\ P\left(p',p\right)&=\left\langle p'\right|\hat{p}\left|p\right\rangle=p\left\langle p'\middle|p\right\rangle=p\,\delta\left(p'-p\right)\quad . \end{aligned} \tag{12.19}$$

Střední hodnoty operátorů souřadnice a hybnosti jsou tedy

$$\begin{aligned} \left\langle\hat{x}\right\rangle&=\iint\rho\left(x,x'\right)x\,\delta\left(x'-x\right)dx'\,dx=\int x\,\rho\left(x,x\right)dx\quad ,\\ \left\langle\hat{p}\right\rangle&=\iint\rho\left(p,p'\right)p\,\delta\left(p'-p\right)dp'\,dp=\int p\,\rho\left(p,p\right)dp\quad . \end{aligned} \tag{12.20}$$

Přechod mezi representacemi je dán vztahy

$$\left|x\right\rangle=\int\frac{dq}{\sqrt{2\pi\hbar}}\exp\left[-\frac{i}{\hbar}q\,x\right]\left|q\right\rangle\quad ,\quad \left|p\right\rangle=\int\frac{dy}{\sqrt{2\pi\hbar}}\exp\left[\frac{i}{\hbar}y\,p\right]\left|y\right\rangle\quad . \tag{12.21}$$

Pro matici hustoty tedy máme

$$\begin{aligned} \rho\left(x,x'\right)&=\iint\rho\left(p,p'\right)\exp\left[\frac{i}{\hbar}\left(p\,x-p'\,x'\right)\right]\frac{dp\,dp'}{2\pi\hbar}\quad ,\\ \rho\left(p,p'\right)&=\iint\rho\left(x,x'\right)\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\left(p\,x-p'\,x'\right)\right]\frac{dx\,dx'}{2\pi\hbar}\quad . \end{aligned} \tag{12.22}$$

Operátor hybnosti v souřadnicové representaci získáme z

$$\left\langle x\right|\hat{p}\left|\psi\right\rangle=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\left\langle x\middle|\psi\right\rangle\quad\Rightarrow\quad\left\langle x\right|\hat{p}\left|x'\right\rangle=\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\delta\left(x-x'\right)\quad . \tag{12.23}$$

Je tedy

$$\left\langle\hat{p}\right\rangle==\iint\rho\left(x,x'\right)\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\delta\left(x-x'\right)dx'\,dx=-\frac{\hbar}{i}\int dx\frac{\partial}{\partial x}\rho\left(x,x'\right)\Bigg|_{x'=x}\quad . \tag{12.24}$$

12.4 Matice hustoty ve statistické fyzice

Za pravděpodobnosti volíme

$$w_n=\frac{1}{Z}\exp\left\{-\beta E_n\right\}\quad ,\quad Z=\exp\left[-\beta F\right]=\sum_n\exp\left[-\beta E_n\right]\quad ,\quad \beta=\frac{1}{k_B T}\quad . \tag{12.25}$$

Z vyjádření operátoru matice hustoty a hamiltoniánu

$$\hat{\rho}=\frac{1}{Z}\sum_n\left|n\right\rangle\exp\left[-\beta E_n\right]\left\langle n\right|\quad ,\quad \hat{H}=\sum_n\left|n\right\rangle E_n\left\langle n\right| \tag{12.26}$$

a

$$\hat{H}\hat{\rho} = \sum_n |n\rangle E_n \underbrace{\langle n|\sum_k |k\rangle}_{\delta_{nk}} \frac{\exp[-\beta E_k]}{Z} \langle k| = \frac{1}{Z}\sum_n |n\rangle E_n \exp[-\beta E_k]\langle n| \tag{12.27}$$

vidíme, že operátor matice hustoty splňuje rovnici

$$-\frac{\partial}{\partial\beta}\hat{\rho} = \left(\hat{H} - U\right)\hat{\rho} \quad , \quad U = \frac{\sum_n E_n \exp[-\beta E_n]}{\sum_n \exp[-\beta E_n]} \quad . \tag{12.28}$$

Obecný zápis operátoru matice hustoty je

$$\hat{\rho} = \frac{\exp\left[-\beta\hat{H}\right]}{\mathrm{Tr}\left\{\exp\left[-\beta\hat{H}\right]\right\}} \quad . \tag{12.29}$$

Pro vnitřní energii U a volnou energii F máme

$$U = \mathrm{Tr}\left\{\hat{H}\hat{\rho}\right\} = \frac{\mathrm{Tr}\left\{\hat{H}\exp\left[-\beta\hat{H}\right]\right\}}{\mathrm{Tr}\left\{\exp\left[-\beta\hat{H}\right]\right\}} \quad , \quad \exp[-\beta F] = \mathrm{Tr}\left\{\exp\left[-\beta\hat{H}\right]\right\} \quad . \tag{12.30}$$

Při praktických výpočtech postačuje řešit rovnici pro nenormovanou matici hustoty $\hat{\rho}_U = \exp\left[-\beta\hat{H}\right]$ a po výpočtu spočítat stopu pro normování. Pro nenormovanou matici hustoty máme rovnici

$$-\frac{\partial\hat{\rho}_U}{\partial\beta} = \hat{H}\hat{\rho}_U \quad , \quad \hat{\rho}_U(0) = \hat{1} \quad . \tag{12.31}$$

Pro jednorozměrný pohyb volné částice máme v souřadnicové representaci rovnici

$$-\frac{\partial\rho_U\left(x,x',\beta\right)}{\partial\beta} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\rho_U\left(x,x',\beta\right)}{\partial x^2} \quad , \quad \rho_U\left(x,x',0\right) = \delta\left(x-x'\right) \quad . \tag{12.32}$$

Řešením rovnice (12.32) je

$$\rho_U\left(x,x',\beta\right) = \frac{1}{\lambda_T}\exp\left[-\pi\frac{\left(x-x'\right)^2}{\lambda_T^2}\right] \quad , \quad \lambda_T = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T}\right)^{1/2} \quad . \tag{12.33}$$

Řešení ukážeme ještě jinak, pro změnu ve třech rozměrech. Máme

$$\rho_U\left(x,x',\beta\right) = \sum_n \exp[-\beta E_n]\psi_n^*(x)\psi_n(x) \quad . \tag{12.34}$$

Pro částici uzavřenou ve velkém objemu V nahradíme sumaci integrací

$$\sum_n \quad \to \quad \frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3\vec{p} \quad , \quad \psi_n(\vec{x}) \quad \to \quad \psi_{\vec{p}}(\vec{x}) = \frac{1}{V^{1/2}}\exp\left[\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}\right] \quad , \tag{12.35}$$

takže dostáváme

$$\rho_U\left(\vec{x},\vec{x}^{\prime},\beta\right)=\int\frac{d^3\vec{p}}{\left(2\pi\hbar\right)^3}\exp\left[-\beta\frac{\vec{p}^2}{2m}+\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\left(\vec{x}-\vec{x}^{\prime}\right)\right]=\frac{1}{\lambda_T^3}\exp\left[-\pi\frac{\left(\vec{x}-\vec{x}^{\prime}\right)^2}{\lambda_T^2}\right] \quad . \tag{12.36}$$

Všimněme si, že pro volnou částici musíme stopu počítat jen ve vymezeném objemu, takže

$$\mathrm{Tr}\,\hat{\rho}_U=\int d^3\vec{x}\,\rho_U\left(\vec{x},\vec{x},\beta\right)=\frac{1}{\lambda_T^3}\int d^3\vec{x}=\frac{V}{\lambda_T^3} \quad . \tag{12.37}$$

12.5 Lineární harmonický oscilátor

Hamiltonián je

$$\hat{H}=\frac{1}{2m}\hat{p}^2+\frac{m\omega^2}{2}\hat{x}^2 \quad . \tag{12.38}$$

V souřadnicové representaci tedy dostáváme rovnici

$$-\frac{\partial\rho_U}{\partial\beta}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\rho_U}{\partial x^2}+\frac{m\omega^2}{2}x^2\rho_U \quad , \quad \rho_U\left(x,x^{\prime},0\right)=\delta\left(x-x^{\prime}\right) \quad . \tag{12.39}$$

Zavedením bezrozměrných proměnných

$$\xi=\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2}x \quad , \quad \eta=\frac{\hbar\omega}{2}\beta=\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \tag{12.40}$$

přejde rovnice (12.39) na

$$-\frac{\partial\rho_U}{\partial\eta}=-\frac{\partial^2\rho_U}{\partial\xi^2}+\xi^2\rho_U \quad , \quad \rho_U\left(\xi,\xi^{\prime},0\right)=\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2}\delta\left(\xi-\xi^{\prime}\right) \quad . \tag{12.41}$$

Pro velmi vysoké teploty, tj. pro $\eta\to 0$ se bude matice hustoty blížit matici hustoty volné částice, tedy

$$\rho_U\left(\xi,\xi^{\prime},\eta\to 0\right)\to\left(\frac{m\omega}{4\pi\hbar\eta}\right)^{1/2}\exp\left[-\frac{\left(\xi-\xi^{\prime}\right)}{4\eta}\right] \quad . \tag{12.42}$$

Budeme proto hledat řešení ve tvaru

$$\rho_U=\exp\left[-a(\eta)\xi^2-b(\eta)\xi-c(\eta)\right] \quad . \tag{12.43}$$

Dosazení (12.43) do (12.41) vede na

$$\frac{da}{d\eta}\xi^2+\frac{db}{d\eta}\xi+\frac{dc}{d\eta}=\left(1-4a^2\right)\xi^2-4ab\xi+2a-b^2 \quad . \tag{12.44}$$

Postupně dostáváme řešení rovnic pro funkce $a(\eta),b(\eta),c(\eta)$. Ukážeme jen řešení první z nich:

$$\frac{da}{1-4a^2}=d\eta \quad \overset{a=y/2}{\rightarrow} \quad \frac{dy}{1-y^2}=2d\eta \quad \rightarrow \quad a=\frac{1}{2}\coth 2\left(\eta-\eta_0\right) \quad . \tag{12.45}$$

Konstantu η_0 musíme poloģit rovnu nule, abychom pro $\eta \to 0$ dostali $a(\eta) \to 1/(4\eta)$. PodobnĎ snadno integrujeme zbývající dvĎ rovnice, pŚiļemģ konstanty urļujeme podle chování pro vysoké teploty. Druhá rovnice je

$$\frac{db}{b} = -2\coth(2\eta)\,d\eta \quad \to \quad \ln b = -\ln\left[\sinh(2\eta)\right] + \ln A \quad \to \qquad b = \frac{A}{\sinh(2\eta)} \quad . \tag{12.46}$$

Koneļ nĎtŚetí rovnici integrujeme pŚímo

$$c = \frac{1}{2}\ln\left[\sinh(2\eta)\right] + \frac{A^2}{2}\coth(2\eta) - \ln B \quad , \tag{12.47}$$

takģe

$$\rho_U = \frac{B}{(\sinh 2\eta)^{1/2}} \exp\left[-\left(\frac{\xi^2}{2}\coth 2\eta + \frac{A\xi}{\sinh 2\eta} + \frac{A^2}{2}\coth 2\eta\right)\right] \quad . \tag{12.48}$$

Pro $\eta \to 0$ máme

$$\rho_U(\eta \to 0) \to \frac{B}{(2\eta)^{1/2}} \exp\left[-\frac{\xi^2 + 2A\xi + A^2}{4\eta}\right] \quad , \tag{12.49}$$

odkud srovnáním s (12.42)

$$A = \xi' \quad , \quad B = \left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar}\right)^{1/2} \quad . \tag{12.50}$$

Matice hustoty pro harmonický oscilátor je tedy

$$\rho_U(x, x', \beta) = \left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar\sinh\beta\hbar\omega}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar\sinh\beta\hbar\omega}\left[\left(x^2 + x'^2\right)\cosh\beta\hbar\omega - 2xx'\right]\right\} \quad . \tag{12.51}$$

Pro $x' = x$ je

$$\rho_U(x, x, \beta) = \left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar\sinh\beta\hbar\omega}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{m\omega}{\hbar}x^2 \tanh\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right] \quad . \tag{12.52}$$

MŢģeme ji také rozloģit podle vlastních funkcí hamiltoniánu

$$\rho_U(x, x', \beta) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar}\left(x^2 + x'^2\right)\right\} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^n n!} \exp\left\{-\beta\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\right\} H_n\left(\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} x\right) H_n\left(\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} x'\right) \tag{12.53}$$

a pro $x' = x$

$$\rho_U(x,x,\beta) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{m\omega}{\hbar}x^2\right\}$$
$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2^n\, n!} \exp\left\{-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\right\}\left[H_n\left(\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} x\right)\right]^2 \quad . \tag{12.54}$$

Přirozeně máme stejný výsledek pro volnou energii jak podle (12.54), tak podle (12.52)

$$\exp[-\beta F] = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_U(x,x,\beta)\, dx = \frac{1}{2\sinh\left(\beta\frac{\hbar\omega}{2}\right)} \quad , \tag{12.55}$$

takže

$$F = \frac{1}{\beta}\ln\left(\exp\left[\beta\frac{\hbar\omega}{2}\right] - \exp\left[-\beta\frac{\hbar\omega}{2}\right]\right) = \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln\left(1-\exp\left[-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right]\right) \quad . \tag{12.56}$$

Pro normovanou matici hustoty dostáváme z (12.51) a (12.55) výraz

$$\rho(x,x',T) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\tanh\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)^{1/2}$$
$$\exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar\sinh\frac{\hbar\omega}{k_B T}}\left[\left(x^2+x'^2\right)\cosh\frac{\hbar\omega}{k_B T} - 2xx'\right]\right\} \quad . \tag{12.57}$$

Limitní případy jsou

$$\rho(x,x',T) = \begin{cases} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar}\left(x^2+x'^2\right)\right] = \psi_0(x)\psi_0^*(x') & T\to 0 \\ \left(\frac{1}{\pi}\frac{m\omega^2}{2k_B T}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{m\omega^2}{2k_B T}x^2 - \frac{(x-x')^2}{\lambda_T^2}\right] & T\to\infty \end{cases} \quad . \tag{12.58}$$

Pro diagonální elementy máme

$$\rho(x,x,T) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\tanh\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{m\omega}{\hbar}\tanh\frac{\hbar\omega}{2k_B T}x^2\right\} \tag{12.59}$$

a

$$\rho(x,x,T) = \begin{cases} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{m\omega}{\hbar}x^2\right] = \left|\psi_0(x)\right|^2 & T\to 0 \\ \left(\frac{1}{\pi}\frac{m\omega^2}{2k_B T}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{m\omega^2}{2k_B T}x^2\right] & T\to\infty \end{cases} \quad . \tag{12.60}$$

12.6 Wignerova rozdělovací funkce

Klasicky máme pro rozdělovací funkci

$$
\begin{gathered}
\iint f(p,x)\frac{dx\,dp}{2\pi\hbar}=1 \quad , \\
P(x)=\int f(p,x)\frac{dp}{2\pi\hbar} \quad , \quad P(p)=\int f(p,x)\frac{dx}{2\pi\hbar} \quad .
\end{gathered}
\tag{12.61}
$$

Wigner navrhl rozdělovací funkci ve tvaru

$$
f_W(p,x)=\int \rho\left(x+\frac{y}{2},x-\frac{y}{2}\right)\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}p\,y\right\}dy \quad . \tag{12.62}
$$

Hustoty pravděpodobnosti nalezení souřadnice nebo impulsu v daném intervalu, vytvořené z Wignerovy funkce mají všechny požadované vlastnosti.

$$
\begin{gathered}
P_W(x)=\int f_W(p,x)\frac{dp}{2\pi\hbar}= \\
\int \rho\left(x+\frac{y}{2},x-\frac{y}{2}\right)\underbrace{\frac{1}{2\pi}\int \exp\left[-\frac{i}{\hbar}p\,y\right]\frac{dp}{\hbar}}_{\delta(y)}dy=\rho(x,x)
\end{gathered}
\tag{12.63}
$$

a pro hustotu pravděpodobnosti nalezení hybnosti v intervalu $(p,p+dp)$

$$
\begin{gathered}
P_W(p)=\int f_W(p,x)\frac{dx}{2\pi\hbar}=\frac{1}{2\pi\hbar}\int \rho\left(x+\frac{y}{2},x-\frac{y}{2}\right)\exp\left[-\frac{i}{\hbar}p\,y\right]dy\,dx= \\
\frac{1}{2\pi\hbar}\int \rho\left(\xi,\xi'\right)\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\left(p\,\xi-p\,\xi'\right)\right]d\xi\,d\xi'=\rho(p,p) \quad .
\end{gathered}
\tag{12.64}
$$

Samotná Wignerova rozdělovací funkce však může v některých oblastech fázového prostoru nabývat záporných hodnot. To není případ lineárního harmonického oscilátoru, kdy máme pro $f_W(x,p)$ všude nezáporný výraz

$$
\begin{gathered}
f_W(p,x)= \\
\frac{1}{\pi\hbar}\tanh\frac{\beta\hbar\omega}{2}\exp\left[-\frac{m\omega}{\hbar}\tanh\frac{\beta\hbar\omega}{2}x^2\right]\exp\left[-\frac{1}{m\omega\hbar}\tanh\frac{\beta\hbar\omega}{2}p^2\right] \quad ,
\end{gathered}
\tag{12.65}
$$

který pro malé hodnoty argumentu hyperbolické tangenty (vysoké teploty, nízké energie) přechází na klasické rozdělení

$$
f_W(p,x)=\frac{\beta\omega}{2\pi}\exp\left\{-\frac{\beta m\omega^2x^2}{2}\right\}\exp\left\{-\frac{\beta p^2}{2m}\right\} \quad . \tag{12.66}
$$

12.7 Polarizační matice

Velmi jednoduchý příklad matice hustoty tvoří polarizační matice. Proveďme přiřazení rovinné elektromagnetické vlny a normovaného dvourozměrného vektoru

$$\vec{E} = \left(E_x\,\vec{e}_x + E_y\,\vec{e}_y\right)\exp\left\{i\frac{\omega}{c}\left(z - c\,t\right)\right\} \quad \Rightarrow$$
$$\left|E\right\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad , \quad a\,a^* + b\,b^* = 1 \quad . \tag{12.67}$$

Matici hustoty pro tento (čistý) stav vytvoříme standardním způsobem

$$\hat{\rho} = \left|E\right\rangle\left\langle E\right| = \begin{pmatrix} a\,a^* & a\,b^* \\ b\,a^* & b\,b^* \end{pmatrix} \quad . \tag{12.68}$$

Pro lineárně polarizovanou vlnu máme např.

$$\hat{\rho}_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \hat{\rho}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad ,$$
$$\hat{\rho}_{\pi/4} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \quad , \quad \hat{\rho}_{3\pi/4} = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 \\ -1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \quad . \tag{12.69}$$

Pro kruhově polarizované světlo máme

$$\hat{\rho}_L = \begin{pmatrix} 1/2 & i/2 \\ -i/2 & 1/2 \end{pmatrix} \quad , \quad \hat{\rho}_R = \begin{pmatrix} 1/2 & -i/2 \\ i/2 & 1/2 \end{pmatrix} \quad . \tag{12.70}$$

Pro nepolarizované světlo pak

$$\hat{\rho}_n = \frac{1}{2}\left(\hat{\rho}_x + \hat{\rho}_y\right) = \frac{1}{2}\left(\hat{\rho}_{\pi/4} + \hat{\rho}_{3\pi/4}\right) = \frac{1}{2}\left(\hat{\rho}_R + \hat{\rho}_L\right) = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix} \quad . \tag{12.71}$$

Pro spinové stavové vektory částic se spinem ½ máme

$$\left|+z\right\rangle \equiv \left|+\right\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \left|-z\right\rangle \equiv \left|-\right\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad ,$$
$$\left|+x\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|+\right\rangle + \left|-\right\rangle\right] = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad , \quad \left|-x\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|+\right\rangle - \left|-\right\rangle\right] = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad , \tag{12.72}$$
$$\left|+y\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|+\right\rangle - i\left|-\right\rangle\right] = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} \quad , \quad \left|-y\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left|+\right\rangle + i\left|-\right\rangle\right] = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \quad .$$

Pro polarizační matice dostáváme

$$\hat{\rho}_{+z} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad \hat{\rho}_{-z} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad , \quad \hat{\rho}_{+x} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \quad ,$$
$$\hat{\rho}_{-x} = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 \\ -1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \quad , \quad \hat{\rho}_{+y} = \begin{pmatrix} 1/2 & -i/2 \\ i/2 & i/2 \end{pmatrix} \quad , \quad \hat{\rho}_{-y} = \begin{pmatrix} 1/2 & i/2 \\ -i/2 & 1/2 \end{pmatrix} \quad . \tag{12.73}$$

Porovnáním (12.73) a (12.69) resp. (12.70) dostáváme analogie mezi polarizačními stavy fotonů a elektronů.

13. Viriálový teorém

13.1 Eulerova věta o homogenních funkcích

Mějme homogenní funkci N proměnných stupně k, tzn. platí

$$f\left(t\,x_1, t\,x_2, \ldots, t\,x_N\right) = t^k\, f\left(x_1, x_2, \ldots, x_N\right) \quad . \tag{13.1}$$

Eulerova věta říká, že součet součinů parciálních derivací homogenní funkce s odpovídajícími proměnnými je roven dané funkci násobené stupněm homogenity

$$\sum_{n=1}^{N} x_n \frac{\partial f\left(x_1, x_2, \ldots, x_N\right)}{\partial x_n} = k\, f\left(x_1, x_2, \ldots, x_N\right) \quad . \tag{13.2}$$

Důkaz provedeme pro N=2. Máme

$$\begin{aligned} f\left(u=t\,x, v=t\,y\right) = t^k\, f\left(x,y\right) \quad &\overset{\frac{d}{dt}}{\Rightarrow} \quad x\, f_u\left(u,v\right) + y\, f_v\left(u,v\right) = k\, t^{k-1}\, f\left(x,y\right) \\ &\overset{t=1}{\Rightarrow} \quad x\, f_x\left(x,y\right) + y\, f_y\left(x,y\right) = k\, f\left(x,y\right) \quad . \end{aligned} \tag{13.3}$$

13.2 Viriálová věta

Máme-li ohraničenou funkci $f\left(t\right)$, je střední hodnota její derivace rovna nule, neboť

$$\left\langle \frac{df}{dt} \right\rangle = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T \frac{d f\left(t\right)}{dt} dt = \lim_{T\to\infty} \frac{f\left(T\right) - f\left(0\right)}{T} = 0 \quad . \tag{13.4}$$

Počítejme teď pro soustavu částic

$$0 = \left\langle \frac{d}{dt} \sum_a \vec{p}_a \cdot \vec{r}_a \right\rangle = \left\langle \sum_a \frac{d\vec{p}_a}{dt} \cdot \vec{r}_a \right\rangle + \left\langle \sum_a \vec{p}_a \cdot \frac{d\vec{r}_a}{dt} \right\rangle = \left\langle \sum_a \vec{F}_a \cdot \vec{r}_a \right\rangle + \left\langle \sum_a \vec{p}_a \cdot \frac{\partial \mathrm{K}}{\partial \vec{p}_a} \right\rangle \quad . \tag{13.5}$$

Síla působící na částici je dána jednak vzájemnou interakcí částic, jednak vnějšími silami – tlakem

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_a \vec{F}_a \cdot \vec{r}_a \right\rangle = -\left\langle \sum_a \vec{r}_a \cdot \frac{\partial \Pi}{\partial \vec{r}_a} \right\rangle - P \oint_S \vec{r} \cdot d\vec{S} = -\left\langle \sum_a \vec{r}_a \cdot \frac{\partial \Pi}{\partial \vec{r}_a} \right\rangle - P \int_V \mathrm{div}\vec{r}\; dV = \\ -\left\langle \sum_a \vec{r}_a \cdot \frac{\partial \Pi}{\partial \vec{r}_a} \right\rangle - 3PV \quad . \end{aligned} \tag{13.6}$$

Dosazením (13.6) do (13.5) dostáváme

$$\left\langle \sum_a \vec{p}_a \cdot \frac{\partial \mathrm{K}}{\partial \vec{p}_a} \right\rangle - \left\langle \sum_a \vec{r}_a \cdot \frac{\partial \Pi}{\partial \vec{r}_a} \right\rangle - 3PV \quad . \tag{13.7}$$

Kinetická energie K je homogenní funkcí hybností stupně 2, potenciální energie Π až je homogenní funkcí souřadnic stupně n. Máme tak z (13.7)

$$2\langle \mathrm{K}\rangle - n\langle \Pi\rangle - 3PV = 0 \quad . \tag{13.8}$$

Ke vztahu (13.8) přistupuje ještě zákon zachování energie

$$\langle \mathrm{K}\rangle + \langle \Pi\rangle = U \quad . \tag{13.9}$$

Můžeme-li vzájemnou interakci částic zanedbat (tj. $\langle \Pi\rangle \to 0$, dostáváme obecný vztah pro ideální nerelativistický plyn $PV = (2/3)U$.

14. Poruchová teorie

V tomto odstavci budeme pro jednoduchost zápisu vynechávat značení operátorů stříškou a také spodní index U u nenormované matice hustoty.

14.1 Poruchová teorie pro matici hustoty

Budeme řešit rovnici (12.31)

$$\frac{\partial \rho}{\partial \beta} = -H\rho \quad , \quad \rho(\beta = 0) = 1 \tag{14.1}$$

za předpokladu, že můžeme hamiltonián rozdělit na část základní („neporušenou") H_0 a malou poruchu H_1. Matice hustoty neporušené úlohy je řešením rovnice

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial \beta} = -H_0\,\rho_0 \quad . \tag{14.2}$$

Vliv poruchy by neměl být velký a tak vidíme, že změna $\exp[\beta H_0]\rho$ s teplotou je opravdu malá – úměrná poruchovému členu hamiltoniánu

$$\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\exp[\beta H_0]\rho\right) = \exp[\beta H_0]H_0\,\rho + \exp[\beta H_0]\frac{\partial \rho}{\partial \beta} = \\ &\exp[\beta H_0]H_0\,\rho + \exp[\beta H_0]H\,\rho = -\exp[\beta H_0]H_1\,\rho \quad . \end{aligned} \tag{14.3}$$

Integrací (14.3) v intervalu $(0,\beta)$ dostáváme

$$\exp[\beta H_0]\rho(\beta) - 1 = -\int_0^\beta \exp[\beta' H_0]H_1\,\rho(\beta')\,d\beta' \tag{14.4}$$

a po vynásobení obou stran rovnice zleva $\exp[-\beta H_0]$

$$\rho(\beta) = \rho_0(\beta) - \int_0^\beta \rho_0(\beta-\beta')H_1\,\rho(\beta')\,d\beta' \quad . \tag{14.5}$$

Rovnici (14.5) pak můžeme řešit iterační metodou

$$\rho_n(\beta) = \rho_0(\beta) - \int_0^{\beta} \rho_0(\beta-\beta') H_1 \rho_{n-1}(\beta') \, d\beta' \quad , \quad n = 1, 2, \ldots \tag{14.6}$$

Máme tak

$$\begin{aligned} \rho(\beta) &= \rho_0(\beta) - \int_0^{\beta} \rho_0(\beta-\beta') H_1 \rho_0(\beta') \, d\beta' + \\ &\int_0^{\beta} \rho_0(\beta-\beta') H_1 \int_0^{\beta'} \rho_0(\beta'-\beta'') H_1 \rho_0(\beta'') \, d\beta'' \, d\beta' - \ldots \end{aligned} \tag{14.7}$$

V souřadnicové representaci máme (napíšeme jen první aproximaci)

$$\begin{aligned} \rho(x, x', \beta) &= \langle x | \rho(\beta) | x' \rangle = \rho_0(x, x', \beta) - \\ &\int_0^{\beta} \langle x | \rho_0(\beta-\beta') \int |y\rangle \, dy \, \langle y | H_1 \int |y'\rangle \, dy' \, \langle y' | \rho_0(\beta') | x' \rangle \, d\beta' + \ldots \end{aligned} \tag{14.8}$$

Ve (14.8) jsme vložili jednotkové operátory

$$\int |y\rangle \, dy \, \langle y| = \int |y'\rangle \, dy' \, \langle y'| = 1 \quad . \tag{14.9}$$

Dále předpokládáme, že porucha H_1 představuje lokální interakci, tj.

$$\langle y | H_1 | y' \rangle = V(y) \delta(y - y') \quad . \tag{14.10}$$

Dosazení (14.10) do (14.8) dává

$$\rho(x, x', \beta) = \rho_0(x, x', \beta) - \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\beta} \rho_0(x, y, \beta-\beta') V(y) \rho_0(y, x', \beta') \, d\beta' \, dy + \ldots \tag{14.11}$$

14.2 Feynmanův operátorový počet

Máme-li spočítat poruchovým počtem volnou energii

$$\exp[-\beta F] = \mathrm{Tr}\{\exp[-\beta H]\} \quad , \tag{14.12}$$

musíme nejprve nějakým způsobem „rozplést" operátory H_0 a H_1 ve výrazu pro matici hustoty ρ. Pro tento případ objevil Feynman zvlášť vhodný formalismus „operátorového rozplétání". V poněkud matematicky upravené formě vypadá Feynmanův formalismus následovně.

14.2.1 Základní pojmy

Mějme prostor $\mathfrak{C}$ spojitých komplexních funkcí na intervalu $[0,1]$ a jeho zobrazení $\mathfrak{M}$ do $\mathbb{C}$ (přesněji zobrazení kartézských součinů $\mathfrak{C}$ zobrazení do $\mathbb{C}$)

$$\mathfrak{M}(f_1, f_2, \ldots, f_k) = \int_0^1 f_1(t)\, d\mu_1(t) \int_0^1 f_2(t)\, d\mu_2(t) \ldots \int_0^1 f_k(t)\, d\mu_k(t) \quad . \tag{14.13}$$

Zobecnění na operátory není triviální. Mějme teď zobrazení $\mathfrak{C}(\mathfrak{A})$ spojitých funkcí z $[0,1]$ do algebry operátorů $\mathfrak{A}$. Pokud $A_t \in \mathfrak{A}, B_t \in \mathfrak{A}$ pro každé $t \in [0,1]$, takže $A_t \in \mathfrak{C}(\mathfrak{A}), B_t \in \mathfrak{C}(\mathfrak{A})$, má výraz

$$\int_0^1 A_t\, d\mu_1(t) \int_0^1 B_s\, d\mu_2(s) \tag{14.14}$$

smysl (pokud integrál existuje), avšak může být

$$\int_0^1 A_t\, d\mu_1(t) \int_0^1 B_s\, d\mu_2(s) \neq \int_0^1 B_s\, d\mu_2(s) \int_0^1 A_t\, d\mu_1(t) \quad . \tag{14.15}$$

Jsou-li míry $\varepsilon_1(t)$ a $\varepsilon_2(s)$ soustředěny do bodů t_0 a s_0, máme ze (14.15)

$$A_{t_0} B_{s_0} \neq B_{s_0} A_{t_0} \quad , \quad AB - BA \neq 0 \quad . \tag{14.16}$$

Tady vidíme, že operátory mohou odpovídat konstantním funkcím, přesto je možno formalismus používat. Feynman zavádí operaci rozpletení operátorů, kterou budeme značit složenými závorkami (není to tedy v této kapitole znak antikomutátoru)

$$\{A_t B_s\} = \begin{cases} A_t B_s & \text{pro} \quad t > s \\ B_s A_t & \text{pro} \quad t < s \\ \dfrac{1}{2}(A_t B_s + B_s A_t) & \text{pro} \quad t = s \end{cases} \quad . \tag{14.17}$$

Platí vždy

$$\{\mathfrak{C} + \mathfrak{C}'\} = \{\mathfrak{C}\} + \{\mathfrak{C}'\} \quad . \tag{14.18}$$

Pokud všechny operátory v $\mathfrak{C}'$ působí před libovolným z operátorů v $\mathfrak{C}$. Platí pak

$$\{\mathfrak{C}\mathfrak{C}'\} = \{\mathfrak{C}\}\{\mathfrak{C}'\} \quad . \tag{14.19}$$

Příklad:

$$\begin{aligned} \{\exp[A_0 + B_1]\} &= \left\{ I + (A_0 + B_1) + \frac{1}{2}(A_0 + B_1)^2 + \cdots \right\} = \\ & I + A_0 + B_1 + \frac{1}{2}A_0^2 + B_1 A_0 + \frac{1}{2}B_1^2 + \cdots \quad , \end{aligned} \tag{14.20}$$

ale

$$\exp[A_0+B_1]=I+(A_0+B_1)+\frac{1}{2}(A_0+B_1)(A_0+B_1)+\cdots=$$
$$I+A_0+B_1+\frac{1}{2}\left(A_0^2+B_1A_0+A_0B_1+B_1^2\right)+\cdots \quad . \tag{14.21}$$

14.2.2 Tři příklady pro *g*(*a*,*b*)=*a*.*b*

Operátoru A přidáme parametr odpovídající Lebesgueově míře, operátoru B Diracovu míru soustředěnou v pravém krajním bodě, tedy

$$A=\int_0^1 A(t)\,dt \quad , \quad B=\int_0^1 B(s)\,\delta(s-1+0)\,ds \quad \Rightarrow \quad \{AB\}=BA \quad , \tag{14.22}$$

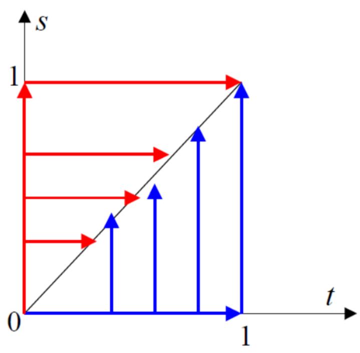
je-li naopak

$$A=\int_0^1 A(t)\,dt \quad , \quad B=\int_0^1 B(s)\,\delta(s-0)\,ds \quad \Rightarrow \quad \{AB\}=AB \quad . \tag{14.23}$$

Při standardním přiřazení si integrační oblast podle obrázku vhodně rozdělíme na dva trojúhelníky, takže máme

$$\{AB\}=\left\{\int_0^1\int_0^1 dt\,ds\,A(t)\,B(s)\right\}=\int_0^1 dt\,A(t)\int_0^t ds\,B(s)+\int_0^1 ds\,B(s)\int_0^s dt\,A(t)=$$
$$AB\int_0^1 dt\int_0^t ds+BA\int_0^1 ds\int_0^s dt=\frac{1}{2}(AB+BA) \quad . \tag{14.24}$$

.



Máme tak z jedné funkce při komutativních proměnných tři různé funkce nekomutativních proměnných – a jistě se dají konstruovat další.

14.2.3 Věta o uspořádání operátorů

V tomto odstavci přebíráme postup z článku Miranker W.L., Weiss B.: The Feynman operator calculus, SIAM Review 8 (1966), 224 – 232. Podstatný výsledek pro exponenciální funkci operátorů je identický s výsledkem, získaným Feynmanem, ale v článku uváděná teorie je obecnější.

Věta: Pro $A(t)\equiv A$, $B(t)\equiv B$ na intervalu $0\le t\le 1$ platí

$$\left\{\left[\int_0^1 A(t)\,dt\right]^k \left[\int_0^1 B(t)\,dt\right]^l\right\} = \frac{k!\,l!}{(k+l)!}\sum_{\alpha_n,\beta_n=0,1} A^{\alpha_1} B^{\beta_1} A^{\alpha_2} B^{\beta_2}\ldots \quad , \tag{14.25}$$

kde $A^{\alpha_1} B^{\beta_1} A^{\alpha_2} B^{\beta_2}\ldots$ jsou všechny různé součiny s *k* operátory *A* a *l* operátory *B*, tedy

$$\sum_n \alpha_n = k \quad , \quad \sum_n \beta_n = l \quad . \tag{14.26}$$

Důkaz vychází z přechodu od integrálu

$$\{\ \} = \left\{\int_0^1 \ldots \int_0^1 A(t_1)\ldots A(t_k)\,B(s_1)\ldots B(s_l)\,dt_1\ldots dt_k\,ds_1\ldots ds_l\right\} \tag{14.27}$$

k součtu integrálů přes všechny permutace proměnných $t_1,\ldots,t_k,s_1,\ldots,s_l$

$$\{\ \} = \left\{\sum_\Pi \int_{0\le\Pi(t_1)\le\cdots\Pi(s_l)\le 1}\ldots\int C\big(\Pi(s_l)\big)\ldots C\big(\Pi(t_1)\big)\,dt_1\ldots dt_k\,ds_1\ldots ds_l\right\} \quad , \tag{14.28}$$

kde

$$C\big(\Pi(\cdot)=t_n\big) = A(t_n)\equiv A \quad , \quad C\big(\Pi(\cdot)=s_n\big) = B(s_n)\equiv B \quad . \tag{14.29}$$

Faktor $(k+l)!$ je dán plochou (původně čtvercové oblasti o straně jednotkové délky) vytvořenou podmínkou $0\le\Pi(t_1)\le\cdots\Pi(s_l)\le 1$, členů které se liší jenom záměnou *A* je *k*!, obdobně členů které se liší jenom záměnou *B* je *l*! Máme tak například

$$\{A\} = A \quad , \quad \{AB\} = \frac{1}{2}(AB+BA) \quad , \quad \{A^2 B\} = \frac{1}{3}\left(A^2 B + ABA + BA^2\right) \quad . \tag{14.30}$$

Věta: Jsou-li *f*, *g*, ξ a η analytické funkce splňující rovnici

$$f(x+y) = g\big(\xi(x),\eta(y)\big) \tag{14.31}$$

a platí $A(t)\equiv A$, $B(t)\equiv B$ na intervalu $0\le t\le 1$, pak

$$\left\{g\left(\xi\left(\int_0^1 A(t)\,dt\right),\eta\left(\int_0^1 B(t)\,dt\right)\right)\right\} = f(A+B) \quad . \tag{14.32}$$

Pro důkaz nejprve zapíšeme mocninné rozvoje

$$\begin{aligned} f(x+y) &= \sum_{k=0}^\infty f_k (x+y)^k = \sum_{m=0}^\infty\sum_{n=0}^\infty f_{m+n}\binom{m+n}{n} x^m y^n \quad , \\ g(\xi,\eta) &= \sum_{\alpha,\beta} g_{\alpha\beta}\,\xi^\alpha\eta^\beta = \sum_{m=0}^\infty\sum_{n=0}^\infty\left(\sum_{\alpha,\beta} g_{\alpha\beta}\,\xi_m(\alpha)\,\eta_n(\beta)\right) x^m x^n \quad . \end{aligned} \tag{14.33}$$

Porovnáním koeficientů u stejných mocnin $x^m y^n$ dostáváme f_{m+n} a tak můžeme psát

$$\left\{ g\left(\xi\left(\int_0^1 A(t)\,dt \right), \eta\left(\int_0^1 B(t)\,dt \right) \right) \right\} =$$

$$\sum_{\alpha,\beta} g_{\alpha\beta} \left\{ \left[\int_0^1 A(t)\,dt \right]^m \left[\int_0^1 B(t)\,dt \right]^n \right\} \xi_m(\alpha)\eta_n(\beta) = \tag{14.34}$$

$$\sum_{m=0}^{\infty}\sum_{n=0}^{\infty} \binom{m+n}{n} f_{m+n} \left\{ \left[\int_0^1 A(t)\,dt \right]^m \left[\int_0^1 B(t)\,dt \right]^n \right\} \quad .$$

Podle již dokázaného můžeme výraz $\{\cdot\}$ rozplést tak, že (14.34) je právě řada pro $f(A+B)$.

14.2.4 Rozpletení exponenciální funkce součtu dvou operátorů

Ve statistické fyzice se jedná o aproximativní výraz pro

$$f = \exp\left[-\beta\left(H_0 + H_1 \right) \right] \quad . \tag{14.35}$$

Nejdůležitějším důsledkem věty (14.32) je tedy pro nás (pro $A(t) \equiv A$, $B(t) \equiv B$ na intervalu $0 \le t \le 1$)

$$\exp[A+B] = \left\{ \exp\left[\int_0^1 A(t)\,dt \right] \exp\left[\int_0^1 B(t)\,dt \right] \right\} \quad . \tag{14.36}$$

Rozvoj druhé z exponenciálních funkcí vede na

$$\exp[A+B] = \exp[A] + \left\{ \exp\left[\int_0^1 A(t)\,dt \right] \int_0^1 B(t)\,dt \right\} + \frac{1}{2!}\left\{ \exp\left[\int_0^1 A(t)\,dt \right] \left(\int_0^1 B(t)\,dt \right)^2 \right\} + \cdots \quad . \tag{14.37}$$

Upravíme

$$\left\{ \exp\left[\int_0^1 A(t)\,dt \right] \int_0^1 B(t)\,dt \right\} = \int_0^1 \exp\left[\int_t^1 A(s)\,ds \right] B(t) \exp\left[\int_0^t A(s)\,ds \right] dt = \int_0^1 \exp\left[(1-t)A \right] B \exp[tA]\,dt \quad . \tag{14.38}$$

Označíme

$$S_0(t) = \exp[tA] \quad , \quad S_1(t) = \int_0^t \exp\left[(1-s)A \right] B\, S_0(s)\,ds \tag{14.39}$$

a obecně

$$S_n(t) = \frac{1}{n!}\int_0^t \exp\left[(1-s)A \right] B\, S_{n-1}(s)\,ds \quad . \tag{14.40}$$

Potom se (indukcí) přesvědčíme, že můžeme zapsat (14.36) jako

$$\exp[A+B]=\sum_{n=0}^{\infty} S_n(t=1) \quad . \tag{14.41}$$

14.3 Nerovnost pro volnou energii (1)

Pro užití vztahu (14.41) pro výpočet volné energie je účelné změnit interval z $[0,1]$ na $[0,\beta]$ a zvolit operátory jako $A=-H_0$, $B=-H_1$, takže budeme mít

$$\begin{aligned}\exp[-\beta(H_0+H_1)] &= \exp[-\beta H_0]-\int_0^\beta du \exp[-(\beta-u)H_0]H_1\exp[-uH_0]+\\ &\int_0^\beta du_1\int_0^{u_1} du_2 \exp[-(\beta-u_1)H_0]H_1\exp[-(u_1-u_2)H_0]H_1\exp[-u_2H_0]-\cdots \quad .\end{aligned} \tag{14.42}$$

Při výpočtu budeme využívat vztahu $\mathrm{Tr}(O_1O_2)=\mathrm{Tr}(O_2O_1)$, který obecně v prostoru nekonečné dimenze neplatí. Spektrum operátoru $\exp[-\beta H_0]$ však zaručuje platnost uvedené záměny. V prvním integrandu volíme $O_2=\exp[-uH_0]$, ve druhém $O_2=\exp[-u_2H_0]$. Máme tedy

$$\begin{aligned}&\exp[-\beta F]=\\ &\mathrm{Tr}\big(\exp[-\beta(H_0+H_1)]\big)=\mathrm{Tr}\big(\exp[-\beta H_0]\big)-\int_0^\beta du\,\mathrm{Tr}\big(\exp[-\beta H_0]H_1\big)+\\ &\int_0^\beta du_1\int_0^{u_1} du_2\,\mathrm{Tr}\big(\exp[-\beta H_0]\exp[(u_1-u_2)H_0]H_1\exp[-(u_1-u_2)H_0]H_1\big)-\cdots \quad .\end{aligned} \tag{14.43}$$

Substituce $u_1=v$, $u_2=v-w$ převede druhý integrál ve (14.43) na

$$\int_0^\beta dv\int_0^v dw\,\mathrm{Tr}\big(\exp[-\beta H_0]\exp[wH_0]H_1\exp[-wH_0]H_1\big) \quad , \tag{14.44}$$

substituce $u_1=\beta-v$, $u_2=w-v$ na

$$\begin{aligned}&\int_0^\beta dv\int_v^\beta dw\,\mathrm{Tr}\big(\exp[-wH_0]H_1\exp[-\beta H_0]\exp[wH_0]H_1\big)=\\ &\int_0^\beta dv\int_v^\beta dw\,\mathrm{Tr}\big(\exp[-\beta H_0]\exp[wH_0]H_1\exp[-wH_0]H_1\big) \quad .\end{aligned} \tag{14.45}$$

V poslední rovnosti jsme zaměnili pořadí operátorů ve stopě součinu s volbou $O_1=\exp[-wH_0]H_1$. Vezmeme-li teď průměrnou hodnotu (14.44) a (14.45), zbavíme se závislosti na proměnné v a dostáváme výraz

$$
\begin{aligned}
&\exp[-\beta F] = \exp[-\beta F_0] - \int_0^{\beta} du\, \mathrm{Tr}\big(\exp[-\beta H_0] H_1\big) + \\
&\frac{\beta}{2}\int_0^{\beta} du\, \mathrm{Tr}\big(\exp[-\beta H_0]\exp[u H_0] H_1 \exp[-u H_0] H_1\big) - \cdots \quad .
\end{aligned}
\tag{14.46}
$$

V dalším budeme psát $H_1 = \xi V$, tedy pro $H(\xi) = H_0 + \xi V$ je $H(0) = H_0$ a $H(1) = H$. Vlastní vektory a vlastní hodnoty operátoru H_0 budeme značit $|n\rangle$ a E_n. Pro stopy operátorů ve (14.46) máme tak

$$
\mathrm{Tr}\big(\exp[-\beta H_0] V\big) = \sum_n \langle n|\exp[-\beta H_0] V|n\rangle = \sum_n \exp[-\beta E_n] V_{nn}
\tag{14.47}
$$

a

$$
\begin{aligned}
&\mathrm{Tr}\big(\exp[-\beta H_0]\exp[u H_0] V \exp[-u H_0] V\big) = \\
&\sum_n \sum_m \langle n|\exp[-\beta H_0]\exp[u H_0] V|m\rangle\langle m|\exp[-u H_0] V|n\rangle = \\
&\qquad\qquad \sum_{m,n} \exp[-\beta E_n]\exp\big[u(E_n - E_m)\big] V_{nm} V_{mn} \quad .
\end{aligned}
\tag{14.48}
$$

Vztah (14.46) je teď

$$
\begin{aligned}
&\exp[-\beta F] = \exp[-\beta F_0] - \xi \sum_n \beta V_{nn} \exp[-\beta E_n] + \\
&\frac{\xi^2}{2}\sum_{m,n} \beta |V_{mn}|^2 \frac{\exp[-\beta E_m] - \exp[-\beta E_n]}{E_n - E_m} - \cdots \quad .
\end{aligned}
\tag{14.49}
$$

Volnou energii napíšeme také jako mocninný rozvoj

$$
F = F_0 + \xi F_1 + \xi^2 F_2 + \cdots \quad ,
\tag{14.50}
$$

takže

$$
\exp[-\beta F] = \exp[-\beta F_0]\left(1 - \xi \beta F_1 + \xi^2\left(\frac{1}{2}\beta^2 F_1^2 - \beta F_2\right) + \cdots\right) \quad .
\tag{14.51}
$$

Porovnání (14.49) a (14.51) dává

$$
F_1 = \exp[\beta F_0] \sum_n V_{nn} \exp[-\beta E_n] = \frac{\mathrm{Tr}\big(H_1 \exp[-\beta H_0]\big)}{\mathrm{Tr}\big(\exp[-\beta H_0]\big)}
\tag{14.52}
$$

a

$$F_2 = \frac{\beta}{2}\exp\left[2\beta F_0\right]\cdot$$
$$\left(\left(\sum_n V_{nn}\exp\left[-\beta E_n\right]\right)^2 - \left(\sum_n \left|V_{nn}\right|^2 \exp\left[-\beta E_n\right]\right)\left(\sum_n \exp\left[-\beta E_n\right]\right)\right) \tag{14.53}$$
$$-\frac{\beta}{2}\sum_{\substack{m,n\\ m\neq n}} \left|V_{mn}\right|^2 \frac{\exp\left[-\beta E_m\right]-\exp\left[-\beta E_n\right]}{E_n - E_m} \quad .$$

Druhý člen na pravé straně (14.53) je zjevně záporný, že není kladný i první člen je vidět z Cauchyho – Schwarzovy nerovnosti (pro skalární součiny)

$$\left|\sum_n a_n b_n\right|^2 \le \left(\sum_n \left|a_n\right|^2\right)\left(\sum_n \left|b_n\right|^2\right) \quad , \tag{14.54}$$

zvolíme-li

$$a_n = V_{nn}\exp\left[-\frac{\beta}{2}E_n\right] \quad , \quad b_n = \exp\left[-\frac{\beta}{2}E_n\right] \quad . \tag{14.55}$$

Máme tedy pro koeficient F_2 dokázáno, že $F_2 < 0$. Pokud chceme s jistotou ukázat, že platí

$$\frac{d^2 F(\xi)}{d\xi^2} < 0 \tag{14.56}$$

pro všechna ξ (tedy také pro $\xi = 1$), musíme postup poněkud zobecnit. Pro další výpočty přepíšeme náš výsledek do tvaru

$$F \le F_a \quad , \tag{14.57}$$

kde

$$F_a = F_0 + \sum_n w_n V_{nn} - \frac{\beta}{2}\left(\left(\sum_n w_n \left|V_{nn}\right|^2\right) - \left(\sum_n w_n V_{nn}\right)^2\right) - \frac{1}{2}\sum_{\substack{m,n\\ m\neq n}} \left|V_{mn}\right|^2 \frac{w_m - w_n}{E_n - E_m} \quad , \tag{14.58}$$

přitom E_n jsou vlastní hodnoty operátoru H_0 a

$$w_n = \frac{\exp\left[-\beta E_n\right]}{\sum_n \exp\left[-\beta E_n\right]} \quad . \tag{14.59}$$

V první aproximaci je možno zápis nerovnosti zkrátit na

$$F \le F_a \quad , \quad F_a = F_0 + \left\langle H - H_0 \right\rangle_0 \quad . \tag{14.60}$$

14.4 Nerovnost pro volnou energii (2)

V tomto odstavci postupujeme podle kapitoly Minimální princip pro volnou energii v knize S.V. Tjablikov: Metody kvantovoj teorii magnetizma (Nauka, Moskva 1975).

Věta: Hamiltonián soustavy až je $H = H_0 + H_1$. Potom platí nerovnost

$$F \le F_0 + \frac{\mathrm{Tr}\left(H_1 \exp[-\beta H_0]\right)}{\mathrm{Tr}\left(\exp[-\beta H_0]\right)} \quad , \tag{14.61}$$

kde volné energie jsou

$$F = -\frac{1}{\beta}\ln\left(\mathrm{Tr}\left(\exp[-\beta H]\right)\right) \quad , \quad F_0 = -\frac{1}{\beta}\ln\left(\mathrm{Tr}\left(\exp[-\beta H_0]\right)\right) \quad . \tag{14.62}$$

Důkaz: Ať H je funkcí nějakého parametru ξ, tedy $H = H(\xi)$. Dále uvažujme veličinu $\exp\left[H(\xi)t\right]$, kde t je nějaký další parametr. Zřejmě platí

$$\frac{d}{dt}\exp\left[H(\xi)t\right] = H(\xi)\exp\left[H(\xi)t\right] \quad . \tag{14.63}$$

Z (14.63) dostaneme

$$\begin{gathered} \frac{d}{dt}\left(\frac{d}{d\xi}\exp\left[H(\xi)t\right]\right) = \frac{d}{d\xi}\left(\frac{d}{dt}\exp\left[H(\xi)t\right]\right) = \\ H(\xi)\frac{d}{d\xi}\exp\left[H(\xi)t\right] + \frac{dH(\xi)}{d\xi}\exp\left[H(\xi)t\right] \quad , \\ \left.\frac{d}{d\xi}\exp\left[H(\xi)t\right]\right|_{t=0} = 0 \quad . \end{gathered} \tag{14.64}$$

Definujeme dále

$$\frac{d}{d\xi}\exp\left[H(\xi)t\right] = \exp\left[H(\xi)t\right]U(t) \quad , \tag{14.65}$$

takže máme

$$\frac{dU(t)}{dt} = \exp\left[-H(\xi)t\right]\frac{dH(\xi)}{d\xi}\exp\left[H(\xi)t\right] \quad , \quad \left.U(t)\right|_{t=0} = 0 \quad . \tag{14.66}$$

Z předchozích dvou vztahů dostáváme

$$\begin{gathered} \frac{d}{d\xi}\exp\left[H(\xi)\right] = \exp\left[H(\xi)\right]U(1) = \\ \exp\left[H(\xi)\right]\int_0^1 \exp\left[-H(\xi)t\right]\frac{dH(\xi)}{d\xi}\exp\left[H(\xi)t\right]dt \quad . \end{gathered} \tag{14.67}$$

Vezměme teď speciální případ $H(\xi) = A + \xi B$ a počítejme stopu obou stran rovnice (14.67)

$$
\begin{aligned}
&\mathrm{Tr}\left(\frac{d}{d\xi}\exp[A+\xi B]\right)=\frac{d}{d\xi}\mathrm{Tr}\big(\exp[A+\xi B]\big)=\\
&\mathrm{Tr}\left(\exp[A+\xi B]\int_0^1\exp\big[-(A+\xi B)t\big]B\exp\big[(A+\xi B)t\big]dt\right)=\\
&\qquad\qquad\mathrm{Tr}\big(\exp[A+\xi B]B\big)\quad,
\end{aligned}
\tag{14.68}
$$

takġe

$$
\begin{aligned}
&\frac{d}{d\xi}\mathrm{Tr}\big(\exp[A+\xi B]\big)=\mathrm{Tr}\big(\exp[A+\xi B]B\big)\quad\Rightarrow\\
&\frac{d^2}{d\xi^2}\mathrm{Tr}\big(\exp[A+\xi B]\big)=\frac{d}{d\xi}\mathrm{Tr}\big(\exp[A+\xi B]B\big)=\\
&\mathrm{Tr}\left(\exp[A+\xi B]\int_0^1\exp\big[-(A+\xi B)t\big]B\exp\big[(A+\xi B)t\big]dt\right)B\quad.
\end{aligned}
\tag{14.69}
$$

Stopu spoļítáme pomocí vlastních vektorŢ operátoru $H(\xi)=A+\xi B$

$$
(A+\xi B)|n\rangle=\varepsilon_n|n\rangle\quad.
\tag{14.70}
$$

Máme

$$
\begin{aligned}
&\frac{d^2}{d\xi^2}\mathrm{Tr}\big(\exp[A+\xi B]\big)=\\
&\sum_n\sum_m\exp[\varepsilon_n]\int_0^1\exp[-\varepsilon_n t]B_{nm}\exp[\varepsilon_m t]dt\,B_{mn}=\\
&\sum_{n,m}|B_{mn}|^2\,\frac{\exp[\varepsilon_m]-\exp[\varepsilon_n]}{\varepsilon_m-\varepsilon_n}\ge 0\quad.
\end{aligned}
\tag{14.71}
$$

Platí

$$
\begin{aligned}
&\frac{d^2 f}{d\xi^2}\ge 0\Rightarrow\int_0^{\xi}f''(t)dt=f'(\xi)-f'(0)\ge 0\Rightarrow\\
&\int_0^{\xi}\big(f'(t)-f'(0)\big)dt=f(\xi)-f(0)-f'(0)\xi\ge 0\quad.
\end{aligned}
\tag{14.72}
$$

Pro stopy operátorŢ plyne z (14.71)

$$
\mathrm{Tr}\big(\exp[A+\xi B]\big)\ge\mathrm{Tr}\big(\exp[A]\big)+\mathrm{Tr}\big(\exp[A]B\big)\quad.
\tag{14.73}
$$

Zvolíme nyní $\xi=1$ a dále

$$
A=-\beta H_0\quad,\quad B=-\beta\big(H_1-\bar{H}_1\big)\quad,\quad \bar{H}_1=\frac{\mathrm{Tr}\big(H_1\exp[-\beta H_0]\big)}{\mathrm{Tr}\big(\exp[-\beta H_0]\big)}\quad.
\tag{14.74}
$$

Po malé úpravĐ dostaneme

$$\mathrm{Tr}\Big(\exp\big[-\beta\left(H_0+H_1\right)\big]\Big)\geq\exp\big[-\beta\bar{H}_1\big]\,\mathrm{Tr}\Big(\exp\big[-\beta H_0\big]\Big)\quad . \tag{14.75}$$

Po zlogaritmování a dosazení výrazů pro volnou energii dostáváme vztah (14.61), který jsme měli dokázat.

15. Příklady použití poruchové teorie

15.1 Klasická aproximace

Vyjdeme ze vztahů (14.58) a (14.59)

$$\begin{gathered} F_a = F_0+\sum_n w_n V_{nn}-\frac{\beta}{2}\left(\left(\sum_n w_n\left|V_{nn}\right|^2\right)-\left(\sum_n w_n V_{nn}\right)^2\right)-\frac{1}{2}\sum_{\substack{m,n\\ m\neq n}}\left|V_{mn}\right|^2\frac{w_m-w_n}{E_n-E_m}\quad , \\ w_n=\frac{\exp\left[-\beta E_n\right]}{\sum_n\exp\left[-\beta E_n\right]}\quad . \end{gathered}\tag{15.1}$$

Pro vysoké teploty (malé hodnoty β), kdy jsou rozdíly mezi energiovými hladinami malé ve srovnání s $k_B T$, můžeme aproximovat

$$\frac{w_m-w_n}{E_n-E_m}=w_n\frac{\exp\left[\beta\left(E_n-E_m\right)\right]-1}{E_n-E_m}\approx\beta w_n\quad , \tag{15.2}$$

takže dostáváme

$$F=F_0+\sum_n w_n V_{nn}-\frac{\beta}{2}\left(\sum_n w_n\underbrace{\sum_m V_{nm}V_{mn}}_{\left(V^2\right)_{nn}}-\left(\sum_n w_n V_{nn}\right)^2\right)\quad . \tag{15.3}$$

Zavedeme-li pro střední hodnotu označení

$$\langle f\rangle=\sum_n w_n f_n\quad , \tag{15.4}$$

můžeme (15.3) zapsat jako

$$F=F_0+\langle V\rangle-\frac{1}{2k_B T}\left\langle\left(V-\langle V\rangle\right)^2\right\rangle\quad . \tag{15.5}$$

K tomuto výrazu dospějeme klasickým výpočtem (čárka u integrálu znamená, že ekvivalentní oblasti fázového prostoru se berou jen jednou)

$$\begin{gathered} \exp\left[-\frac{F}{k_B T}\right]=\int'\exp\left[-\frac{E_0(p,q)+\xi V(p,q)}{k_B T}\right]d\Gamma\approx \\ \int'\exp\left[-\frac{E_0(p,q)}{k_B T}\right]\left(1-\xi\frac{V(p,q)}{k_B T}+\frac{1}{2}\xi^2\left(\frac{V(p,q)}{k_B T}\right)^2\right)d\Gamma\quad . \end{gathered}\tag{15.6}$$

Volnou energii také napíšeme jako $F \approx F_0 + \xi F_1 + \xi^2 F_2$, výraz na levé straně je pak

$$\exp\left[-\frac{F}{k_B T}\right] \approx \exp\left[-\frac{F_0}{k_B T}\right]\left(1 - \xi \frac{F_1}{k_B T} + \xi^2\left(\frac{1}{2}\left(\frac{F_1}{k_B T}\right)^2\right) - \frac{F_2}{k_B T}\right) \quad . \tag{15.7}$$

Porovnáme koeficienty u mocnin ξ a dostáváme (položíme pak jako obvykle $\xi = 1$)

$$\begin{aligned} F = F_0 + &\int \exp\left[\frac{F_0 - E_0(p,q)}{k_B T}\right]\left(V(p,q) - \frac{(V(p,q))^2}{2 k_B T}\right) d\Gamma + \\ &\frac{1}{2 k_B T}\left(\int \exp\left[\frac{F_0 - E_0(p,q)}{k_B T}\right] V(p,q)\, d\Gamma\right)^2 \quad , \end{aligned} \tag{15.8}$$

kde

$$F_0 = -k_B T \ln \int \exp\left[-\frac{E_0(p,q)}{k_B T}\right] d\Gamma \quad . \tag{15.9}$$

Zavedením označení pro střední hodnotu

$$\langle f \rangle = \int f(p,q) \exp\left[\frac{F_0 - E_0(p,q)}{k_B T}\right] d\Gamma \tag{15.10}$$

přejde (15.8) na (15.5).

15.2 Anharmonický oscilátor

Jestliže přibereme ve výrazu pro lineární oscilátor kubický člen v rozvoji potenciální energie, je vhodné už dopředu předpokládat, že střední poloha není $x = 0$, ale nějaký obecný bod $x = a$. Máme pak

$$H = H_0 + H_1 \quad , \tag{15.11}$$

kde

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}(x-a)^2 \quad , \quad H_1 = f x^3 + \frac{m\omega^2}{2}\left[x^2 - (x-a)^2\right] \quad . \tag{15.12}$$

Přejdeme k nové souřadnici $y = x - a$, takže

$$\begin{aligned} H_0 &= \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} y^2 \quad , \\ H_1(y) &= f y^3 + 3 f a y^2 + \left(3 f a + m\omega^2\right) a y + \left(f a + \frac{m\omega^2}{2}\right) a^2 \quad . \end{aligned} \tag{15.13}$$

Ze vztahu (12.52)

$$\rho_U(y,y,T)=\left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar\sinh\frac{\hbar\omega}{k_B T}}\right)^{1/2}\exp\left[-\frac{m\omega}{\hbar}y^2\tanh\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right] \qquad (15.14)$$

spočteme volnou energii

$$\exp\left[\frac{F_0}{k_B T}\right]=\frac{1}{\int\limits_{-\infty}^{\infty}\rho_U(x,x,T)\,dx}=2\sinh\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \quad , \qquad (15.15)$$

takže pro normovanou matici hustoty máme

$$\rho(y,y,T)=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\tanh\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^{1/2}\exp\left[-\frac{m\omega}{\hbar}y^2\tanh\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right] \quad . \qquad (15.16)$$

Liché mocniny y ve výrazu pro $H_1(y)$ dají při výpočtu střední hodnoty nulový příspěvek, takže zůstává jen

$$\begin{aligned}\langle H_1\rangle &= \left(f\,a+\frac{m\omega^2}{2}\right)a^2\int\limits_{-\infty}^{\infty}\rho(y,y,T)\,dy+3\,f\,a\int\limits_{-\infty}^{\infty}y^2\rho(y,y,T)\,dy= \\ &\left(f\,a+\frac{m\omega^2}{2}\right)a^2+\frac{3}{2}f\,a\frac{\hbar}{m\omega}\coth\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \quad .\end{aligned} \qquad (15.17)$$

Zanedbáme člen $f\,a^3$, takže při minimalizaci $\langle H_1\rangle$ vzhledem k zatím volnému parametru a dostaneme

$$a=-\frac{3f}{2}\frac{\hbar}{m^2\omega^3}\coth\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \quad . \qquad (15.18)$$

Dosazení (15.18) do (15.17) dává (opět při zanedbání členu $f\,a^3$

$$\langle H_1\rangle=-\frac{1}{2}m\omega^2a^2=-\frac{9}{8}f^2\frac{\hbar^2}{m^3\omega^4}\left(\coth\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)^2 \qquad (15.19)$$

a tedy

$$F\approx k_B T\ln\left(2\sinh\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)-\frac{9}{8}f^2\frac{\hbar^2}{m^3\omega^4}\left(\coth\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)^2 \quad . \qquad (15.20)$$

15.3 Pohyb v ohraničené oblasti (jednorozměrný problém)

V tomto případě je

$$H=H_0+H_1=\frac{p^2}{2m}+V(x) \quad , \qquad (15.21)$$

kde

$$H_0=\frac{p^2}{2m}+\frac{m\omega^2}{2}\left(x-a\right)^2 \quad , \quad H_1=V\left(x\right)-\frac{m\omega^2}{2}\left(x-a\right)^2 \quad . \tag{15.22}$$

Můžeme v principu minimalizovat $\langle H_1\rangle$

$$\langle H_1\rangle=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\tanh\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{m\omega}{\hbar}y^2\tanh\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right]\left\{V\left(y+a\right)-\frac{m\omega^2}{2}y^2\right\}dy \tag{15.23}$$

vzhledem k parametrům a a ω, tj. získat rovnice

$$\frac{\partial\langle H_1\rangle}{\partial a}=0 \quad , \quad \frac{\partial\langle H_1\rangle}{\partial\omega}=0 \tag{15.24}$$

a řešit je vzhledem k těmto parametrům. Pro jiný než velmi speciální tvar potenciálu je to úloha určená k numerickému řešení.

15.4 Viriálový teorém po druhé

Budeme uvažovat o změnách souvisejících s infinitesimální změnou lineárních rozměrů

$$L\to L+\varepsilon L \quad . \tag{15.25}$$

Předtím připomeneme, že platí

$$P=-\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T=-\left.\frac{\partial F}{\partial L}\frac{dL}{dV}\right|_T=-\frac{1}{3V^{2/3}}\left.\frac{\partial F}{\partial L}\right|_T \quad\Rightarrow\quad 3PV=-L\left.\frac{\partial F}{\partial L}\right|_T \quad . \tag{15.26}$$

Máme

$$F_{L(1+\varepsilon)}\approx F_L+\left\langle H_{L(1+\varepsilon)}-H_L\right\rangle_{H_L} \quad . \tag{15.27}$$

Hamiltonián nerelativistických částic, jejichž interakce je binární a závisí pouze na vzdálenosti dané dvojice je

$$H_L=\sum_a\frac{p_a^2}{2m_a}+\sum_{\substack{a,b\\a<b}}V\left(r_{ab}\right) \quad . \tag{15.28}$$

Potom

$$\begin{aligned}H_{L(1+\varepsilon)}&=\sum_a\frac{p_a^2}{2m_a\left(1+\varepsilon\right)^2}+\sum_{\substack{a,b\\a<b}}V\left(\left(1+\varepsilon\right)r_{ab}\right)\approx\\ &H_L+\varepsilon\left\{-2\sum_a\frac{p_a^2}{2m_a}+\sum_{\substack{a,b\\a<b}}r_{ab}V'\left(r_{ab}\right)\right\} \quad ,\end{aligned} \tag{15.29}$$

a tedy

$$\frac{1}{\varepsilon}\left\langle H_{L(1+\varepsilon)} - H_L \right\rangle_{H_L} = -2\left\langle \sum_a \frac{p_a^2}{2m_a} \right\rangle + \left\langle \sum_{\substack{a,b\\a<b}} r_{ab} V'\left(r_{ab}\right) \right\rangle \quad . \tag{15.30}$$

Upravujme

$$L\frac{\partial F}{\partial L} \approx L\frac{F_{L(1+\varepsilon)} - F_L}{L\varepsilon} = \frac{\left\langle H_{L(1+\varepsilon)} - H_L \right\rangle_{H_L}}{\varepsilon} \quad . \tag{15.31}$$

Vztahy (15.26) a (15.30) dosazeny do (15.31) dávají viriálový teorém

$$3PV = 2\left\langle \sum_a \frac{p_a^2}{2m_a} \right\rangle - \left\langle \sum_{\substack{a,b\\a<b}} r_{ab} V'\left(r_{ab}\right) \right\rangle \quad . \tag{15.32}$$

15.5 Invariance volné energie

Pokud je hamiltonián pozměněn nějakou infinitezimální transformací charakterizovanou parametrem ε

$$H \quad \to \quad H\left(\varepsilon\right) \tag{15.33}$$

a volná energie se přitom nezmění

$$F = F\left(\varepsilon\right) \quad , \tag{15.34}$$

dostáváme vztah

$$\left\langle H\left(\varepsilon\right) - H \right\rangle_H = 0 \quad \Rightarrow \quad \left\langle \left.\frac{\partial H\left(\varepsilon\right)}{\partial \varepsilon}\right|_{\varepsilon=0} \right\rangle = 0 \quad . \tag{15.35}$$

V případě se změnou škály souřadnic a hamiltoniánem (15.28) je podmínkou konstantní volné energie nezávislost F na objemu (tedy $P=0$). Dostáváme tak

$$-2\left\langle \sum_a \frac{p_a^2}{2m_a} \right\rangle + \left\langle \sum_{\substack{a,b\\a<b}} r_{ab} V'\left(r_{ab}\right) \right\rangle = 0 \quad . \tag{15.36}$$

16. Nerovnovážný ideální plyn

16.1 Základní pojmy

Každý makroskopický stav ideálního plynu budeme charakterizovat následujícím způsobem. Rozdělíme všechny možné kvantové stavy do tříd blízkých stavů – každá třída obsahuje především stavy s velmi blízkou energií. Třídy očíslujeme pomocí indexů $j=1,2,\ldots$ Počet stavů v každé třídě označíme jako G_j, počet částic v této třídě jako N_j. Stav soustavy je tedy plně charakterizován souborem čísel $\{N_j\}$. Předpokládáme přirozeně, že G_j, ale také N_j jsou velká čísla.

Entropie soustavy je úměrná statistické váze daného makrostavu – tedy počtu způsobů, kterými lze tento stav realizovat. Jednotlivé třídy považujeme za nezávislé podsoustavy, máme tedy pro statistickou váhu celé soustavy

$$\Delta\Gamma = \prod_j \Delta\Gamma_j \quad . \tag{16.1}$$

16.2 Klasický plyn

Základním předpokladem pro klasickou soustavu je, že obsazení kvantových hladin je velmi řídké, tj. $\overline{n}_j = N_j / G_j \ll 1$ (přitom ale pořád N_j je dostatečně velké). Můžeme tak předpokládat, že se částice umisťují na hladiny nezávisle jedna na druhé (malá pravděpodobnost, že se „potkají" na určité hladině). Potom jde o pravděpodobnost obsazení každou z N_j částic jednoho z G_j stavů – variace s opakováním – ale podělenou počtem permutací N_j částic (částice jsou stejné)

$$\Delta\Gamma_j = \frac{G_j^{N_j}}{N_j!} \quad . \tag{16.2}$$

Pro entropii tak máme

$$S = k_B \ln\Delta\Gamma = k_B \sum_j \ln\Delta\Gamma_j = k_B \sum_j \left(N_j \ln G_j - \ln\left(N_j! \right) \right) \quad . \tag{16.3}$$

Po aproximaci

$$\ln\left(N! \right) \approx N \ln\frac{N}{e} \tag{16.4}$$

dostáváme pro entropii výraz

$$S = k_B \sum_j N_j \ln\frac{e\,G_j}{N_j} \quad . \tag{16.5}$$

Vztah (16.5) přepíšeme pomocí obsazovacích čísel na

$$S = k_B \sum_j G_j \overline{n}_j \ln\frac{e}{\overline{n}_j} \quad . \tag{16.6}$$

Ve stavu statistické rovnováhy nabývá entropie maximální hodnoty. Zapíšeme-li doplňující podmínky

$$\sum_j N_j = \sum_j G_j \overline{n}_j = N \quad , \quad \sum_j \varepsilon_j N_j = \sum_j \varepsilon_j G_j \overline{n}_j = U \quad , \tag{16.7}$$

hledáme extrém metodou Lagrangeových multiplikátorů

$$\frac{\partial}{\partial \overline{n}_k}\left(S + \alpha N + \beta U\right) = 0 \quad . \tag{16.8}$$

Derivování dává

$$G_k\left(-k_B \ln \overline{n}_k + \alpha + \beta \varepsilon_k\right) = 0 \quad , \tag{16.9}$$

odkud pro obsazovací čísla

$$\overline{n}_k = \exp\left[\frac{1}{k_B}\left(\alpha + \beta \varepsilon_k\right)\right] \quad . \tag{16.10}$$

Konstanty určíme z termodynamického vztahu, kdy při konstantním objemu je

$$dU = T\,dS + \mu\,dN \quad , \tag{16.11}$$

takže

$$\alpha = \frac{\mu}{T} \quad , \quad \beta = -\frac{1}{T} \tag{16.12}$$

a dostáváme skutečně Boltzmannovo rozdělení

$$\overline{n}_k = \exp\left[\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_B T}\right] \quad . \tag{16.13}$$

Poznámka: Při kvasiklasické situaci je

$$G_j = \frac{\Delta p_{(j)}\,\Delta q_{(j)}}{\left(2\pi\hbar\right)^s} = \Delta\tau_{(j)} \quad , \quad N_j = n\left(p_{(j)}, q_{(j)}\right)\Delta\tau_{(j)} \quad , \tag{16.14}$$

kde s je počet stupňů volnosti. Přejdeme pak od sumace k integraci a pro entropii dostáváme vztah

$$S = k_B \int n \ln\frac{e}{n}\,d\tau \quad . \tag{16.15}$$

16.3 Fermiho plyn

V každém kvantovém stavu může být jen jedna částice, ale celkově je mnoho N_j stále velmi velké číslo, stejného řádu jako G_j. Vzhledem k vlastnostem fermionů je statistická váha počtem kombinací bez opakování, takže máme

$$\Delta\Gamma_j = \frac{G_j!}{\left(G_j - N_j\right)!\,N_j!} \quad . \tag{16.16}$$

Entropie je (všechny faktoriály aproximujeme vztahem (16.4))

$$S = k_B \sum_j \left\{G_j \ln G_j - N_j \ln N_j - \left(G_j - N_j\right)\ln\left(G_j - N_j\right)\right\} \tag{16.17}$$

nebo přepsáno pomocí obsazovacích čísel

$$S=-k_B\sum_j G_j\left\{\bar{n}_j\ln\bar{n}_j+\left(1-\bar{n}_j\right)\ln\left(1-\bar{n}_j\right)\right\} \quad . \tag{16.18}$$

Přidáním doplňujících podmínek (16.7) a nalezením maximální hodnoty entropie dostaneme pro rovnovážný stav Fermi – Diracovo rozdělení

$$\bar{n}_k=\frac{\exp\left[\dfrac{\alpha+\beta\varepsilon_k}{k_B}\right]}{\exp\left[\dfrac{\alpha+\beta\varepsilon_k}{k_B}\right]+1} \tag{16.19}$$

neboli po dosazení ze (16.12)

$$\bar{n}_k=\frac{1}{\exp\left[\dfrac{\varepsilon_k-\mu}{k_BT}\right]+1} \quad . \tag{16.20}$$

V jaké limitě přejdeme od statistické váhy (16.16) ke klasické, dané vztahem (7.15)? Potřebné úpravy jsou

$$\begin{gathered}\left(G_j-N_j\right)!\approx\left(G_j-N_j\right)\ln\frac{G_j-N_j}{e}= \\ G_j\ln\frac{G_j}{e}-N_j\ln G_j+N_j+\left(G_j-N_j\right)\ln\left(1-\frac{N_j}{G_j}\right)\approx G_j!G_j^{-N_j} \quad ,\end{gathered} \tag{16.21}$$

kde zanedbáváme zbytek

$$N_j\ln G_j+N_j+\left(G_j-N_j\right)\ln\left(1-\frac{N_j}{G_j}\right)\approx\frac{N_j^2}{2G_j} \quad . \tag{16.22}$$

16.4 Boseho plyn

Na rozdíl od fermionů může být každý kvantový stav obsazen libovolným počtem bosonů. Statistická váha je daná počtem kombinací s opakováním. Standardní představa o výpočtu uvažuje rozmístění N_j kuliček do G_j přihrádek. Jde tedy o počet možných uspořádání souboru G_j-1+N_j hranic mezi přihrádkami a kuliček – to je $\left(G_j-1+N_j\right)!$. Pak je třeba nezapočítat identická uspořádání (hranice jsou stejné, kuličky jsou stejné). Statistická váha je tedy

$$\Delta\Gamma_j=\frac{\left(G_j+N_j-1\right)!}{\left(G_j-1\right)!N_j!} \quad . \tag{16.23}$$

Při výpočtu entropie kromě přibližného vyjádření logaritmu faktoriálu velkých čísel podle (16.4) zanedbáme také jedničku oproti G_j a dostáváme

$$S = k_B \sum_j \left\{ \left(G_j + N_j\right) \ln\left(G_j + N_j\right) - N_j \ln N_j - G_j \ln G_j \right\} \tag{16.24}$$

nebo přepsáno pomocí obsazovacích čísel

$$S = k_B \sum_j G_j \left\{ \left(1+\bar{n}_j\right) \ln\left(1+\bar{n}_j\right) - \bar{n}_j \ln \bar{n}_j \right\} \quad . \tag{16.25}$$

Přidáním doplňujících podmínek (16.7) a nalezením maximální hodnoty entropie dostaneme pro rovnovážný stav Bose – Einsteinovo rozdělení

$$\bar{n}_k = \frac{\exp\left[\dfrac{\alpha + \beta\varepsilon_k}{k_B}\right]}{1 - \exp\left[\dfrac{\alpha + \beta\varepsilon_k}{k_B}\right]} \tag{16.26}$$

neboli po dosazení ze (16.12)

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp\left[\dfrac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}\right] - 1} \quad . \tag{16.27}$$

Pro přechod od statistické váhy (16.23) ke klasické hodnotě (7.15) upravujeme

$$\begin{gathered} \left(G_j + N_j - 1\right)! \approx \left(G_j - 1 + N_j\right) \ln \frac{G_j - 1 + N_j}{e} = \\ \left(G_j - 1\right) \ln \frac{G_j - 1}{e} + N_j \ln\left(G_j - 1\right) - N_j + \left(G_j - 1 + N_j\right) \ln\left(1 + \frac{N_j}{G_j - 1}\right) \approx G_j! G_j^{N_j} \quad , \end{gathered} \tag{16.28}$$

kde zanedbáváme (je vhodné zaznamenávat každý krok aproximací, i když vypadá zcela triviálně)

$$\left(G_j - 1 + N_j\right) \ln\left(1 + \frac{N_j}{G_j - 1}\right) - N_j \approx -\frac{N_j^2}{2G_j} \quad . \tag{16.29}$$

U bosonů mohou nastávat situace, kdy počet částic je mnohem větší než počet hladin – $\bar{n}_k \gg 1$, tedy situace opačná ke klasické statistice. V takovém případě upravujeme

$$\begin{gathered} \left(G_j + N_j - 1\right)! \approx \left(G_j - 1 + N_j\right) \ln \frac{G_j - 1 + N_j}{e} = \\ N_j \ln \frac{N_j}{e} + \left(G_j - 1\right) \ln N_j - \left(G_j - 1\right) + \left(G_j - 1 + N_j\right) \ln\left(1 + \frac{G_j - 1}{N_j}\right) \approx N_j! N_j^{G_j - 1} \end{gathered} \tag{16.30}$$

a statistická váha je pak

$$\Delta\Gamma_j = \frac{N_j^{G_1 - 1}}{\left(G_j - 1\right)!} \quad . \tag{16.31}$$

Entropie takového stavu je (opět zanedbáváme jedničku oproti G_j)

$$S = k_B \sum_j G_j \ln \frac{e N_j}{G_j} \quad . \tag{16.32}$$

17. Fluktuace

17.1 Gaussovo rozdělení

Entropie jako funkce energií podsoustav určuje hustotu pravděpodobnosti výskytu těchto energií ve výrazu $\exp[S/k_B]$. Jestliže energie závisí na nějakém parametru *x*, můžeme proto pravděpodobnost, že parametr *x* leží v intervalu $(x, x+dx)$ zapsat jako

$$w(x)\,dx \quad , \quad w(x) = \text{konst.}\exp\left[\frac{S(x)}{k_B}\right] \quad . \tag{17.1}$$

Tento vztah poprvé uvedl Einstein (Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Zustandes, Annalen der Physik 33 (1910), 1275 – 1298). Úvahy, které vedly ke vztahu (17.1) jsou zcela v rámci klasické fyziky. Uveďme tedy nejprve podmínky toho, aby kvantové fluktuace byly zanedbatelné s fluktuacemi termodynamickými. Kvantová neurčitost ΔE stanovení energie při měření veličiny *x* s přesností Δx musí být alespoň

$$\Delta E\, \Delta x \sim \hbar \dot{x} \sim \hbar \frac{x}{\tau} \quad , \tag{17.2}$$

kde τ je doba charakterizující rychlost, s jakou se mění veličina x s hodnotami mimo statistickou rovnováhu. Tato doba může být blízká relaxační době, ale také periodě nějakých vybuzených vln. Přirozeně požadujeme $\Delta x \ll x$, odkud

$$\Delta E \gg \frac{\hbar}{\tau} \quad . \tag{17.3}$$

S touto neurčitostí energie je spojena neurčitost entropie

$$\frac{\Delta S}{k_B} \gg \frac{\hbar}{\tau k_B T} \quad . \tag{17.4}$$

Pro platnost klasického vztahu (17.1) je nutné, aby kvantová neurčitost entropie byla malá ve srovnání s Boltzmannovou konstantou, tedy musí platit

$$\tau \gg \frac{\hbar}{k_B T} \quad . \tag{17.5}$$

Vztah (17.5) je hledanou podmínkou pro to, aby termodynamické fluktuace převažovaly nad kvantovými. Je vidět, že při příliš nízkých teplotách nebo příliš rychlých změnách sledované veličiny tato podmínka nebude splněna.

Předpokládejme vhodnou volbu počátku odečítání veličiny *x*, tj. předpokládejme $\langle x \rangle = 0$. Entropie $S(x)$ má maximum v $x = \langle x \rangle = 0$ (rovnovážný stav), proto máme

$$\left. \frac{\partial S}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad , \quad \left. \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right|_{x=0} < 0 \quad , \tag{17.6}$$

odkud

$$\frac{S(x)}{k_B} \approx \frac{S(0)}{k_B} - \frac{\beta}{2} x^2 \quad , \quad \beta > 0 \tag{17.7}$$

a

$$w(x)\,dx = \left(\frac{\beta}{2\pi} \right)^{1/2} \exp\left[-\frac{\beta}{2} x^2 \right] dx \quad . \tag{17.8}$$

Normovací konstanta je zvolena z předpokladu $-\infty < x < \infty$. Vztah (17.7) jsme sice odvodili pro malé hodnoty $|x|$, ale vzhledem k rychlému poklesu Gaussovy křivky se rozšířením intervalu nedopouštíme znatelné chyby. Střední hodnota druhé mocniny fluktuace je

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2\, w(x)\,dx = \frac{1}{\beta} \quad , \tag{17.9}$$

takže můžeme vztah (17.8) psát také jako

$$w(x)\,dx = \frac{1}{\left(2\pi \langle x^2 \rangle \right)^{1/2}} \exp\left[-\frac{x^2}{2\langle x^2 \rangle} \right] dx \quad . \tag{17.10}$$

Pro hladkou funkci $f(x)$ s od nuly různou první derivací v $x = 0$ dostáváme

$$\left\langle (\Delta f)^2 \right\rangle = \left\langle \left(f - \langle f \rangle \right)^2 \right\rangle = \left(\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x=0} \right)^2 \langle x^2 \rangle \quad . \tag{17.11}$$

17.2 Gaussovo rozdělení pro několik proměnných

Pokud je entropie funkcí *n* parametrů $S(x_1, \ldots, x_n)$, je rozvoj v okolí rovnovážného stavu

$$\frac{S}{k_B} = \frac{S_0}{k_B} - \frac{1}{2} \beta_{ik}\, x_i\, x_k \quad , \quad \beta_{ik} = \beta_{ki} \quad . \tag{17.12}$$

Při zápisu používáme sčítací konvence – přes opakující se indexy se sčítá od 1 do n. Hustota pravděpodobnosti w je nyní dána vztahem

$$w = A \exp\left[-\frac{1}{2}\beta_{ik}\, x_i\, x_k\right] \quad , \quad \int \ldots \int w\, d x_1 \ldots d x_n = 1 \quad . \tag{17.13}$$

Transformace $x_i = a_{ik}\, x_k^{/}$ bude diagonalizovat kvadratickou formu, pokud

$$\beta_{ik}\, a_{ir}\, a_{ks} = \delta_{rs} \quad \Rightarrow \quad \beta_{ik}\, x_i\, x_k = \delta_{rs}\, x_r^{/}\, x_s^{/} \quad . \tag{17.14}$$

Z maticového vyjádření dostaneme pro determinanty

$$\beta\, a^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad (\det a)^2 = \det\beta \quad . \tag{17.15}$$

Víme, že $|\det a|$ je Jakobián transformace, takže máme

$$A |\det a| \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{1}{2}x^2\right] d x \right)^n = \frac{A (2\pi)^{n/2}}{(\det\beta)^{1/2}} = 1 \quad . \tag{17.16}$$

Pro hustotu pravděpodobnosti w tak máme

$$w = \frac{(\det\beta)^{1/2}}{(2\pi)^{n/2}} \exp\left[-\frac{1}{2}\beta_{ik}\, x_i\, x_k\right] \quad . \tag{17.17}$$

Zavedeme veličiny X_i termodynamicky sdružené k x_i vztahem

$$X_i = -\frac{1}{k_B}\frac{\partial S}{\partial x_i} = \beta_{ik}\, x_k \quad . \tag{17.18}$$

Vzhledem k lineární závislosti v (17.18) platí i inversní vztah – je-li S vyjádřena pomocí X_i, máme

$$x_i = -\frac{1}{k_B}\frac{\partial S}{\partial X_i} \quad , \quad \frac{S}{k_B} = \frac{S_0}{k_B} - \frac{1}{2}\left(\beta^{-1}\right)_{ik} X_i\, X_k \quad . \tag{17.19}$$

Střední hodnotu součinu $x_i\, X_k$ spočteme pomocí integrace per partes

$$\langle x_i\, X_k \rangle = \frac{(\det\beta)^{1/2}}{(2\pi)^{1/2}} \int \ldots \int x_i \left(-\frac{\partial}{\partial x_k} \exp\left[-\frac{1}{2}\beta_{ik}\, x_i\, x_k\right]\right) d x_1 \ldots d x_n = \delta_{ik} \quad . \tag{17.20}$$

Vynásobením matice středních hodnot $\langle x_i\, X_k \rangle$ maticí β^{-1} nebo maticí β dostáváme další vztahy, takže celkově můžeme psát

$$\langle x_i\, X_k \rangle = \delta_{ik} \quad , \quad \langle X_i\, X_k \rangle = \beta_{ik} \quad , \quad \langle x_i\, x_k \rangle = \left(\beta^{-1}\right)_{ik} \quad . \tag{17.21}$$

Platí-li pro některé dva parametry (označíme je x_1 a x_2) $\langle x_1 x_2 \rangle = 0$, pak jsou fluktuace těchto parametrů statisticky nezávislé. Integrujeme-li hustotu pravděpodobnosti přes všechny zbývající proměnné, zůstane pouze

$$w_{12} = \text{konst.}\exp\left[-\frac{1}{2}\beta'_{11}x_1^2 - \beta'_{12}x_1 x_2 - \frac{1}{2}\beta'_{22}x_2^2\right] \quad . \tag{17.22}$$

Z (17.21) máme

$$\langle x_1 x_2 \rangle = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\beta'^{-1}\right)_{12} = 0 \quad \Rightarrow \quad \beta'_{12} = 0 \quad . \tag{17.23}$$

Poslední implikace plyne z $\left(\beta'^{-1}\right)_{12} = -\beta'_{12} \big/ \det\beta'$. Rozpadá se tedy (17.22) na součin dvou nezávislých Gaussových rozdělení. Tvrzení v opačném směru je triviální: jsou-li parametry nezávislé, je $\langle x_1 x_2 \rangle = \langle x_1 \rangle \langle x_2 \rangle$ a protože máme všechny střední hodnoty parametrů volbou počátku rovny nule, je $\langle x_1 x_2 \rangle = 0$.

17.3 Fluktuace termodynamických veličin

Odvodíme nejprve potřebný výraz pro minimální práci $R^{(e)}_{\min}$, kterou vykoná vnější objekt nad tělesem. Uvažujme soustavu (těleso) uzavřenou v rozsáhlém vnějším prostředí, jehož teplota T_0 a tlak P_0 se liší od teploty T a tlaku P tělesa. Těleso může vykonávat práci nad nějakým objektem, který je tepelně isolován jak od studovaného tělesa, tak od vnějšího prostředí. Všechny tři podsoustavy (těleso, objekt, vnější prostředí) tvoří dohromady uzavřenou soustavu. Vnější prostředí má tak velký objem a energii, že změna těchto veličin způsobená změnami tělesa nevede k pozorovatelným změnám tlaku a teploty prostředí, takže je můžeme považovat za konstantní.

Pokud by vnější prostředí neexistovalo, byla by práce konaná tělesem nad objektem jednoznačně dána změnou energie tělesa mezi počátečním a koncovým stavem. Existence prostředí činí výsledek nejednoznačným a vzniká opět otázka o maximální hodnotě práce, kterou může těleso vykonat při dané změně stavu. Pokud při přechodu z jednoho stavu do druhého koná těleso práci nad vnějším objektem, potom při opačném přechodu musí konat práci vnější objekt nad tělesem. Najdeme-li tedy při přímém přechodu mezi dvěma stavy tělesa maximální hodnotu práce $R_{\max}$, je to zároveň hodnota minimální práce $R^{(e)}_{\min}$, kterou při opačném přechodu vykoná vnější objekt nad tělesem.

V průběhu přechodu si těleso může vyměňovat teplo i práci s vnějším prostředím. Při změně stavu se tedy celková změna energie tělesa skládá ze tří částí: z práce konané nad tělesem vnějším objektem R, z práce konané prostředím a tepla získaného z prostředí. Jak jsme již uvedli, velké rozměry prostředí umožňují považovat jeho tlak a teplotu za konstantní, je tedy práce konaná vnějším prostředím nad tělesem rovna $P_0\,\Delta V_0$ a předané množství tepla $-T_0\,\Delta S_0$. Indexy nula patří veličinám charakterizujícím vnější prostředí. Máme tedy

$$\Delta U = R^{(e)} + P_0\,\Delta V_0 - T_0\,\Delta S_0 \quad .$$

(Na levé straně je změna vnitřní energie tělesa, ale na pravé straně jsou práce a teplo vnějších zdrojů, proto opačná znaménka oproti konvenci první věty). Ze zachování celkového objemu a zákonu rostoucí entropie máme

$$\Delta V + \Delta V_0 = 0 \quad , \quad \Delta S + \Delta S_0 \geq 0 \quad .$$

Dosazením dostáváme nerovnost

$$R^{(e)} \geq \Delta U - T_0\,\Delta S + P_0\,\Delta V \quad . \tag{17.24}$$

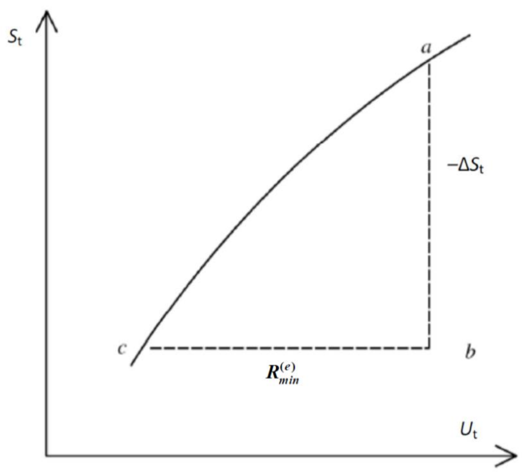
Rovnost je dosažena při vratném ději – opět docházíme k závěru, že přechod je realizován s minimální vynaloženou prací (a opačný přechod s maximální vykonanou prací), je-li děj vratný. Máme

$$R^{(e)}_{\min} = \Delta\left(U - T_0\,S + P_0\,V\right) \quad . \tag{17.25}$$

Minimální práci lze také interpretovat následujícím způsobem. Označme S_t celkovou entropii soustavy těleso plus prostředí a U_t celkovou energii. Pokud jsou těleso a prostředí v rovnováze, platí

$$S_t = S_t\left(U_t\right) \quad .$$

Nejsou-li v rovnováze, je celková entropie soustavy (při dané hodnotě celkové energie) menší o $-\Delta S_t$ (přirozeně $\Delta S_t < 0$). Na obrázku tomu odpovídá úsečka $a\,b$. Horizontální úsečka



$c\,b$ odpovídá změně energie při vratnému ději – přechodu od stavu tělesa v rovnováze s prostředím do stavu, odpovídajícího bodu b. Ukázali jsme, že při vratném ději je práce potřebná k tomuto přechodu minimální. Poněvadž uvažujeme jen o malých odchylkách od rovnováhy, můžeme podle obrázku psát

$$-\Delta S_t = \frac{\mathrm{d}S_t\left(U_t\right)}{\mathrm{d}U_t} R_{\min}^{(e)}$$

a protože $\mathrm{d}S_t / \mathrm{d}U_t = 1/T_0$, máme nakonec

$$\Delta S_t = -\frac{R_{\min}}{T_0} = -\frac{1}{T_0}\left(\Delta U - T_0\,\Delta S + P_0\,\Delta V\right) \quad . \tag{17.26}$$

Vrátíme se teď k fluktuacím. Hustotu pravděpodobnosti napíšeme pomocí změny entropie celé uzavřené soustavy

$$w \sim \exp\left[\frac{\Delta S_{\mathrm{t}}}{k_B}\right] = \exp\left[-\frac{R_{\min}^{(e)}}{k_B\,T}\right] \quad , \tag{17.27}$$

a $R_{\min}$ je práce vykonaná nad malou zkoumanou částí celku, podrobenou fluktuaci

$$R_{\min}^{(e)} = \Delta U - T\,\Delta S + P\,\Delta V \quad , \tag{17.28}$$

kde ΔU, ΔS a ΔV jsou změny energie, entropie a objemu zkoumané malé části, T a P jsou teplota a tlak celé soustavy. Přepíšeme ještě (17.27) na

$$w \sim \exp\left[-\frac{\Delta U - T\,\Delta S + P\,\Delta V}{k_B\,T}\right] \quad . \tag{17.29}$$

Rozvineme-li v $R_{\min}$ výraz ΔU do Taylorova rozvoje, máme

$$\begin{aligned}\Delta U &= \frac{\partial U}{\partial S}\Delta S + \frac{\partial U}{\partial V}\Delta V + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\left(\Delta S\right)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\Delta S\,\Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\left(\Delta V\right)^2\right] = \\ & T\,\Delta S - P\,\Delta V + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\left(\Delta S\right)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\Delta S\,\Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\left(\Delta V\right)^2\right] \quad .\end{aligned} \tag{17.30}$$

Ve výrazu pro $R_{\min}$ se tak lineární členy vyruší a zůstávají jen kvadratické, které však snadno přepíšeme na

$$R_{\min}^{(e)} = \frac{1}{2}\left[\Delta S\,\Delta\left(\left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V\right) + \Delta V\,\Delta\left(\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S\right)\right] = \frac{1}{2}\left(\Delta S\,\Delta T - \Delta V\,\Delta P\right) \quad . \tag{17.31}$$

Výsledný výraz pro hustotu pravděpodobnosti je

$$w \sim \exp\left[\frac{\Delta P\,\Delta V - \Delta T\,\Delta S}{2\,k_B\,T}\right] \quad . \tag{17.32}$$

Příklad 1: Entropie a tlak jako funkce teploty a objemu. Je

$$
\begin{aligned}
\Delta S &= \left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V \Delta T + \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T \Delta V = \frac{C_V}{T}\Delta T + \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V \Delta V \quad , \\
\Delta P &= \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V \Delta T + \left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_T \Delta V \quad .
\end{aligned}
\tag{17.33}
$$

PŚi úpravĎjsme vyuģili

$$
d\,F = -S\,dT - P\,dV \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial S}{\partial V} = -\frac{\partial^2 F}{\partial V\,\partial T} \quad , \quad \frac{\partial P}{\partial T} = -\frac{\partial^2 F}{\partial T\,\partial V} \quad . \tag{17.34}
$$

Dosazení (17.33) do (17.32) dává

$$
w \sim \exp\left[-\frac{C_V}{2\,k_B\,T^2}\left(\Delta T\right)^2 + \frac{1}{2\,k_B\,T}\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_T \left(\Delta V\right)^2 \right] \quad . \tag{17.35}
$$

Z obecného výrazu (17.21) pak plyne

$$
\left\langle \Delta T\,\Delta V \right\rangle = 0 \quad , \quad \left\langle \left(\Delta T\right)^2 \right\rangle = \frac{k_B\,T^2}{C_V} \quad , \quad \left\langle \left(\Delta V\right)^2 \right\rangle = -k_B\,T \left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_T \quad . \tag{17.36}
$$

Z termodynamických nerovností máme pŚirozenĎ $C_V > 0$ a $\partial V/\partial P|_T < 0$.

PŚíklad 2: Objem a teplota jako funkce entropie a tlaku. Je

$$
\begin{aligned}
\Delta V &= \left.\frac{\partial V}{\partial S}\right|_P \Delta S + \left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_S \Delta P = \left.\frac{\partial T}{\partial P}\right|_S \Delta S + \left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_S \Delta P \quad , \\
\Delta T &= \left.\frac{\partial T}{\partial S}\right|_P \Delta S + \left.\frac{\partial T}{\partial P}\right|_S \Delta P = \frac{T}{C_P}\Delta S + \left.\frac{\partial T}{\partial P}\right|_S \Delta P \quad .
\end{aligned}
\tag{17.37}
$$

PŚi úpravĎjsme vyuģili

$$
dW = T\,d\,S + V\,d\,P \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial V}{\partial S} = -\frac{\partial^2 W}{\partial S\,\partial P} \quad , \quad \frac{\partial T}{\partial P} = \frac{\partial^2 W}{\partial P\,\partial S} \quad . \tag{17.38}
$$

Dosazení (17.33) do (17.32) dává

$$
w \sim \exp\left[-\frac{1}{2\,k_B\,C_P}\left(\Delta S\right)^2 + \frac{1}{2\,k_B\,T}\left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_S \left(\Delta P\right)^2 \right] \quad . \tag{17.39}
$$

Z obecného výrazu (17.21) pak plyne

$$
\left\langle \Delta S\,\Delta P \right\rangle = 0 \quad , \quad \left\langle \left(\Delta S\right)^2 \right\rangle = k_B\,C_P \quad , \quad \left\langle \left(\Delta P\right)^2 \right\rangle = -k_B\,T \left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_S \quad . \tag{17.40}
$$

Z termodynamických nerovností máme $C_P > 0$ a $\partial P/\partial V|_S < 0$.

PŚíklad 3. Energie jako funkce teploty a objemu. Je

$$
\Delta U = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V \Delta T + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T \Delta V = C_V\,\Delta T + \left[T\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V - P \right]\Delta V \quad . \tag{17.41}
$$

Při úpravě (17.41) jsme použili termodynamických vztahů

$$dU = T\,dS - P\,dV = \underbrace{T\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V}_{C_V} dT + \left(T \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T - P \right) dV \qquad (17.42)$$

a

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T = \left.\frac{\partial}{\partial V}\left(-\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V \right)\right|_T = \left.\frac{\partial}{\partial T}\left(-\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T \right)\right|_V = \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V \quad . \qquad (17.43)$$

Z (17.41) vypočteme $\left\langle (\Delta U)^2 \right\rangle$ a po dosazení za $\langle \Delta T\, \Delta V \rangle$, $\left\langle (\Delta T)^2 \right\rangle$ a $\left\langle (\Delta V)^2 \right\rangle$ z (17.36) dostáváme

$$\left\langle (\Delta U)^2 \right\rangle = -k_B T \left(T \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V - P \right)^2 \left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_T + C_V\, k_B\, T^2 \quad . \qquad (17.44)$$

Příklad 4. Fluktuace odklonu od vertikální polohy matematického kyvadla. Je to jeden z mnoha příkladů, kdy nesledujeme fluktuaci termodynamických veličin, ale nějakých parametrů soustavy, jejichž pomocí je vyjádřena minimální práce. Pro matematické kyvadlo (se standardním značením veličin) máme

$$R_{\min}^{(e)} = \frac{1}{2} m\, g\, l\, \varphi^2 \quad . \qquad (17.45)$$

Přepíšeme-li (17.27) pro tento případ na

$$w \sim \exp\left[-\frac{R_{\min}^{(e)}}{k_B T} \right] = \exp\left[-\frac{\varphi^2}{2\left\langle \varphi^2 \right\rangle} \right] \quad , \qquad (17.46)$$

dostáváme

$$\left\langle \varphi^2 \right\rangle = \frac{k_B T}{m\, g\, l} \quad . \qquad (17.47)$$

17.4 Fluktuace počtu částic

Ze vztahu (17.36) dostaneme podělením druhou mocninou počtu částic

$$\left\langle \left(\Delta \frac{V}{N} \right)^2 \right\rangle = -\frac{k_B T}{N^2} \left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_T \quad . \qquad (17.48)$$

Na levé straně tak máme fluktuaci objemu připadajícího na jednu částici. Je potom možné tuto fluktuaci připsat nikoliv malé změně objemu při pevně daném počtu částic, ale malé změně počtu částic při pevně daném objemu, tedy

$$\Delta \frac{V}{N} = V\, \Delta \frac{1}{N} = -\frac{V}{N^2} \Delta N \quad . \qquad (17.49)$$

Dosazení (17.49) do (17.48) dává

$$\left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle = -\frac{k_B T N^2}{V^2} \left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_T \quad . \tag{17.50}$$

NapŚíklad se stavovou rovnici ideálního plynu máme

$$\left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_T = -\frac{N k_B T}{P^2} = -\frac{V^2}{N k_B T} \tag{17.51}$$

a tedy

$$\left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle = N \quad . \tag{17.52}$$

Ve vztahu (17.50) upravíme pravou stranu

$$-\frac{N^2}{V^2} \left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_T = N \left.\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{N}{V}\right)\right|_{T,N} \quad . \tag{17.53}$$

Protoġe $N/V = f(P,T)$, je jedno, derivujeme-li tuto funkci pŚi konstantním N nebo V, mŢġeme dále upravovat

$$N \left.\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{N}{V}\right)\right|_{T,N} = \left.\frac{N}{V}\frac{\partial N}{\partial P}\right|_{T,V} = \left.\frac{\partial N}{\partial P}\right|_{T,V} \left.\frac{\partial P}{\partial \mu}\right|_{T,V} = \left.\frac{\partial N}{\partial \mu}\right|_{T,V} \quad . \tag{17.54}$$

PŚi úpravŊ jsme vyuġili vztah pro termodynamický potenciál

$$-d\Omega = P\,dV + V\,dP = S\,dT + N\,d\mu \quad \Rightarrow \quad \frac{N}{V} = \left.\frac{\partial P}{\partial \mu}\right|_{T,V} \quad . \tag{17.55}$$

Máme tak místo (17.50) vztah

$$\left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle = k_B T \left.\frac{\partial N}{\partial \mu}\right|_{T,V} \quad . \tag{17.56}$$

Povaġujeme-li za zkoumanou podsoustavu ļástice na k ï té kvantové hladinŊ máme z pŚedchozího vztahu

$$\left\langle (\Delta n_k)^2 \right\rangle = k_B T \left.\frac{\partial \overline{n}_k}{\partial \mu}\right|_{T,V} \quad . \tag{17.57}$$

Pro BoltzmannŢv, Fermiho a Boseho plyn máme postupnŊ

$$\overline{n}_k = \exp\left[\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_B T}\right] \quad \Rightarrow \quad k_B T \frac{\partial \overline{n}_k}{\partial \mu} = \overline{n}_k \quad \Rightarrow \quad \left\langle (\Delta n_k)^2 \right\rangle = \overline{n}_k \quad , \tag{17.58}$$

$$\overline{n}_k = \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}\right] + 1} \quad \Rightarrow \quad k_B T \frac{\partial \overline{n}_k}{\partial \mu} = \overline{n}_k (1 - \overline{n}_k) \quad \Rightarrow \quad \left\langle (\Delta n_k)^2 \right\rangle = \overline{n}_k (1 - \overline{n}_k) \quad , \tag{17.59}$$

a

$$\bar{n}_k=\frac{1}{\exp\left[\dfrac{\varepsilon_k-\mu}{k_B T}\right]-1}\quad\Rightarrow\quad k_B T\frac{\partial\bar{n}_k}{\partial\mu}=\bar{n}_k\left(1+\bar{n}_k\right)\quad\Rightarrow\quad\left\langle\left(\Delta n_k\right)^2\right\rangle=\bar{n}_k\left(1+\bar{n}_k\right)\quad. \tag{17.60}$$

Vytvořme skupiny částic tak, že do nich zařadíme částice, které obsazují kvantové hladiny s blízkými hodnotami energie $\varepsilon_k\approx\varepsilon^{(j)}$. Počet takových hladin označme $G^{(j)}$, takže střední počet částic ve skupině bude $\bar{N}^{(j)}=G^{(j)}\,\bar{n}^{(j)}=G^{(j)}\sum\bar{n}_k$. Vzhledem ke statistické nezávislosti fluktuací obsazení jednotlivých hladin máme

$$\left\langle\Delta n_{k_1}\,\Delta n_{k_2}\right\rangle=0\quad\Rightarrow\quad\left\langle\left(\Delta N^{(j)}\right)^2\right\rangle=\left\langle\left(\Delta\sum n_k\right)^2\right\rangle=\left\langle\sum\left(\Delta n_k\right)^2\right\rangle\quad. \tag{17.61}$$

Pro Boltzmannovo, Fermi – Diracovo a Bose – Einsteinovo rozdělení tedy platí

$$\left\langle\left(\Delta N^{(j)}\right)^2\right\rangle=\begin{cases}\bar{N}^{(j)}\\ \bar{N}^{(j)}\left(1-\dfrac{\bar{N}^{(j)}}{G^{(j)}}\right)\\ \bar{N}^{(j)}\left(1+\dfrac{\bar{N}^{(j)}}{G^{(j)}}\right)\end{cases}\quad. \tag{17.62}$$

Při aplikaci na záření černého tělesa považujeme za jednotlivé skupiny souhrn kvantových stavů fotonu v objemu V s frekvencemi v intervalu $\left(\omega,\omega+\Delta\omega\right)$ – horní index $^{(j)}$ příslušné skupiny budeme vynechávat – tj. počet stavů bude

$$G=V\frac{\omega^2}{\pi^2c^3}\Delta\omega\quad. \tag{17.63}$$

Místo počtu fotonů budeme popisovat odpovídající energii $U_{\Delta\omega}=N\hbar\omega$, takže z třetího výrazu v (17.62) dostáváme

$$\left\langle\left(\Delta U_{\Delta\omega}\right)^2\right\rangle=\hbar\omega U_{\Delta\omega}+\frac{\pi^2c^3\left(U_{\Delta\omega}\right)^2}{V\omega^2\Delta\omega}\quad. \tag{17.64}$$

Tento vztah poprvé spočítal Einstein (Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems, Physikalische Zeitschrift 10 (1909), 185 – 193) z výrazu (v našem značení)

$$w\sim\exp\left[-\frac{1}{2k_B}\frac{d^2S}{d\Delta U_{\Delta\omega}^2}\bigg|_{\Delta U_{\Delta\omega}=0}\left(\Delta U_{\Delta\omega}\right)^2\right]\quad, \tag{17.65}$$

přitom entropii vzal z Planckova vzorce pro záření černého tělesa.

17.5 Poissonův vzorec

Pro malé fluktuace a plyn blízký klasickému je fluktuace počtu částic v daném objemu plynu dána vztahem (17.52), takže pro pravděpodobnost nalezení počtu částic v intervalu $\left(N, N+\Delta N\right)$ můžeme psát

$$w\left(N\right)dN = \frac{1}{\left(2\pi\bar{N}\right)^{1/2}}\exp\left[-\frac{\left(N-\bar{N}\right)^2}{2\bar{N}}\right]dN \quad . \tag{17.66}$$

Bude-li však objem V velmi malý, může být i počet částic v něm malý a pak je potřeba počítat pravděpodobnost jinak. Celkový objem a počet částic označme V_0 a N_0. Předpokládáme homogenní rozložení částic v celém objemu V_0. Pravděpodobnost, že se N částic nachází a N_0-N částic nenachází v objemu V je $\left(V/V_0\right)^N\left(1-V/V_0\right)^{N_0-N}$. Počet takových stavů je dán počtem kombinací bez opakování, takže celkem dostáváme

$$w_N = \binom{N_0}{N}\left(\frac{V}{V_0}\right)^N\left(1-\frac{V}{V_0}\right)^{N_0-N} \quad . \tag{17.67}$$

O správném normování se snadno přesvědčíme

$$\sum_{N=0}^{N_0} w_N = \left(1-\frac{V}{V_0}+\frac{V}{V_0}\right)^{N_0} = 1 \quad . \tag{17.68}$$

Nyní pro $V \ll V_0 \Rightarrow N \ll N_0$ vezmeme v (17.67) přibližně

$$\ln\left(N_0!\right) \doteq N_0\ln\frac{N_0}{e} \doteq \left(N_0-N\right)\ln\frac{N_0-N}{e} + N\ln N_0 \doteq \left(N_0-N\right)!\,N_0^N \tag{17.69}$$

a v exponentu položíme $N_0 - N \doteq N$. S označením středního počtu částic v objemu V $\bar{N} = \left(V/V_0\right)N_0$ dostává vztah (17.67) s těmito aproximacemi tvar

$$w_N \doteq \frac{\bar{N}^N}{N!}\left(1-\frac{\bar{N}}{N_0}\right)^{N_0} \quad . \tag{17.70}$$

Provedené aproximace porušily normování, ale provedeme-li ještě poslední aproximaci

$$\lim_{n\to\infty}\left(1-\frac{x}{n}\right)^n = \exp\left[-x\right] \quad \Rightarrow \quad \left(1-\frac{\bar{N}}{N_0}\right)^{N_0} \doteq \exp\left[-\bar{N}\right] \quad , \tag{17.71}$$

dostáváme Poissonův vzorec se správným normováním na jedničku

$$w_N = \frac{\bar{N}^N}{N!}\exp\left[-\bar{N}\right] \quad . \tag{17.72}$$

Z Poissonova vzorce můžeme odvodit Gaussovo rozdělení (17.66) za předpokladů

$$\bar{N} \gg 1 \quad , \quad |\delta| = \frac{|N-\bar{N}|}{\bar{N}} \ll 1 \quad . \tag{17.73}$$

Pro $N!$ použijeme přesnější Stirlingovu aproximaci

$$N! \doteq (2\pi N)^{1/2} N^N \exp[-N] \tag{17.74}$$

a máme tak

$$w_N \doteq \frac{\exp\left[-\bar{N}(1+\delta)\ln(1+\delta)+\bar{N}\delta\right]}{\left(2\pi\bar{N}(1+\delta)\right)^{1/2}} \quad . \tag{17.75}$$

Ve jmenovateli položíme $\delta=0$, v exponentu ponecháme v rozvoji členy do druhého řádu v δ a dostáváme požadované Gaussovo rozdělení (17.66).

18. Soustava s konečným počtem energiových hladin

18.1 Stavová suma a odvozené veličiny pro dvě hladiny

Mějme soustavu *N* vzájemně neinteragujících částic, každá z nich musí obsazovat jednu ze dvou energiových hladin – buď ε_1 nebo ε_2. Označíme-li počet částic na hladině ε_2 jako *n*, je na hladině ε_1 $N-n$ částic. Počet kombinací pro takový stav s energií $E_n=(N-n)\varepsilon_1+n\varepsilon_2$ je

$$\frac{N!}{(N-n)!n!} \quad , \tag{18.1}$$

takže stavová suma je ($E_n=N\varepsilon_1+n\Delta\varepsilon$, kde $\Delta\varepsilon=\varepsilon_2-\varepsilon_1$)

$$Z = \exp\left[-N\frac{\varepsilon_1}{k_B T}\right]\sum_{n=0}^{N}\frac{N!}{(N-n)!n!}\exp\left[-\frac{n\Delta\varepsilon}{k_B T}\right]=\exp\left[-N\frac{\varepsilon_1}{k_B T}\right]\left(1+\exp\left[-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right]\right)^N \tag{18.2}$$

a pravděpodobnost nalezení stavu s energií E_n je

$$w_n = \left(1+\exp\left[-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right]\right)^{-N}\frac{N!}{(N-n)!n!}\exp\left[-\frac{n\Delta\varepsilon}{k_B T}\right] \quad . \tag{18.3}$$

Volnou energii spočteme podle vztahu

$$F=-k_B T\ln Z = N\varepsilon_1 - N k_B T\ln\left(1+\exp\left[-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right]\right) \quad . \tag{18.4}$$

Entropie je

$$S=-\frac{\partial F}{\partial T}=k_B\left(\ln Z+T\,\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)=$$

$$N\,k_B\left\{\ln\left(1+\exp\left[-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B\,T}\right]\right)+\frac{\Delta\varepsilon}{k_B\,T}\,\frac{\exp\left[-\dfrac{\Delta\varepsilon}{k_B\,T}\right]}{1+\exp\left[-\dfrac{\Delta\varepsilon}{k_B\,T}\right]}\right\} \tag{18.5}$$

a vnitřní energie

$$U=F+T\,S=k_B\,T^2\,\frac{\partial \ln Z}{\partial T}=N\left(\varepsilon_1+\Delta\varepsilon\,\frac{\exp\left[-\dfrac{\Delta\varepsilon}{k_B\,T}\right]}{1+\exp\left[-\dfrac{\Delta\varepsilon}{k_B\,T}\right]}\right)\quad . \tag{18.6}$$

Poslední dva výrazy můžeme přepsat do symetrického tvaru

$$S=$$

$$N\,k_B\left\{\ln\left(\exp\left[-\frac{\varepsilon_1}{k_B\,T}\right]+\exp\left[-\frac{\varepsilon_2}{k_B\,T}\right]\right)+\frac{1}{k_B\,T}\,\frac{\varepsilon_1\exp\left[-\dfrac{\varepsilon_1}{k_B\,T}\right]+\varepsilon_2\exp\left[-\dfrac{\varepsilon_2}{k_B\,T}\right]}{\exp\left[-\dfrac{\varepsilon_1}{k_B\,T}\right]+\exp\left[-\dfrac{\varepsilon_2}{k_B\,T}\right]}\right\} \tag{18.7}$$

a

$$U=N\,\frac{\varepsilon_1\exp\left[-\dfrac{\varepsilon_1}{k_B\,T}\right]+\varepsilon_2\exp\left[-\dfrac{\varepsilon_2}{k_B\,T}\right]}{\exp\left[-\dfrac{\varepsilon_1}{k_B\,T}\right]+\exp\left[-\dfrac{\varepsilon_2}{k_B\,T}\right]}\quad . \tag{18.8}$$

18.2 Obecný případ konečného počtu hladin

Entropii vypočteme ze statistické váhy

$$S=k_B\ln(\Delta\Gamma)=k_B\ln\left(\frac{N!}{\prod_i (N_i!)}\right)\approx k_B\left\{N\ln\frac{N}{e}-\sum_i N_i\ln\frac{N_i}{e}\right\}\quad . \tag{18.9}$$

Rovnovážný stav budeme hledat pomocí Lagrangeových multiplikátorů

$$\frac{\partial}{\partial N_k}\{S+\alpha\,N+\beta U\}=0\quad ,\quad N=\sum_i N_i\quad ,\quad U=\sum_i \varepsilon_i\,N_i\quad . \tag{18.10}$$

Dostáváme tak rovnice

$$-k_B\ln N_k+\alpha+\beta\,\varepsilon_k=0\quad\Rightarrow\quad N_k=\exp\left[\frac{\alpha+\beta\,\varepsilon_k}{k_B}\right]\quad . \tag{18.11}$$

Odsud pak

$$\sum_k N_k = N \quad \Rightarrow \quad \exp\left[\frac{\alpha}{k_B}\right] = \frac{N}{\sum_j \exp\left[\frac{\beta\,\varepsilon_j}{k_B}\right]} \quad , \tag{18.12}$$

takġe s oznaļením

$$w_i = \frac{\exp\left[\frac{\beta\,\varepsilon_i}{k_B}\right]}{\sum_j \exp\left[\frac{\beta\,\varepsilon_j}{k_B}\right]} \tag{18.13}$$

máme

$$N_i = w_i\,N \quad , \quad \sum_i w_i = 1 \tag{18.14}$$

a dosazením (18.14) do (18.9) máme pro entropii standardní výraz

$$S = -k_B\,N \sum_i w_i \ln w_i \quad . \tag{18.15}$$

Rozepsání (18.15) dává

$$\begin{aligned} S &= k_B\,N \ln\left(\sum_j \exp\left[\frac{\beta\,\varepsilon_j}{k_B}\right]\right) - \underbrace{\beta\,N \sum_i w_i\,\varepsilon_i}_{\beta\sum_i N_i\,\varepsilon_i} = \\ & k_B\,N \ln\left(\sum_j \exp\left[\frac{\beta\,\varepsilon_j}{k_B}\right]\right) - \beta U \quad . \end{aligned} \tag{18.16}$$

Z druhé vŊty termodynamické

$$dU = T\,dS - P\,dV \tag{18.17}$$

máme

$$\left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_V = \frac{1}{T} \quad . \tag{18.18}$$

Derivováním (18.16) dostáváme

$$\left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_V = \frac{\partial S}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial U} + \frac{\partial S}{\partial U} = -\beta \quad . \tag{18.19}$$

Porovnání (18.19) a (18.18) dává oļekávaný výsledek $\beta = -1/T$. Pro volnou energii máme

$$F = U - T\,S = -N\,k_B\,T \ln\left(\sum_j \exp\left[-\frac{\varepsilon_j}{k_B\,T}\right]\right) \quad , \tag{18.20}$$

pro entropii

$$S = N\,k_B \left\{ \ln\left(\sum_j \exp\left[-\frac{\varepsilon_j}{k_B\,T} \right] \right) + \frac{1}{k_B\,T} \frac{\sum_j \varepsilon_j \exp\left[-\frac{\varepsilon_j}{k_B\,T} \right]}{\sum_j \exp\left[-\frac{\varepsilon_j}{k_B\,T} \right]} \right\} \tag{18.21}$$

a pro vnitřní energii

$$U = N \frac{\sum_j \varepsilon_j \exp\left[-\frac{\varepsilon_j}{k_B\,T} \right]}{\sum_j \exp\left[-\frac{\varepsilon_j}{k_B\,T} \right]} \quad . \tag{18.22}$$

Statistickou sumu spočteme snadno i pro případ, kdy jsou energiové hladiny degenerované. V takovém případě máme

$$\begin{aligned} Z = \sum_{\substack{n_1,\dots,n_k \\ \sum_j n_j = N}} \frac{N!}{n_1!\cdot\ldots\cdot n_k!} g_1^{n_1} \ldots g_k^{n_k} \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \sum_j n_j\,\varepsilon_j \right] = \\ \left(g_1 \exp\left[-\frac{\varepsilon_1}{k_B T} \right] + \cdots + g_k \exp\left[-\frac{\varepsilon_k}{k_B T} \right] \right)^N \quad . \end{aligned} \tag{18.23}$$

18.3 Záporné absolutní teploty

Uvažujme opět soustavu se dvěma energiovými hladinami. Pro jednoduchost zvolme $\varepsilon_1 = 0$ a označme $\varepsilon_2 = \varepsilon$. Dále entropii připadající na jednu částici (v bezrozměrných jednotkách) $\sigma = S/(N\,k_B)$ a energii připadající na jednu částici měřenou pomocí vzdálenosti energiových hladin $u = U/(N\,\varepsilon)$ a nakonec bezrozměrnou veličinu úměrnou teplotě $\tau = k_B\,T/\varepsilon$. Z definice $0 \le u \le 1$. Máme pak místo (18.7) a (18.8)

$$\sigma = \ln\left(1 + \exp\left[-\frac{1}{\tau} \right] \right) + \frac{1}{\tau} \frac{\exp\left[-\frac{1}{\tau} \right]}{1 + \exp\left[-\frac{1}{\tau} \right]} \tag{18.24}$$

a

$$u = \frac{\exp\left[-\frac{1}{\tau} \right]}{1 + \exp\left[-\frac{1}{\tau} \right]} \quad . \tag{18.25}$$

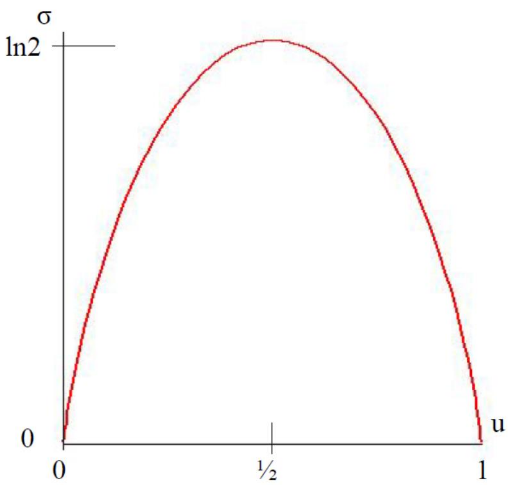
Entropie vyjádřená pomocí vnitřní energie je z těchto vztahů

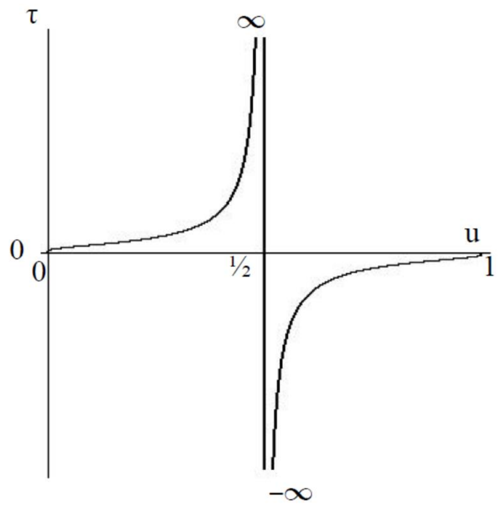
$$\sigma = (u-1)\ln(1-u) - u\ln u \tag{18.26}$$

a teplota vyjádřená pomocí vnitřní energie je

$$\tau = \frac{1}{\ln(1-u) - \ln u} \quad . \tag{18.27}$$

Grafické zobrazení závislosti entropie a teploty na vnitŚní energii je na obrázcích. ĂNejteplejģíñ je soustava pŚi teplotŊ $\tau \to -0$, pak sestupnŊ $\tau \to -\infty$ a $\tau \to \infty$, nejchladnŊjģí je





soustava pro teplotu $\tau \to +0$. Tento popis si potvrdíme standardní úvahou. UveŅme to tepelného kontaktu dvŊ soustavy, soustava A má absolutní teplotu zápornou $T_A < 0$ soustava B má absolutní teplotu kladnou $T_B > 0$. Musí platit

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_A}{T_A} + \frac{\Delta Q_B}{T_B} \geq 0 \quad \Rightarrow \quad T_A < 0 \wedge T_B > 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta Q_A < 0 \wedge \Delta Q_B > 0 \quad . \tag{18.28}$$

Soustava A se zápornou absolutní teplotou pŚedává teplo a soustava B s kladnou absolutní teplotou teplo pŚijímá ï je tedy soustava B Ăchladnŋģíñ neģ soustava A se zápornou absolutní teplotou.

19. Kinetická teorie plynŢ

19.1 Liouvillova vŊta

MŊjme soustavu obyļejných diferenciálních rovnic

$$\frac{d\vec{x}}{dt} = \vec{f}(\vec{x}) \tag{19.1}$$

která má pro celou ļasovou osu Śeģení. V tomto odstavci výjimeļnŊ znaļí ģipka vektor v n ï rozmŊrném prostoru. Oznaļme g^t grupovou transformaci

$$g^t(\vec{x}) = \vec{x} + \vec{f}(\vec{x})t + O(t^2) \quad , \quad t \to 0 \quad . \tag{19.2}$$

Označme $D(0)$ oblast v prostoru $\{\vec{x}\}$ a $V(0)$ její objem a dále $V(t)$ objem oblasti $D(t)$, kde $D(t)=g^t D(0)$. Platí věta: Je-li $\operatorname{div}\vec{f}=0$, potom g^t zachovává objem

$$\operatorname{div}\vec{f}=0 \quad \Rightarrow \quad g^t V(0)\equiv V(t)=V(0) \quad . \tag{19.3}$$

Pro důkaz jsou potřeba dvě lemmata. Lemma 1: Platí

$$\left.\frac{dV(t)}{dt}\right|_{t=0} = \int\limits_{D(0)} \operatorname{div}\vec{f}\, d\vec{x} \quad . \tag{19.4}$$

Obecně je

$$V(t)=\int\limits_{D(0)} \det\frac{\partial g^t \vec{x}}{\partial \vec{x}} d\vec{x} \quad , \quad \frac{\partial g^t \vec{x}}{\partial \vec{x}} = E + \frac{\partial \vec{f}}{\partial \vec{x}} t + O\left(t^2\right) \quad . \tag{19.5}$$

Lemma 2: Pro libovolnou matici $\hat{A}$ platí

$$\det\left|\hat{E}+\hat{A}t\right| = 1+\operatorname{Tr}\hat{A}t + O\left(t^2\right) \quad . \tag{19.6}$$

Důkaz je snadno vidět – pouze v součinu prvků na diagonále jsou členy nultého a prvního řádu v t, jak je vidět na příkladu

$$\begin{vmatrix} 1+a_{11}t & a_{12}t \\ a_{21}t & 1+a_{22}t \end{vmatrix} = 1+\left(a_{11}+a_{22}\right)t+\left(a_{11}a_{22}-a_{12}a_{21}\right)t^2 \quad . \tag{19.7}$$

Máme tak

$$\det\frac{\partial g^t \vec{x}}{\partial \vec{x}} = 1+\operatorname{Tr}\frac{\partial \vec{f}}{\partial \vec{x}} t + O\left(t^2\right) = 1+\operatorname{div}\vec{f} + O\left(t^2\right) \quad . \tag{19.8}$$

Dosazením do (19.5)

$$V(t)=\int\limits_{D(0)} \left[1+\operatorname{div}\vec{f}+O\left(t^2\right)\right] d\vec{x} \tag{19.9}$$

a derivováním a položením $t=0$. Protože se $t=t_0$ při počítání ničím neliší od $t=0$, můžeme psát také

$$\left.\frac{dV(t)}{dt}\right|_{t=t_0} = \int\limits_{D(t_0)} \operatorname{div}\vec{f}\, d\vec{x} \quad . \tag{19.10}$$

Tím je důkaz dokončen, neboť

$$\operatorname{div}\vec{f}=0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dV(t)}{dt}=0 \quad . \tag{19.11}$$

Speciálně pro soustavu Hamiltonových rovnic

$$\frac{dq^\alpha}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_\alpha} \quad , \quad \frac{dp_\alpha}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q^\alpha} \tag{19.12}$$

je (sečítáme přes opakující se indexy)

$$\operatorname{div}\vec{f} = \frac{\partial}{\partial q^\alpha}\frac{\partial H}{\partial p_\alpha} + \frac{\partial}{\partial p_\alpha}\left(-\frac{\partial H}{\partial q^\alpha}\right) = 0 \quad . \tag{19.13}$$

19.2 Boltzmannova kinetická rovnice

19.2.1 Jednočásticový problém

Máme šestirozměrný fázový prostor $\{\vec{q}, \vec{p}\}$. Rozdělovací funkci $f(\vec{q}, \vec{p}, t)$ zavádíme jako

$$dN\big|_t = f(\vec{q}, \vec{p}, t)\frac{\left(d^3q\, d^3p\right)\big|_t}{(2\pi\hbar)^3} \quad , \tag{19.14}$$

kde $dN\big|_t$ je počet částic v elementu fázového prostoru $\left(d^3q\, d^3p\right)\big|_t$ v čase *t*. Podle Liouvillovy věty

$$\left(d^3q\, d^3p\right)\big|_t = \left(d^3q\, d^3p\right)\big|_{t_0} \quad . \tag{19.15}$$

Také počet částic se nemění

$$dN\big|_t = dN\big|_{t_0} \quad , \tag{19.16}$$

takže pro rozdělovací funkci musí být

$$f(\vec{q}, \vec{p}, t) = f(\vec{q}_0, \vec{p}_0, t_0) \quad . \tag{19.17}$$

Derivováním (19.17) podle času dostáváme

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{\nabla}_q f \cdot \frac{d\vec{q}}{dt} + \vec{\nabla}_p f \cdot \frac{d\vec{p}}{dt} = 0 \quad . \tag{19.18}$$

Z Hamiltonových rovnic

$$\underbrace{\frac{d\vec{q}}{dt}}_{=\vec{v}} = \vec{\nabla}_p H \quad , \quad \underbrace{\frac{d\vec{p}}{dt}}_{=\vec{F}} = -\vec{\nabla}_q H \tag{19.19}$$

dosadíme do (19.18) a dostáváme

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \vec{\nabla}_q H\, \vec{\nabla}_p f - \vec{\nabla}_p H\, \vec{\nabla}_q f \equiv \{H, f\} \quad . \tag{19.20}$$

V rovnovážném stavu jsou Poissonovy závorky *H* s *f* rovny nule

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0 \quad \Rightarrow \quad \{H, f\} = 0 \quad \Rightarrow \quad f = f(H) \quad . \tag{19.21}$$

Rozdělovací funkce je v rovnovážném stavu pouze funkcí konstanty pohybu – energie $H = \varepsilon$.

19.2.2 Boltzmannův srážkový člen

Započtení srážek mezi částicemi vede k tomu, že počet částic v elementu fázového prostoru jedné částice už nemusí být konstantní. Je potom

$$\frac{d f}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{\nabla}_q f \cdot \frac{d\vec{q}}{dt} + \vec{\nabla}_p f \cdot \frac{d\vec{p}}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \quad . \tag{19.22}$$

Předpokládáme, že při srážce se zachovávají jak hybnosti, tak energie částic

$$\vec{p} + \vec{p}_1 = \vec{p}^{\,/} + \vec{p}_1^{\,/} \quad , \quad \varepsilon + \varepsilon_1 = \varepsilon^{/} + \varepsilon_1^{/} \tag{19.23}$$

a interakce se odehraje v jediném bodě prostoru $\vec{q}$. Pro stručnost zápisu budeme zkracovat

$$\begin{aligned} &\vec{p} = \Gamma \quad , \quad \vec{p}_1 = \Gamma_1 \quad , \quad \vec{p}^{\,/} = \Gamma^{/} \quad , \quad \vec{p}_1^{\,/} = \Gamma_1^{/} \quad , \\ &d^3\vec{p} = d\Gamma \quad , \quad d^3\vec{p}_1 = d\Gamma_1 \quad , \quad d^3\vec{p}^{\,/} = d\Gamma^{/} \quad , \quad d^3\vec{p}_1^{\,/} = d\Gamma_1^{/} \end{aligned} \tag{19.24}$$

a

$$\begin{aligned} &f\left(\vec{q},\vec{p},t\right) = f\left(\vec{q},\Gamma,t\right) = f \quad , \quad f\left(\vec{q},\vec{p}_1,t\right) = f\left(\vec{q},\Gamma_1,t\right) = f_1 \quad , \\ &f\left(\vec{q},\vec{p}^{\,/},t\right) = f\left(\vec{q},\Gamma^{/},t\right) = f^{/} \quad , \quad f\left(\vec{q},\vec{p}_1^{\,/},t\right) = f\left(\vec{q},\Gamma_1^{/},t\right) = f_1^{/} \quad . \end{aligned} \tag{19.25}$$

Zápis pomocí symbolů Γ je vhodný i pro popis fázového prostoru obecnějších struktur – například už pro dvouatomovou molekulu jde o tři složky hybnosti a dvě nezávislé složky momentu hybnosti. Počet srážek s přechodem $\Gamma,\Gamma_1 \to \Gamma^{/},\Gamma_1^{/}$ za jednotku času v elementu objemu $dV = d^3\vec{q}$ je dán vztahem

$$\frac{dV}{\left(2\pi\hbar\right)^6} w\left(\Gamma^{/},\Gamma_1^{/} | \Gamma,\Gamma_1\right) f\, f_1\, d\Gamma\, d\Gamma_1\, d\Gamma^{/}\, d\Gamma_1^{/} \quad , \tag{19.26}$$

kde vztah mezi pravděpodobností přechodu a diferenciálním účinným průřezem srážky je

$$\frac{w\left(\Gamma^{/},\Gamma_1^{/} | \Gamma,\Gamma_1\right) d\Gamma^{/}\, d\Gamma_1^{/}}{\left|\vec{v} - \vec{v}_1\right|} = d\sigma\left(\Gamma^{/},\Gamma_1^{/} | \Gamma,\Gamma_1\right) \quad . \tag{19.27}$$

Opět zápis s dV jako elementem objemu konfiguračního prostoru je obecnější – pro dvouatomovou molekulu jde o pět nezávislých souřadnic (tři souřadnice těžiště a dva úhly definující směr osy molekuly). Přirozeně by se také faktor $2\pi\hbar$ vyskytoval ne ve třetí mocnině, ale v mocnině dané počtem stupňů volnosti. Ve zkráceném zápisu budeme psát

$$w\left(\Gamma^{/},\Gamma_1^{/} | \Gamma,\Gamma_1\right) = w \quad , \quad w\left(\Gamma,\Gamma_1 | \Gamma^{/},\Gamma_1^{/}\right) = w^{/} \quad . \tag{19.28}$$

Bude nás tedy zajímat změna v obsazení elementu fázového prostoru za jednotku času při pevně dané hodnotě Γ , tedy

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \frac{dV\, d\Gamma}{(2\pi\hbar)^3} \quad . \tag{19.29}$$

Úbytek je dán jako

$$\frac{dV\, d\Gamma}{(2\pi\hbar)^6} \int w\, f\, f_1\, d\Gamma_1\, d\Gamma'\, d\Gamma_1' \quad , \tag{19.30}$$

přírůstek jako

$$\frac{dV\, d\Gamma}{(2\pi\hbar)^6} \int w'\, f'\, f_1'\, d\Gamma_1\, d\Gamma'\, d\Gamma_1' \quad , \tag{19.31}$$

takže celková změna je

$$\frac{dV\, d\Gamma}{(2\pi\hbar)^6} \int \left(w'\, f'\, f_1' - w\, f\, f_1\right) d\Gamma_1\, d\Gamma'\, d\Gamma_1' \quad . \tag{19.32}$$

Porovnáním (19.32) a (19.29) dostáváme

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \left(w'\, f'\, f_1' - w\, f\, f_1\right) d\Gamma_1\, d\Gamma'\, d\Gamma_1' \quad . \tag{19.33}$$

V dalším odstavci uvidíme, že platí

$$\int w\left(\Gamma', \Gamma_1' | \Gamma, \Gamma_1\right) d\Gamma'\, d\Gamma_1' = \int w\left(\Gamma, \Gamma_1 | \Gamma', \Gamma_1'\right) d\Gamma'\, d\Gamma_1' \quad . \tag{19.34}$$

Protože f ani f_1 nezávisí na Γ' ani Γ_1', můžeme vztahu (19.34) využít k úpravě (19.33) na

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int w' \left(f'\, f_1' - f\, f_1\right) d\Gamma_1\, d\Gamma'\, d\Gamma_1' \quad . \tag{19.35}$$

Funkce w resp. diferenciální účinný průřez $d\sigma$ obsahují jako součinitele také Diracovu delta funkci, vyjadřující zákony zachování. Pro případ jednoatomového plynu platí

$$w' = w\left(\vec{p}, \vec{p}_1 | \vec{p}', \vec{p}_1'\right) = w\left(\vec{p}', \vec{p}_1' | \vec{p}, \vec{p}_1\right) = w \quad , \tag{19.36}$$

takže můžeme v (19.35) psát w místo w'. Podle (19.27) máme pak

$$w\, d^3\vec{p}'\, d^3\vec{p}_1' = \left|\vec{v} - \vec{v}_1\right| d\sigma \tag{19.37}$$

a pro srážkový člen pak

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \left|\vec{v} - \vec{v}_1\right| \left(f'\, f_1' - f\, f_1\right) d\sigma\, d^3\vec{p}_1 \quad . \tag{19.38}$$

Přitom už předpokládáme, že za $\vec{p}'$ a $\vec{p}_1'$ jsme dosadili ze zákonů zachování, takže se integruje jen přes hybnosti $\vec{p}_1$ a úhel rozptylu ($d\sigma = g(\vartheta, \varphi)\, d\Omega$).

Hrubý odhad srážkového integrálu pro kinetické jevy v plynech je možno učinit pomocí pojmu střední volné dráhy l – střední vzdálenosti, kterou urazí molekula mezi dvěma po sobě jdoucími srážkami. Tuto vzdálenost můžeme vyjádřit pomocí účinného průřezu σ a hustoty počtu částic N z výrazu

$$\sigma l \sim \frac{1}{N} \quad . \tag{19.39}$$

Je-li lineární rozměr molekul d a střední vzdálenost mezi molekulami $\bar{r}$, máme

$$\sigma \sim d^2 \quad , \quad N \sim \frac{1}{\bar{r}^3} \quad \Rightarrow \quad l \sim \bar{r}\left(\frac{\bar{r}}{d}\right)^2 = d\left(\frac{\bar{r}}{d}\right)^3 \quad . \tag{19.40}$$

Zavedení střední doby mezi srážkami

$$\tau = \frac{l}{\bar{v}} \tag{19.41}$$

pak vede k hledanému odhadu Boltzmannova srážkového členu

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad , \tag{19.42}$$

kde f_0 je rovnovážná rozdělovací funkce. Příkladům užívajícím tento odhad se bude věnovat další kapitola.

19.2.3 Princip detailní rovnováhy

Pravděpodobnost rozptylu má důležitou vlastnost, vyplývající ze symetrie zákonů mechaniky vzhledem k inversi času. Označíme Γ^T hodnoty veličin, které vzniknou z Γ při časové inversi. Máme například pro hybnost a moment hybnosti

$$\Gamma = \left(\vec{p}, \vec{M}\right) \quad \rightarrow \quad \Gamma^T = \left(-\vec{p}, -\vec{M}\right) \quad . \tag{19.43}$$

Poněvadž časová inverse zaměňuje stavy „předtím“ a „potom“, platí

$$w\left(\Gamma', \Gamma_1' | \Gamma, \Gamma_1\right) = w\left(\Gamma^T, \Gamma_1^T | \Gamma'^T, \Gamma_1'^T\right) \quad . \tag{19.44}$$

Provedeme-li jak časovou, tak prostorovou inversi, dostáváme z Γ hodnoty Γ^{TP} – například pro hybnost a moment hybnosti máme

$$\Gamma = \left(\vec{p}, \vec{M}\right) \quad \rightarrow \quad \Gamma^{TP} = \left(\vec{p}, -\vec{M}\right) \quad , \tag{19.45}$$

neboť $\vec{p}$ je polární a $\vec{M}$ axiální vektor. Pokud jsou také jednotlivé molekuly symetrické vzhledem k prostorové inversi, platí pro danou soustavu

$$w\left(\Gamma', \Gamma_1' | \Gamma, \Gamma_1\right) = w\left(\Gamma^{TP}, \Gamma_1^{TP} | \Gamma'^{TP}, \Gamma_1'^{TP}\right) \quad . \tag{19.46}$$

Pokud mají jednotlivé molekuly stereoizomery, popisuje vztah (19.46) různé soustavy. Také o (19.44) nemůžeme obecně tvrdit, že popisuje přímý a obrácený rozptyl. O rovnosti pravděpodobností přímého a obráceného procesu můžeme však mluvit u jednoatomového plynu, kde $\Gamma = \vec{p} = \Gamma^{TP}$, takže podle (19.46)

$$w\left(\vec{p}^{\,\prime}, \vec{p}_1^{\,\prime} | \vec{p}, \vec{p}_1\right) = w\left(\vec{p}, \vec{p}_1 | \vec{p}^{\,\prime}, \vec{p}_1^{\,\prime}\right) \quad . \tag{19.47}$$

Funkce w má ještě jednu důležitou vlastnost, která je nejlépe vidět z pohledu kvantové teorie rozptylu. Tam je rozptyl popsán pomocí unitární matice (S – matice) $\hat{S}^+ \hat{S} = \hat{1}$, nebo rozepsáno

$$\sum_f S_{if}^+ S_{fk} = \sum_f S_{fi}^* S_{fk} = \delta_{ik} \quad \overset{i=k}{\Rightarrow} \quad \sum_f \left|S_{fi}\right|^2 = 1 \quad . \tag{19.48}$$

Kvadrát modulu $\left|S_{fi}\right|^2$ udává pravděpodobnost rozptylu $i \to f$ a druhý vztah v (19.48) je normovací podmínka – součet pravděpodobností všech možných přechodů z daného stavu je roven jedné. Zapíšeme-li podmínku pro unitární S – matici jako $\hat{S}\hat{S}^+ = \hat{1}$, máme

$$\sum_f S_{if} S_{fk}^+ = \sum_f S_{if} S_{kf}^* = \delta_{ik} \quad \overset{i=k}{\Rightarrow} \quad \sum_f \left|S_{if}\right|^2 = 1 \quad , \tag{19.49}$$

tedy také součet pravděpodobností $\left|S_{if}\right|^2$ všech možných přechodů do daného stavu je roven jedné. Porovnáním (19.48) a (19.49) (vynecháme v součtu pravděpodobnost, že k rozptylu nedojde, tj. člen $\left|S_{ii}\right|^2$) dostáváme

$$\sum_{f,\, f \neq i} \left|S_{fi}\right|^2 = \sum_{f,\, f \neq i} \left|S_{if}\right|^2 \quad . \tag{19.50}$$

Při přechodu ke spojitým hodnotám spektra veličin Γ popisujících rozptyl dostáváme z (19.50) vztah pro funkci w, který jsme již uvedli jako (19.34)

$$\int w\left(\Gamma^{\prime}, \Gamma_1^{\prime} | \Gamma, \Gamma_1\right) d\Gamma^{\prime}\, d\Gamma_1^{\prime} = \int w\left(\Gamma, \Gamma_1 | \Gamma^{\prime}, \Gamma_1^{\prime}\right) d\Gamma^{\prime}\, d\Gamma_1^{\prime} \quad .$$

19.2.4 Rovnovážná rozdělovací funkce

Srážkový člen musí být roven nule a tedy z (19.38)

$$f_0^{\prime} f_{01}^{\prime} - f_0 f_{01} = 0 \quad , \tag{19.51}$$

rovnovážnou rozdělovací funkci označujeme dolním indexem 0. Podle (19.21) závisí tato funkce pouze na energii $\varepsilon = \varepsilon(\Gamma)$. Započteme-li ještě zákon zachování energie $\varepsilon^{\prime} + \varepsilon_1^{\prime} = \varepsilon + \varepsilon_1$, dostáváme rovnici

$$f_0(\varepsilon)\, f_0(\varepsilon_1) = f_0\left(\varepsilon^{\prime}\right) f_0\left(\varepsilon + \varepsilon_1 - \varepsilon^{\prime}\right) \quad . \tag{19.52}$$

Derivujeme tuto rovnici nejprve podle ε a potom podle ε_1 – pravé strany takto vzniklých výrazů budou stejné. Podělením výrazů pak dostáváme

$$\frac{1}{f_0(\varepsilon)}\frac{d f_0(\varepsilon)}{d\varepsilon}=\frac{1}{f_0(\varepsilon_1)}\frac{d f_0(\varepsilon_1)}{d\varepsilon_1}=\text{konst.} \quad , \tag{19.53}$$

takže po integraci

$$f_0=\exp\left[\frac{\mu-\varepsilon(\Gamma)}{k_B T}\right] \quad . \tag{19.54}$$

Integrační konstanty jsme volili tak, aby výsledek byl v souhlasu s rozdělením pro rovnovážný Boltzmannův plyn.

19.3 H – teorém

Plyn, stejně jako každá izolovaná soustava se bude snažit dojít k rovnovážnému stavu. Mělo by jít o děj, při kterém roste entropie. V tomto odstavci to dokážeme. Entropie je dána vztahem

$$S=\frac{k_B}{(2\pi\hbar)^3}\int f\ln\frac{e}{f}\,dV\,d\Gamma \quad , \quad dV\,d\Gamma=d^3\vec{r}\,d^3\vec{p} \quad . \tag{19.55}$$

Derivováním podle času dostáváme

$$\frac{dS}{dt}=\frac{k_B}{(2\pi\hbar)^3}\int\frac{\partial}{\partial t}\left(f\ln\frac{e}{f}\right)dV\,d\Gamma=-\frac{k_B}{(2\pi\hbar)^3}\int\ln f\,\frac{\partial f}{\partial t}dV\,d\Gamma \quad . \tag{19.56}$$

V tomto odstavci budeme srážkový člen $(\partial f/\partial t)_{\text{coll}}$ značit $C(f)$ – často se také používá $\text{St}\,f$ (od Streuung). Dosadíme z Boltzmannovy rovnice

$$\frac{\partial f}{\partial t}=-\vec{v}\cdot\vec{\nabla}_{\vec{r}}\,f-\vec{F}\cdot\vec{\nabla}_{\vec{p}}\,f+C(f) \quad . \tag{19.57}$$

Očekáváme, že ke změně entropie bude přispívat pouze srážkový člen. Příspěvek prvních dvou členů pravé strany (19.57) je

$$-\int\ln f\left(-\vec{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial\vec{r}}-\vec{F}\cdot\frac{\partial f}{\partial\vec{p}}\right)dV\,d\Gamma=\int\left(\vec{v}\cdot\frac{\partial}{\partial\vec{r}}+\vec{F}\cdot\frac{\partial}{\partial\vec{p}}\right)\left(f\ln\frac{f}{e}\right)dV\,d\Gamma \quad . \tag{19.58}$$

Jednoduché úpravy vedou na

$$\begin{aligned}
&\vec{v}\cdot\int_V\frac{\partial}{\partial\vec{r}}\left(f\ln\frac{f}{e}\right)dV=\vec{v}\cdot\int_{\partial V}\vec{n}_{\vec{r}}\,f\ln\frac{f}{e}\,dS_{\vec{r}}=0 \quad ,\\
&\vec{F}\cdot\int_\Gamma\frac{\partial}{\partial\vec{p}}\left(f\ln\frac{f}{e}\right)d\Gamma=\vec{F}\cdot\int_{\partial\Gamma}\vec{n}_{\vec{p}}\,f\ln\frac{f}{e}\,dS_{\vec{p}}=0 \quad ,
\end{aligned} \tag{19.59}$$

protože vně objemu fázového prostoru je $f=0$. Máme tak

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{k_B}{(2\pi\hbar)^3} \int \ln f \, C(f) \, dV \, d\Gamma \quad . \tag{19.60}$$

Výpočet integrálu vzhledem ke Γ provedeme pro obecnou funkci $\Phi(\Gamma)$. Napíšeme srážkový integrál podle (19.33)

$$\begin{aligned} \int \Phi(\Gamma) C(f) \, d\Gamma = {} & \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \Phi(\Gamma) \, w\left(\Gamma, \Gamma_1 | \Gamma', \Gamma_1'\right) f' \, f_1' \, d^4\Gamma - \\ & \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \Phi(\Gamma) \, w\left(\Gamma', \Gamma_1' | \Gamma, \Gamma_1\right) f \, f_1 \, d^4\Gamma \quad , \end{aligned} \tag{19.61}$$

kde $d^4\Gamma = d\Gamma \, d\Gamma_1 \, d\Gamma' \, d\Gamma_1'$. Prostou záměnou značení $\Gamma \leftrightarrow \Gamma'$, $\Gamma_1 \leftrightarrow \Gamma_1'$ ve druhém integrálu pravé strany v (19.61) dostaneme

$$\int \Phi(\Gamma) C(f) \, d\Gamma = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \left[\Phi - \Phi'\right] w\left(\Gamma, \Gamma_1 | \Gamma', \Gamma_1'\right) f' \, f_1' \, d^4\Gamma \quad . \tag{19.62}$$

Další záměnou značení $\Gamma \leftrightarrow \Gamma_1$, $\Gamma' \leftrightarrow \Gamma_1'$ dostaneme

$$\int \Phi(\Gamma) C(f) \, d\Gamma = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \left[\Phi_1 - \Phi_1'\right] w\left(\Gamma, \Gamma_1 | \Gamma', \Gamma_1'\right) f' \, f_1' \, d^4\Gamma \tag{19.63}$$

a konečně vezmeme průměr z výrazů (19.62) a (19.63)

$$\int \Phi(\Gamma) C(f) \, d\Gamma = \frac{1}{2(2\pi\hbar)^3} \int \left[\Phi + \Phi_1 - \Phi' - \Phi_1'\right] w' \, f' \, f_1' \, d^4\Gamma \quad . \tag{19.64}$$

V triviálním případě, kdy zvolíme $\Phi(\Gamma) = 1$, dostaneme

$$\int C(f) \, d^4\Gamma = 0 \tag{19.65}$$

a dosadíme-li za $C(f)$ z (19.35)

$$\int w' \left(f' \, f_1' - f \, f_1\right) d^4\Gamma = 0 \quad . \tag{19.66}$$

Volbou $\Phi(\Gamma) \sim \ln f$ dostáváme pro (19.60)

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k_B}{2(2\pi\hbar)^6} \int w' \, f' \, f_1' \ln \frac{f' \, f_1'}{f \, f_1} \, d^4\Gamma \, dV \tag{19.67}$$

nebo

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k_B}{2(2\pi\hbar)^6} \int w' \, f \, f_1 \, x \ln x \, d^4\Gamma \, dV \quad , \tag{19.68}$$

kde

$$x = \frac{f' \, f_1'}{f \, f_1} \quad . \tag{19.69}$$

Integrace vzhledem ke konfiguraļnímu prostoru a vynásobení konstantou rovnice (19.66) nám dává

$$\frac{k_B}{2\left(2\pi\hbar\right)^6}\int w^{/}\, f\, f_1\left(1-x\right)d^4\Gamma\, dV=0 \quad . \tag{19.70}$$

PŚiļteme (19.70) k (19.68) a máme

$$\frac{dS}{dt}=\frac{k_B}{2\left(2\pi\hbar\right)^6}\int w^{/}\, f\, f_1\left(x\ln x-x+1\right)d^4\Gamma\, dV \quad . \tag{19.71}$$

Funkce v závorkách je rovna jedné pro $x=0$, dosahuje minima nulovou hodnotou v $x=1$ a pak stále roste. Dokázali jsme tak, ġe

$$\frac{dS}{dt}\geq 0 \quad . \tag{19.72}$$

PovġimnŁme si, ġe $x=1$ znamená rovnováġný stav ï pouze v tom pŚípadŁ se entropie nemŁní. Dále je vidŁt, ġe integrace vzhledem k promŁnným konfiguraļního prostoru není pro dŢkaz podstatná ï sráġky zpŢsobují rŢst entropie v kaġdém elementu konfiguraļního prostoru. To ovġem jeġtŁ neznamená, ġe entropie v kaġdém elementu roste ï mŢġe být mezi jednotlivými elementy pŚenáġena.

H ï teorém poprvé odvodil Boltzmann v rozsáhlém ļlánku Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen (Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften 66 (1872), 275 ï 370) pro entropii, kterou definoval Clausius $E=-S/k_B$

$$E=\int\limits_0^\infty f\left(x,t\right)\left\{\log\left[\frac{f\left(x,t\right)}{\sqrt{x}}-1\right]\right\}dx \quad . \tag{19.73}$$

V anglicky psané literatuŚe pak byla tato veliļina oznaļována jako H ï (heat function), ļehoġ se v ļláncích pro Nature drġel i Boltzmann. Odtud název teorému.

19.4 PŚechod k makroskopickým rovnicím

19.4.1 Základní rovnice

Jestliġe ve vztahu (19.64) volíme funkci $\Phi\left(\Gamma\right)$ takovou, ġe se pŚi sráġce odpovídající veliļina v elementu konfiguraļního prostoru zachovává, je integrál roven nule (zdŢraznŁme, ġe se v daném elementu takové veliļiny mohou mŁnit pŚenosem), protoġe podle (19.64)

$$\int\Phi\left(\Gamma\right)C\left(f\right)d\Gamma=\frac{1}{2\left(2\pi\hbar\right)^3}\int\underbrace{\left[\Phi+\Phi_1-\Phi^{/}-\Phi_1^{/}\right]}_{=0}w^{/}\, f^{/}\, f_1^{/}\, d^4\Gamma=0 \quad . \tag{19.74}$$

Vynásobíme Boltzmannovu rovnici zachovávající se veličinou $\Phi(\Gamma)=\chi(\vec{r},\vec{p})$ a integrujeme podle $d\Gamma=d^3\vec{p}$

$$\int \chi(\vec{r},\vec{p})\left[\frac{\partial}{\partial t}+\frac{p_\alpha}{m}\frac{\partial}{\partial x_\alpha}+F_\alpha\frac{\partial}{\partial p_\alpha}\right] f(\vec{r},\vec{p},t)\,d^3\vec{p}=0 \quad . \tag{19.75}$$

Jednotlivé členy budeme vhodně upravovat

$$\begin{aligned}
&\int \chi\frac{\partial f}{\partial t}d^3\vec{p}=\frac{\partial}{\partial t}\int \chi f\,d^3\vec{p} \quad ,\\
&\int \chi\frac{p_\alpha}{m}\frac{\partial f}{\partial x_\alpha}d^3\vec{p}=\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\int \chi\frac{p_\alpha}{m}f\,d^3\vec{p}-\int\frac{\partial\chi}{\partial x_\alpha}\frac{p_\alpha}{m}f\,d^3\vec{p} \quad ,\\
&\int \chi F_\alpha\frac{\partial f}{\partial p_\alpha}d^3\vec{p}=\int\frac{\partial}{\partial p_\alpha}(\chi F_\alpha f)\,d^3\vec{p}-\int\frac{\partial\chi}{\partial p_\alpha}F_\alpha f\,d^3\vec{p}-\int\chi\frac{\partial F_\alpha}{\partial p_\alpha}f\,d^3\vec{p} \quad .
\end{aligned} \tag{19.76}$$

První člen pravé strany třetí rovnice lze převést na integrál po ploše ohraničující objem fázového prostoru, kde je rozdělovací funkce f rovna nule. Protože předpokládáme, že síly jsou konservativní, je i třetí člen tamtéž roven nule. Zavedeme nejprve numerickou hustotu částic n a hustotu částic ρ (odpovídá to volbě $\chi=1$ resp. $\chi=m$)

$$n=n(\vec{r},t)=\int f(\vec{r},\vec{p},t)\frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \quad , \quad \rho=\rho(\vec{r},t)=m\,n(\vec{r},t) \quad . \tag{19.77}$$

Střední hodnotu nějaké veličiny $A=A(\vec{r},\vec{p},t)$ zavedeme standardním způsobem (argumenty $(\vec{r},\vec{p},t)$ resp. $(\vec{r},t)$ už nebudeme vypisovat)

$$\langle A\rangle=\frac{\int A f\,d^3\vec{p}}{\int f\,d^3\vec{p}}=\frac{1}{n}\int A f\frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \quad . \tag{19.78}$$

Všimněme si, že $\langle nA\rangle=n\langle A\rangle$, neboť n je pouze funkcí souřadnic a času, nikoliv hybnosti. Se značením (19.78) můžeme vztah (19.75) s uvážením (19.76) zapsat jako

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle n\chi\rangle+\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\langle n v_\alpha\chi\rangle=\left\langle n v_\alpha\frac{\partial\chi}{\partial x_\alpha}\right\rangle+\left\langle\frac{n}{m}F_\alpha\frac{\partial\chi}{\partial v_\alpha}\right\rangle \quad . \tag{19.79}$$

Makroskopickou rychlost označíme $\vec{u}=\vec{u}(\vec{r},t)$

$$\vec{u}=\langle\vec{v}\rangle=\frac{\int\vec{v}\,f\,d^3\vec{p}}{\int f\,d^3\vec{p}}=\frac{1}{n}\int\vec{v}\,f\frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \quad . \tag{19.80}$$

Za funkci χ volíme postupně hmotnost m, hybnost tepelného pohybu $m\vec{v}$ a energii $\varepsilon=(m/2)\vec{v}^2$. Dostáváme tak

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\rho u_\alpha\right) = 0 \quad , \tag{19.81}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho u_\alpha\right) + \frac{\partial \Pi_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} = \frac{\rho}{m} F_\alpha \tag{19.82}$$

a

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial q_\alpha}{\partial x_\alpha} = \frac{\rho}{m} \vec{F} \cdot \vec{u} \quad . \tag{19.83}$$

V těchto rovnicích

$$\Pi_{\alpha\beta} = \rho \left\langle v_\alpha v_\beta \right\rangle \quad , \quad \theta = \frac{1}{2} \rho \left\langle \vec{v}^2 \right\rangle \quad , \quad q_\alpha = \frac{1}{2} \rho \left\langle \vec{v}^2 v_\alpha \right\rangle \quad . \tag{19.84}$$

Rovnice (19.81) je rovnice kontinuity – zachování hmotnosti. Rovnice (19.82) vyjadřuje zachování hybnosti, tensor $\Pi_{\alpha\beta}$ je tensorem hustoty toku hybnosti. Je to složka α vektoru hybnosti přenášená molekulami za jednotku času jednotkovou ploškou kolmou na osu β. Konečně rovnice (19.84) představuje zákon zachování energie, vektor $\vec{q}$ je hustota toku energie. Rovnice (19.82) a (19.83) však ještě nejsou vyjádřeny pomocí makroskopických charakteristik.

19.4.2 Aproximace lokální termodynamické rovnováhy

V této – často označované jako nultá – aproximaci zanedbáme disipativní jevy jako je viskozita a tepelná vodivost. Můžeme pak považovat rozdělení v jednotlivých objemových elementech za lokálně rovnovážné. Potom už je možné přejít lokální Galileovou transformací z laboratorní soustavy K do soustavy K', pohybující se s daným elementem – v této soustavě je rozdělovací funkce rovnovážným Boltzmannovým rozdělením. Máme tedy

$$\vec{v} = \vec{v}' + \vec{u} \tag{19.85}$$

a pro $\Pi_{\alpha\beta}$ dostáváme

$$\Pi_{\alpha\beta} = \rho \left\langle v_\alpha v_\beta \right\rangle = \rho u_\alpha u_\beta + \rho u_\alpha \underbrace{\left\langle v'_\beta \right\rangle}_{=0} + \rho u_\beta \underbrace{\left\langle v'_\alpha \right\rangle}_{=0} + \rho \underbrace{\left\langle v'_\alpha v'_\beta \right\rangle}_{=\frac{1}{3}\left\langle v'^2 \right\rangle \delta_{\alpha\beta}} \quad . \tag{19.86}$$

Dále upravujeme

$$\frac{m}{2}\left\langle v'^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{3} \rho \left\langle v'^2 \right\rangle = n k_B T = P \quad , \tag{19.87}$$

takže výsledný výraz pro $\Pi_{\alpha\beta}$ je

$$\Pi_{\alpha\beta} = \rho u_\alpha u_\beta + P \delta_{\alpha\beta} \quad . \tag{19.88}$$

Při úpravě výrazu pro $\vec{q}$ potřebujeme také transformační vztah pro energii

$$\varepsilon = \varepsilon^{/} + m\vec{u}\cdot\vec{v}^{/} + \frac{m}{2}u^2 \quad . \tag{19.89}$$

Po úpravách podobných předchozím dostáváme

$$\vec{q} = \vec{u}\left(\frac{\rho}{2}u^2 + P + n\left\langle \varepsilon^{/}\right\rangle\right) = \vec{u}\left(\frac{\rho}{2}u^2 + P + \frac{\rho}{m}U\right) \quad . \tag{19.90}$$

Ve výrazu (19.90) je U vnitřní energie. Hustota energie θ je po transformaci

$$\theta = \frac{\rho}{m}U + \frac{\rho}{2}u^2 \quad . \tag{19.91}$$

Dosazením (19.88) do (19.82) a (19.90) a (19.91) do (19.83) dostaneme po rozepsání a vhodné lineární kombinaci takto vzniklých rovnic a rovnice (19.81) dostáváme výsledný tvar

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \vec{\nabla}\cdot\left(\rho\vec{u}\right) = 0 \quad , \tag{19.92}$$

$$\frac{\partial\vec{u}}{\partial t} + \left(\vec{u}\cdot\vec{\nabla}\right)\vec{u} + \frac{1}{\rho}\vec{\nabla}P = \frac{1}{m}\vec{F} \tag{19.93}$$

a

$$\frac{1}{m}\left(\frac{\partial U}{\partial t} + \vec{u}\cdot\vec{\nabla}U\right) + \frac{P}{\rho}\vec{\nabla}\cdot\vec{u} = 0 \quad . \tag{19.94}$$

Rovnice (19.92) a (19.93) jsou standardní tvary rovnice kontinuity a Eulerovy rovnice. Standardní tvar rovnice toku energie, kterou máme zapsánu jako (19.94) je

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\{\rho\left(\frac{u^2}{2} + U_m\right)\right\} + \vec{\nabla}\cdot\left\{\rho\vec{u}\left(\frac{u^2}{2} + W_m\right)\right\} = 0 \quad , \tag{19.95}$$

kde U_m je vnitřní energie a $W_m = U_m + P/\rho$ entalpie jednotkové hmotnosti. Rovnici (19.94) je také možno přepsat pomocí teploty

$$\tau = k_B T \quad , \quad U = \frac{3}{2}\tau \quad , \quad P = \frac{\rho}{m}\tau \tag{19.96}$$

na

$$\frac{\partial\tau}{\partial t} + \vec{u}\cdot\vec{\nabla}\tau + \frac{2}{3}\tau\vec{\nabla}\cdot\vec{u} = 0 \quad . \tag{19.97}$$

Z rovnic (19.92) a (19.94) plyne, že v této aproximaci se vždy jedná o adiabatické děje – to ostatně napovídá už předpoklad lokální termodynamické rovnováhy. Napíšeme si pro entropii druhou větu ve tvaru

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T}\frac{dU}{dt} - \frac{mP}{T\rho^2}\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial t} + \vec{u}\cdot\vec{\nabla}U\right) - \frac{mP}{T\rho^2}\left(\frac{\partial\rho}{\partial t} + \vec{u}\cdot\vec{\nabla}\rho\right) \quad . \tag{19.98}$$

O významu Ătotální derivaceň podle ļasu je poznámka k pŚíkladu v dalġím odstavci. Dosadíme-li pak do (19.98) ze shora uvedených rovnic, dostáváme

$$\frac{dS}{dt} = 0 \quad . \tag{19.99}$$

19.4.3 PŚíklady Śeġení rovnic nulté aproximace

PŚíklad 1. Za pŚedpokladu $\vec{F} = 0$ pŚepíġeme rovnice kontinuity a toku energie na

$$\begin{gathered} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \left(\vec{u} \cdot \vec{\nabla}\right)\rho = -\rho \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \quad , \\ -\frac{3}{2}\frac{\rho}{\tau}\left(\frac{\partial \tau}{\partial t} + \left(\vec{u} \cdot \vec{\nabla}\right)\tau\right) = \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \end{gathered} \tag{19.100}$$

a po podĿlení rovnic obou faktorem $\tau^{-3/2}$ seļteme, takġe dostaneme

$$\frac{\partial\left(\rho \tau^{-3/2}\right)}{\partial t} + \left(\vec{u} \cdot \vec{\nabla}\right)\left(\rho \tau^{-3/2}\right) = 0 \quad . \tag{19.101}$$

Odsud dostáváme, ġe podél proudnice platí

$$\frac{\rho}{\tau^{3/2}} = \text{konst.} \quad \Rightarrow \quad \frac{P}{\rho^{5/3}} = \text{konst.} \quad . \tag{19.102}$$

Poznámka: Proudnice aŠ je parametrizována pomocí parametru *l*. Potom pro $f\left(t(l), \vec{r}\left(t(l)\right)\right)$

$$\frac{df}{dl} = \frac{\partial f}{\partial t}\frac{dt}{dl} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{d\vec{r}}{dt}\frac{dt}{dl} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} f\right)\frac{dt}{dl} \quad . \tag{19.103}$$

PŚíklad 2: PŚi odvození vlnové rovnice pro zvuk pŚedpokládáme kromĿ $\vec{F} = 0$ také, ġe odchylky hustoty, tlaku a teploty od stŚedních hodnot a také rychlost $\vec{u}$ jsou malé veliļiny prvního Śádu. Ponecháme pak v rovnicích právĿjen ļleny prvního Śádu, takġe dostáváme

$$\frac{\partial \delta\rho}{\partial t} + \bar{\rho} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 \quad , \tag{19.104}$$

$$\bar{\rho} \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{\nabla} \delta P = 0 \tag{19.105}$$

a

$$\delta\tau = \frac{2}{3}\frac{\delta\rho}{\bar{\rho}}\bar{\tau} \quad . \tag{19.106}$$

Rovnice (19.106) svazuje zmĿny teploty se zmĿnou hustoty, takġe mŢġeme uvaġovat o zmĿnĿ tlaku jako funkci jediné promĿnné ï hustoty

$$\delta P = \left.\frac{\partial \bar{P}}{\partial \bar{\rho}}\right|_S \delta\rho \quad . \tag{19.107}$$

Poznámka: Rovnici (19.106) můžeme samozřejmě získat i z termodynamických vztahů

$$\delta T = \left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_S \delta V = -\frac{T}{C_V}\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V \delta V = \frac{T}{C_V}\left.\frac{\partial (PV)}{\partial T}\right|_V \frac{\delta\rho}{\rho} \quad , \tag{19.108}$$

což po dosazení $PV = Nk_B T$ a $C_V = (3/2)Nk_B$ vede k výsledku. Při úpravě jsme museli užít identit

$$\left.\frac{\partial T}{\partial V}\right|_S = \frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} = \frac{\dfrac{\partial(T,S)}{\partial(V,T)}}{\dfrac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)}} = -\frac{\left.\dfrac{\partial S}{\partial V}\right|_T}{\left.\dfrac{\partial S}{\partial T}\right|_V} = -\frac{T}{C_V}\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T \tag{19.109}$$

a

$$\left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_T = -\left.\frac{\partial}{\partial V}\left(\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_V\right)\right|_T = -\left.\frac{\partial}{\partial T}\left(\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_T\right)\right|_V = \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V \quad . \tag{19.110}$$

Dosadíme (19.107) do (19.104), takže máme spolu s (19.105) dvě rovnice pro δP a $\vec{u}$

$$\begin{aligned} &\frac{\partial \delta P}{\partial t} + \bar{\rho}\left.\frac{\partial \bar{P}}{\partial \bar{\rho}}\right|_S \vec{\nabla}\cdot\vec{u} = 0 \quad , \\ &\bar{\rho}\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{\nabla}\delta P = 0 \quad . \end{aligned} \tag{19.111}$$

Zavedeme-li potenciál rychlosti $\vec{u} = \vec{\nabla}\phi$, dostáváme pro odchylku tlaku $\delta P = -\bar{\rho}\,\partial\phi/\partial t$ a pro potenciál vlnovou rovnici

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial t^2} - c^2\Delta\phi = 0 \quad , \quad c = \left(\left.\frac{\partial \bar{P}}{\partial \bar{\rho}}\right|_S\right)^{1/2} \quad . \tag{19.112}$$

Poslední úpravou je převedení adiabatické derivace na isotermickou derivaci

$$\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_S = \frac{\partial(P,S)}{\partial(V,S)} = \frac{\dfrac{\partial(P,S)}{\partial(P,T)}}{\dfrac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)}}\frac{\partial(P,T)}{\partial(V,T)} = \frac{\left.\dfrac{\partial S}{\partial T}\right|_P}{\left.\dfrac{\partial S}{\partial T}\right|_V}\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_T = \frac{C_P}{C_V}\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_T \quad , \tag{19.113}$$

takže pro rychlost zvuku dostáváme (platí $V\,\partial/\partial V = \rho\,\partial/\partial\rho$)

$$c = \left(\frac{C_P}{C_V}\left.\frac{\partial \bar{P}}{\partial \bar{\rho}}\right|_T\right)^{1/2} \quad . \tag{19.114}$$

Příklad 3. Za předpokladu stacionárního proudění a konservativní síly $\vec{F}=-\vec{\nabla}\phi$ můžeme s využitím identity

$$\left(\vec{u}\cdot\vec{\nabla}\right)\vec{u}=\frac{1}{2}\vec{\nabla}u^2-\vec{u}\times\left(\vec{\nabla}\times\vec{u}\right) \tag{19.115}$$

přepsat rovnici (19.93) na

$$\vec{\nabla}\left(\frac{1}{2}u^2+\frac{1}{\rho}P+\frac{1}{m}\phi\right)=\vec{u}\times\left(\vec{\nabla}\times\vec{u}\right)-\frac{P}{\rho^2}\vec{\nabla}\rho \quad . \tag{19.116}$$

Pro nevírové proudění ($\vec{\nabla}\times\vec{u}=0$) s homogenní hustotou ($\vec{\nabla}\rho=0$) dostáváme Bernoulliovu rovnici

$$\vec{\nabla}\left(\frac{1}{2}u^2+\frac{1}{\rho}P+\frac{1}{m}\phi\right)=0 \quad . \tag{19.117}$$

19.5 Srážkový člen pro kvantovou statistiku

Pro klasickou statistiku máme pro srážkový člen výraz

$$C(f)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int\left|\vec{v}-\vec{v}_1\right|\left(f^{/}\,f_1^{/}-f\,f_1\right)d\sigma\,d^3\vec{p}_1 \quad , \tag{19.118}$$

přičemž v integrandu jsme už dosadili za $\vec{p}^{/}$ a $\vec{p}_1^{/}$ ze zákonů zachování hybnosti a energie (čtyři vztahy), takže se integruje jen přes zbývající volné proměnné (z devíti zbylo pět), tj. přes hybnosti $\vec{p}_1$ a úhel rozptylu ($d\sigma=g(\vartheta,\varphi)\,d\Omega$).

Pro kvantovou statistiku musíme započíst dostupnost finálních stavů. To vede jen k málo pozměněnému tvaru srážkového členu

$$C(f)=\frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int\left|\vec{v}-\vec{v}_1\right|\left\{f^{/}\,f_1^{/}\,(1\pm f)(1\pm f_1)-f\,f_1\left(1\pm f^{/}\right)\left(1\pm f_1^{/}\right)\right\}d\sigma\,d^3\vec{p}_1 \quad , \tag{19.119}$$

horní znaménko platí pro Boseho – Einsteinovu, dolní pro Fermiho – Diracovu statistiku. Stejným postupem jako v klasickém případě – rovnice (19.53) – dojdeme k podmínce rovnováhy

$$\frac{d}{d\varepsilon}\ln\frac{f_0(\varepsilon)}{1\pm f_0(\varepsilon)}=\text{konst.} \quad\Rightarrow\quad \frac{f_0(\varepsilon)}{1\pm f_0(\varepsilon)}=\exp\left[\frac{\mu-\varepsilon(\Gamma)}{k_B T}\right] \quad , \tag{19.120}$$

kde integrační konstanty jsme volili podle klasického rozdělení (19.54). Dostáváme tak (opět horní znaménko pro Boseho – Einsteinovu, dolní pro Fermiho – Diracovu statistiku)

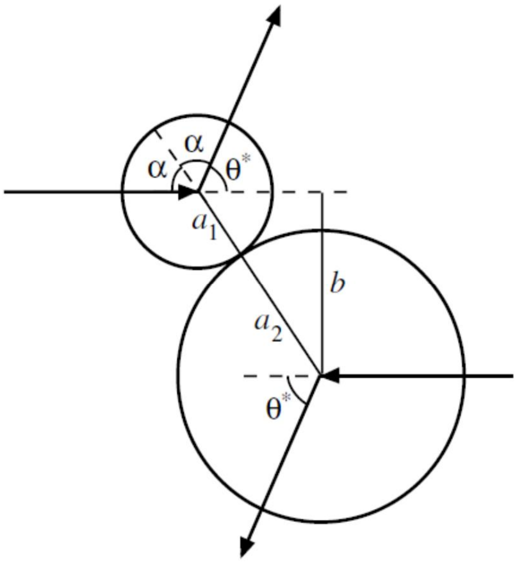
$$f_0(\varepsilon)=\frac{1}{\exp\left[\dfrac{\varepsilon(\Gamma)-\mu}{k_B T}\right]\mp 1} \quad . \tag{19.121}$$

20. Elementární popis transportních jevŢ

20.1 Základní pojmy

20.1.1 Úļinný prŢśez

Uvaģujme o sráģce dvou tuhých koulí s polomŊry a_1, a_2 a hmotnostmi m_1, m_2. Na obrázku je zachycena situace v tŊģiģŠové soustavŊ Diferenciální úļinný prŢśez $d\sigma$ je dán



vztahem

$$d\sigma = b|db|d\varphi \quad , \tag{20.1}$$

kde b je zámŊrná vzdálenost a ű je polární úhel (natoļením kolem osy rotaļní symetrie). Z obrázku je vidŊt, ģe

$$b = a\sin\alpha = a\cos\frac{\theta^*}{2} \quad , \quad a = a_1 + a_2 \quad . \tag{20.2}$$

Máme tak

$$d\sigma = \frac{1}{4}a^2\, d\Omega^* \quad , \quad d\Omega^* = \sin\theta^*\, d\theta^*\, d\varphi \quad . \tag{20.3}$$

Po integraci po celém prostorovém úhlu ($0 \le \varphi \le 2\pi$, $0 \le \theta^* \le \pi$ dostáváme pro celkový úļinný prŢśez oļekávaný výsledek

$$\sigma = \pi a^2 \quad . \tag{20.4}$$

Pro pśechod do laboratorní soustavy (θ je úhel rozptylu první ļástice, pśedpokládáme-li, ģe pśed sráģkou byla druhá ļástice v klidu) máme známý vztah

$$\mathrm{tg}\theta = \frac{m_2 \sin\theta^*}{m_1 + m_2 \cos\theta^*} \quad . \tag{20.5}$$

Obecně není vyjádření θ^* jako funkce θ jednoduchý výraz, ale pro $m_1 = m_2$ je z (9.2) okamžitě $\theta = \theta^*/2$ a tedy

$$\frac{d\Omega^*}{d\Omega} = 4\cos\theta \quad \Rightarrow \quad d\sigma = a^2 \cos\theta d\Omega \quad , \tag{20.6}$$

přitom $0 \le \theta \le \pi/2$. V těžišťové soustavě se jevil rozptyl jako izotropní, v laboratorní soustavě už tomu tak není a maximální úhel rozptylu je $\pi/2$. Celkový účinný průřez je přirozeně invariantní veličina, v obou soustavách je to průmět dvou dotýkajících se do roviny obsahující spojnici středů.

20.1.2 Střední hodnoty v Maxwellově rozdělení

Uvažujme o klasické soustavě N částic uzavřených v objemu V. Maxwellova rozdělovací funkce pro rychlosti těchto částic je

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m v^2}{2 k_B T}\right] \quad . \tag{20.7}$$

Střední hodnotu kinetické energie (vnitřní energii soustavy U) spočteme jako

$$U = N \int \frac{m}{2} v^2 f(\vec{v}) d^3\vec{v} = \frac{3}{2} N k_B T \quad . \tag{20.8}$$

Výpočet tlaku provedeme jako střední hodnotu hybnosti předané stěně p molekulami, které na její jednotkovou plošku dopadnou za jednotku času (pro určitost ať je stěna kolmá na osu x)

$$P = \int\limits_{v_x > 0} \underbrace{2 m v_x}_{\Delta p_x} \underbrace{\frac{N}{V} v_x}_{p} f(\vec{v}) d^3\vec{v} = \frac{N k_B T}{V} \quad . \tag{20.9}$$

Pro transportní jevy mají důležitost střední hodnota velikosti rychlosti v, střední hodnota počtu molekul, které projdou jedním směrem jednotkovou ploškou za jednotku času a počet srážek dvou molekul v jednotkovém objemu za jednotku času. Pro střední hodnotu velikosti rychlosti máme po přechodu ke sférickým souřadnicím

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 \exp\left[-\frac{m v^2}{2 k_B T}\right] dv = \left(\frac{8 k_B T}{\pi m}\right)^{1/2} \quad . \tag{20.10}$$

Porovnáním (20.10) a (20.8) dostáváme

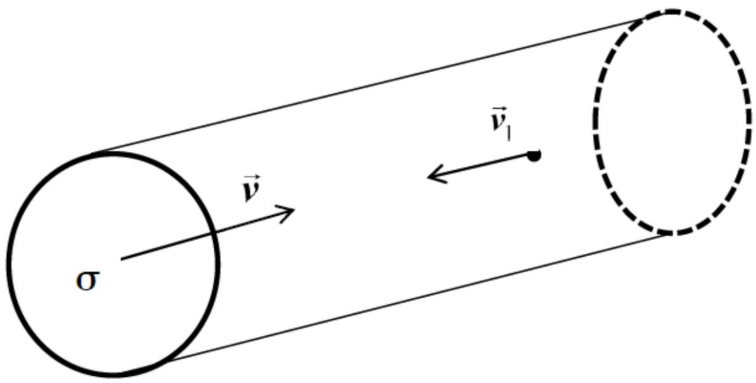
$$\langle v \rangle = \left(\frac{8}{3\pi}\right)^{1/2} \langle v^2 \rangle^{1/2} \quad . \tag{20.11}$$

Pro hustotu toku (osa z bude kolmá na rovinu jednotkové plošky) máme

$$j=\int n v_z\, f\left(\vec{v}\right) d^3\vec{v} =$$

$$2\pi n\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}\int_0^{\pi/2}\cos\vartheta\sin\vartheta\, d\vartheta\int_0^{\infty} v^3\exp\left[-\frac{m v^2}{2 k_B T}\right] dv=\frac{1}{4}n\left\langle v\right\rangle \quad . \tag{20.12}$$

Počet srážek dvou molekul spočteme tak, že budeme sledovat počet srážek určité referenční molekuly s průměrem plochy daným účinným průřezem s ostatními molekulami bodových



rozměrů (situace pro srážku s jednou další je znázorněna na obrázku). Pohyb obou molekul popíšeme v těžišťové soustavě. Způsob výpočtu předpokládá, že soustava je složena z jediného druhu molekul. Zavedeme tedy relativní rychlost a rychlost těžiště

$$\vec{w}=\vec{v}-\vec{v}_1 \quad , \quad \vec{V}=\frac{1}{2}\left(\vec{v}+\vec{v}_1\right) \quad . \tag{20.13}$$

Počet srážek za jednotku času je pak

$$Z=\sigma\left\langle w\right\rangle n \quad . \tag{20.14}$$

Pravděpodobnost srážky dvou molekul s rychlostmi $\vec{v}$ a $\vec{v}_1$ je

$$\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3\exp\left[-\frac{m\left(v^2+v_1^2\right)}{2 k_B T}\right] d^3\vec{v}\, d^3\vec{v}_1 \quad . \tag{20.15}$$

Ve složkách napíšeme transformaci k těžišťové soustavě jako

$$v_k=V_k+\frac{1}{2}w_k \quad , \quad v_{1k}=V_k-\frac{1}{2}w_k \quad . \tag{20.16}$$

Jakobián transformace k novým rychlostem je pro každou složku roven jedné a součet čtverců velikostí rychlostí závisí opět jen na čtvercích velikostí

$$J_k=\left|\frac{\partial\left(v_k,v_{1k}\right)}{\partial\left(V_k,w_k\right)}\right|=1 \quad , \quad v^2+v_1^2=2V^2+\frac{1}{2}w^2 \quad . \tag{20.17}$$

Můžeme proto pravděpodobnost srážky zapsat jako

$$\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3 \exp\left[-\frac{mV^2}{k_B T}\right] d^3\vec{V} \exp\left[-\frac{m w^2}{4 k_B T}\right] d^3\vec{w} \quad . \tag{20.18}$$

Pro střední hodnotu relativní rychlosti dostáváme pak

$$\langle w \rangle = \left(\frac{m}{4\pi k_B T}\right)^{3/2} \int w \exp\left[-\frac{m w^2}{4 k_B T}\right] d^3\vec{w} = 4\left(\frac{k_B T}{\pi m}\right)^{1/2} \quad . \tag{20.19}$$

Porovnání (20.19) a (20.10) vede k výslednému vztahu

$$\langle w \rangle = \sqrt{2}\,\langle v \rangle \quad , \tag{20.20}$$

takže pro počet srážek za jednotku času máme po dosazení do (20.14)

$$Z = \sqrt{2}\,\sigma \langle v \rangle n \quad . \tag{20.21}$$

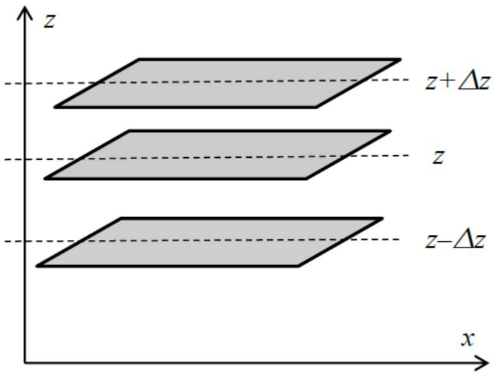
Střední volnou dráhu ℓ pak definujeme jako dráhu, kterou molekula urazí za střední dobu mezi srážkami $\langle v \rangle / Z$, tedy

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}\,\sigma n} \quad . \tag{20.22}$$

Jedná-li se o srážky stejných molekul, započítává vlastně vztah (20.21) každou srážku dvakrát – jako srážku molekuly *x* s molekulou *y* a srážku molekuly *y* s molekulou *x* a měli bychom psát pro počet srážek $Z' = Z/2$. Potom však také $\langle v \rangle / Z'$ značí dráhu, kterou urazily molekuly *x* a *y* za střední dobu mezi srážkami, tedy $\ell' = 2\ell$ a vztah (20.22) zůstává v platnosti.

20.2 Transportní jevy

Pokud je homogenita soustavy narušena, tj. existuje gradient nějaké makroskopické charakteristiky, vzniká makroskopický tok. Na mikroskopické úrovni tento tok vytvářejí molekuly, přenášející hybnost a energii. Jednoduchá geometrie, kdy předpokládáme gradient veličiny *G* podél osy *z* je znázorněna na obrázku. V nejjednodušší aproximaci považujeme rozdělení molekul za Maxwellovo a tok Φ jednotkovou ploškou v rovině *z* je dán hodnotami *G* v pásu $z \pm \Delta z$, kde $\Delta z = \left(|v_z|/v\right)\ell$.



Seļteme toky z obou stran

$$\Gamma_{-}(z)=n\int\limits_{v_z>0} v_z\, G\left(z-\frac{|v_z|}{v}\ell\right) f(\vec v)\, d^3\vec v \quad ,$$
$$\Gamma_{+}(z)=n\int\limits_{v_z<0} v_z\, G\left(z+\frac{|v_z|}{v}\ell\right) f(\vec v)\, d^3\vec v \tag{20.23}$$

a ponecháme v rozvoji G jen nejniģģí ļleny, takģe pro $\Gamma=\Gamma_{+}+\Gamma_{-}$ dostáváme

$$\Gamma(z)=G(z)\,n\underbrace{\int v_z\, f(\vec v)\, d^3\vec v}_{=0}-\frac{\partial G(z)}{\partial z}n\ell\underbrace{\int\frac{v_z^2}{v} f(\vec v)\, d^3\vec v}_{=\frac{1}{3}\langle v\rangle} \quad . \tag{20.24}$$

Jako výsledek tedy máme vztah mezi tokem veliļiny a jejím gradientem

$$\Gamma=-\frac{1}{3}n\langle v\rangle\ell\frac{\partial G}{\partial z} \quad . \tag{20.25}$$

PŚirozenŊpro rozmŊry platí $[\Gamma]=[G]\,\mathrm{m}^{-2}\,\mathrm{s}^{-1}$.

20.2.1 PŚenos hybnosti ï viskozita

V tomto pŚípadŊmáme $G=mu$. Pro tok hybnosti je pak

$$\Pi=-\eta\frac{\partial u}{\partial z} \quad , \quad \eta=\frac{1}{3}nm\langle v\rangle\ell \quad . \tag{20.26}$$

Dosadíme-li do vztahu pro viskozitu ą hodnoty stŚední velikosti rychlosti a stŚední volné dráhy, dostáváme

$$\eta=\frac{2}{3\sqrt{\pi}}\frac{(mk_BT)^{1/2}}{\sigma} \quad . \tag{20.27}$$

Kinematická viskozita je $\nu=\eta/(nm)$, takģe

$$\nu = \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \frac{1}{n\sigma} \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \quad . \tag{20.28}$$

20.2.2 PŚenos energie ï tepelná vodivost

V tomto pŚípadŊ máme $G = \langle \varepsilon \rangle = U/N$. Gradient stŚední energie je dán gradientem teploty, takǵe

$$\frac{\partial G}{\partial z} = \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial z} = \frac{1}{N} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_S \frac{\partial T}{\partial z} \quad . \tag{20.29}$$

V obecnosti platí

$$\frac{1}{N} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_S = m P \left(\frac{\beta}{\alpha} \frac{c_P}{T} - \frac{\alpha}{\rho} \right) \quad , \tag{20.30}$$

kde c_P je mŊrná tepelná kapacita ($[c_P] = \mathrm{J\,kg^{-1}\,K^{-1}}$), ȷ je hustota ($[\rho] = \mathrm{kg\,m^{-3}}$) a Ŭ a ɓ jsou koeficienty objemové roztaǵnosti a stlaļitelnosti

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \quad , \quad \beta = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T \quad . \tag{20.31}$$

Pro mŊrné tepelné kapacity platí

$$c_P - c_V = \frac{\alpha^2}{\beta} \frac{T}{\rho} \quad , \tag{20.32}$$

takǵe lze (20.30) zapsat jako

$$\frac{1}{N} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_S = m \frac{P}{T} \frac{\beta}{\alpha} c_V \quad . \tag{20.33}$$

V naǵí aproximaci ovǵem platí stavová rovnice ideálního plynu (20.9), takǵe $\beta/\alpha = T/P$ a pro tok energie tedy dostáváme

$$Q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \quad , \quad \kappa = \frac{1}{3} n m \langle v \rangle \ell c_V \quad . \tag{20.34}$$

Dosadíme-li do vztahu pro tepelnou vodivost ə hodnoty stŚední velikosti rychlosti a stŚední volné dráhy, dostáváme

$$\kappa = \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \frac{(m k_B T)^{1/2}}{\sigma} c_V \quad . \tag{20.35}$$

Pro ideální plyn

$$c_P - c_V = \frac{R}{\mu} \quad , \tag{20.36}$$

kde R je universální plynová konstanta a ε je molární hmotnost.

20.2.3 Přenos částic – difuze

Pro výpočet toku částic musíme výpočet pozměnit, protože předpokládáme gradient hustoty částic. Místo (20.23) píšeme

$$\begin{aligned} J_-(z) &= \int\limits_{v_z>0} v_z\, n\left(z-\frac{|v_z|}{v}\ell\right) f(\vec v)\, d^3\vec v \quad , \\ J_+(z) &= \int\limits_{v_z<0} v_z\, n\left(z+\frac{|v_z|}{v}\ell\right) f(\vec v)\, d^3\vec v \quad , \end{aligned} \tag{20.37}$$

takže pro $J = J_+ + J_-$ dostáváme

$$J = -D\frac{\partial n}{\partial z} \quad , \quad D = \frac{1}{3}\langle v\rangle \ell \quad . \tag{20.38}$$

Po dosazení střední velikosti rychlosti a střední volné dráhy dostáváme

$$D = \frac{2}{3\sqrt{\pi}}\frac{1}{n\sigma}\left(\frac{k_B T}{m}\right)^{1/2} \quad . \tag{20.39}$$

Zjišťovat experimentálně vlastní difuzi je obtížné (lze to například pomocí isotopového odlišení), typický je ovšem případ soustavy se dvěma druhy molekul.

20.2.4 Porovnání s experimentálními hodnotami

V dané aproximaci by mělo platit

$$\frac{\kappa}{c_V\,\eta} = 1 \quad , \quad \frac{\nu}{D} = 1 \quad . \tag{20.40}$$

Uveďme jako příklad suchý vzduch při tlaku 1 atm a teplotě 0 °C, kdy potřebné hodnoty jsou

$$\begin{aligned} &\kappa = 2{,}43\cdot 10^{-2}\ \mathrm{J\,m^{-1}\,s^{-1}\,K^{-1}} \\ &c_V = c_P - \frac{k_B}{m} = (1005-287)\ \mathrm{J\,kg^{-1}\,K^{-1}} = 7{,}18\cdot 10^{2}\ \mathrm{J\,kg^{-1}\,K^{-1}} \\ &\eta = 1{,}72\cdot 10^{-5}\ \mathrm{kg\,m^{-1}\,s^{-1}} \quad , \end{aligned} \tag{20.41}$$

takže

$$\frac{\kappa}{c_V\,\eta} \doteq 1{,}97 \quad . \tag{20.42}$$

21. Kinetická rovnice pro mírně nehomogenní plyn

21.1 Základní pojmy

Uvažujme Boltzmannovu rovnici bez vnějších sil

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec v\cdot\vec\nabla f = C(f) \quad , \tag{21.1}$$

kde srážkový člen je

$$C(f)=\int w^{/}\left(f^{/}\, f_1^{/}-f\, f_1\right)d\Gamma_1\, d\Gamma^{/}\, d\Gamma_1^{/} \quad . \tag{21.2}$$

Používáme zkráceného značení

$$\begin{gathered} w\left(\Gamma^{/},\Gamma_1^{/}|\Gamma,\Gamma_1\right)=w \quad , \quad w\left(\Gamma,\Gamma_1|\Gamma^{/},\Gamma_1^{/}\right)=w^{/} \quad , \quad f\left(\vec{q},\Gamma,t\right)=f \quad , \\ f\left(\vec{q},\Gamma_1,t\right)=f_1 \quad , \quad f\left(\vec{q},\Gamma^{/},t\right)=f^{/} \quad , \quad f\left(\vec{q},\Gamma_1^{/},t\right)=f_1^{/} \quad . \end{gathered} \tag{21.3}$$

Vztah mezi pravděpodobností přechodu a účinným průřezem je

$$w\, d\Gamma^{/}\, d\Gamma_1^{/}=\left|\vec{v}-\vec{v}_1\right|d\sigma \quad . \tag{21.4}$$

Všimněme si rozměrů jednotlivých veličin. Rozdělovací funkce je bezrozměrná veličina, proto z (21.1) $\left[C(f)\right]=\mathrm{s}^{-1}$. Ze vztahu (21.4) $\left[w\left(d\Gamma\right)^2\right]=\mathrm{m}^3\,\mathrm{s}^{-1}$ a z (21.2) konečně $\left[d\Gamma\right]=\mathrm{m}^{-3}$. Máme tak např. pro jednoatomové (tři stupně volnosti) a dvouatomové (pět stupňů volnosti) molekuly

$$d\Gamma=\frac{d^3\vec{p}}{\left(2\pi\hbar\right)^3} \quad , \quad d\Gamma=\frac{d^3\vec{p}\, M\, dM\, 2\pi\, d\Omega_{\vec{M}}}{\left(2\pi\hbar\right)^5} \tag{21.5}$$

a pro molekuly tvaru trojboké pyramidy se šesti stupni volnosti (např. čpavek NH_3)

$$d\Gamma=\frac{d^3\vec{p}\, M^2\, dM\, 4\pi^2\, d\Omega_{\vec{M}}\, d\cos\theta}{\left(2\pi\hbar\right)^6} \quad . \tag{21.6}$$

V těchto vztazích je $\vec{M}$ moment hybnosti a θ úhel mezi osou symetrie molekuly a směrem vektoru $\vec{M}$.

21.2 Charakter přibližného řešení

Řešení Boltzmannovy kinetické rovnice budeme hledat ve tvaru

$$f=f_0+\delta f \quad , \quad \delta f=\frac{f_0}{k_B T}\chi \quad , \tag{21.7}$$

kde f_0 je lokálně rovnovážná rozdělovací funkce a $\delta f \ll f_0$ malá oprava. Zavedení funkce χ není nutné, ale vede k jednoduššímu tvaru výsledných rovnic. Lokálně rovnovážná rozdělovací funkce je definována tak, že v daném objemovém elementu konfiguračního prostoru dává správné hodnoty hustoty počtu částic, energie a hybnosti, tj. platí

$$\int f\, d\Gamma=\int f_0\, d\Gamma \quad , \quad \int \varepsilon\, f\, d\Gamma=\int \varepsilon\, f_0\, d\Gamma \quad , \quad \int \vec{p}\, f\, d\Gamma=\int \vec{p}\, f_0\, d\Gamma \quad . \tag{21.8}$$

Odsud pak

$$\int f_0\,\chi\, d\Gamma=0 \quad , \quad \int \varepsilon\, f_0\,\chi\, d\Gamma=0 \quad , \quad \int \vec{p}\, f_0\,\chi\, d\Gamma=0 \quad . \tag{21.9}$$

Uvážíme-li $f_0 f_{01} = f_0' f_{01}'$ a to, že $f_0 = f_0(\Gamma)$, můžeme s přesností do prvního řádu opravy zapsat srážkový člen jako

$$C(f) = \frac{f_0}{k_B T} I(\chi) \quad , \tag{21.10}$$

kde srážkový integrál $I(\chi)$ je

$$I(\chi) = \int w' f_{01}\left(\chi' + \chi_1' - \chi - \chi_1\right) d\Gamma_1 \, d\Gamma' \, d\Gamma_1' \quad . \tag{21.11}$$

Vidíme, že srážkový integrál je roven nule pro χ úměrné zachovávajícím se veličinám, tj. pro

$$\chi = \text{konst.} \quad , \quad \chi = \text{konst.}\varepsilon \quad , \quad \chi = \delta\vec{u} \cdot \vec{p} \quad , \tag{21.12}$$

kde $\delta\vec{u}$ je konstantní vektor. První dvě řešení odpovídají tomu, že malá změna rovnovážné funkce s konstantní hustotou částic a teplotou také vyhovuje kinetické rovnici – máme totiž

$$\delta f = \frac{\partial f_0}{\partial n}\delta n = f_0 \frac{\delta n}{n} \tag{21.13}$$

a

$$\delta f = \frac{\partial f_0}{\partial T}\delta T = \left(\text{konst.} - \frac{\varepsilon}{k_B T}\right) f_0 \frac{\delta T}{T} \quad . \tag{21.14}$$

První člen na pravé straně (21.14) vznikl derivací normovací konstanty rozdělovací funkce, druhý člen derivací Boltzmannova exponenciálního faktoru. Také u třetího řešení, které je vyjádřením Galileiho principu relativity (je-li rozdělovací funkce s rychlostmi $\vec{v}$ řešením kinetické rovnice, je také funkce s rychlostmi $\vec{v} + \delta\vec{u}$ řešením) vzniká derivací Boltzmannova faktoru

$$\delta f = \frac{\partial f_0}{\partial \vec{v}} \cdot \delta\vec{u} = -f_0 \frac{\delta\vec{u} \cdot \vec{p}}{k_B T} \quad . \tag{21.15}$$

Energie je složena z části kinetické a vnitřní (rotační a kmitavý pohyb)

$$\varepsilon(\Gamma) = \frac{m v^2}{2} + \varepsilon_{\text{int}} \quad . \tag{21.16}$$

Boltzmannovo rozdělení (se záměnou $\vec{v} \to \vec{v} - \vec{u}$) má tedy tvar

$$f_0 = \exp\left[\frac{\mu - \varepsilon(\Gamma)}{k_B T}\right] = \exp\left[\frac{\mu - \varepsilon_{\text{int}}}{k_B T}\right] \exp\left[-\frac{m\left(\vec{v} - \vec{u}\right)^2}{2 k_B T}\right] \quad . \tag{21.17}$$

Ve slabě nehomogenním prostředí funkce f_0 závisí na souřadnicích a čase prostřednictvím makroskopických charakteristik – teploty *T*, rychlosti $\vec{u}$, tlaku *P* (a tedy také chemického potenciálu ε). Protože gradienty těchto veličin jsou malé, můžeme na levé straně kinetické rovnice počítat s rozdělovací funkcí f_0. Další zjednodušení přináší nezávislost hledaných kinetických koeficientů na rychlosti $\vec{u}$ (opět Galileiho princip relativity), takže po provedených operacích můžeme vždy položit rychlost $\vec{u}=0$ (nikoliv ovšem její derivace). Pro časovou derivaci máme

$$\left.\frac{\partial f_0}{\partial t}\right|_{\vec{u}=0} = \left.\left\{\frac{\partial f_0}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial f_0}{\partial P}\frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial f_0}{\partial \vec{u}}\cdot\frac{\partial \vec{u}}{\partial t}\right\}\right|_{\vec{u}=0} , \tag{21.18}$$

což dává

$$\frac{k_B T}{f_0}\left.\frac{\partial f_0}{\partial t}\right|_{\vec{u}=0} = \left\{\left.\frac{\partial \mu}{\partial T}\right|_P - \frac{\mu-\varepsilon(\Gamma)}{T}\right\}\frac{\partial T}{\partial t} + \left.\frac{\partial \mu}{\partial P}\right|_T\frac{\partial P}{\partial t} + m\vec{v}\cdot\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} . \tag{21.19}$$

K úpravě využijeme termodynamických vztahů

$$\left.\frac{\partial \mu}{\partial T}\right|_P = -s \quad , \quad \left.\frac{\partial \mu}{\partial P}\right|_T = \frac{1}{n} \quad , \quad \mu = w - T s \quad , \tag{21.20}$$

kde *w*, *s* a $1/n$ jsou entalpie, entropie a objem připadající na jednu molekulu. Potom přejde (21.19) na

$$\frac{k_B T}{f_0}\frac{\partial f_0}{\partial t} = \frac{\varepsilon(\Gamma)-w}{T}\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{n}\frac{\partial P}{\partial t} + m\vec{v}\cdot\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} . \tag{21.21}$$

Úplně stejným postupem dojdeme k

$$\frac{k_B T}{f_0}\vec{v}\cdot\vec{\nabla} f_0 = \frac{\varepsilon(\Gamma)-w}{T}\vec{v}\cdot\vec{\nabla}T + \frac{1}{n}\vec{v}\cdot\vec{\nabla}P + m v_\alpha v_\beta u_{\alpha\beta} \quad , \tag{21.22}$$

kde se přes opakující indexy α a β sečítá (od 1 do 3) a

$$u_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha}\right) . \tag{21.23}$$

Poslední člen vznikl symetrizací výrazu $v_\alpha v_\beta \partial u_\beta / \partial x_\alpha = v_\alpha v_\beta u_{\alpha\beta}$. Máme tedy pro levou stranu Boltzmannovy kinetické rovnice

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + \vec{v}\cdot\vec{\nabla} f_0 = \\ \frac{f_0}{k_B T}\left\{\frac{\varepsilon(\Gamma)-w}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial t}+\vec{v}\cdot\vec{\nabla}T\right) + \frac{1}{n}\left(\frac{\partial T}{\partial t}+\vec{v}\cdot\vec{\nabla}P\right) + m v_\alpha\left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial t}+v_\beta u_{\alpha\beta}\right)\right\} . \tag{21.24}$$

21.3 Nahrazení časových derivací

Eulerova rovnice

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \left(\vec{v}\cdot\vec{\nabla}\right)\vec{v} = -\frac{1}{\rho}\vec{\nabla}P \quad \xrightarrow{\vec{u}=0} \quad \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = -\frac{1}{nm}\vec{\nabla}P \quad , \tag{21.25}$$

rovnice kontinuity

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}+\vec{u}\cdot\vec{\nabla}\rho=-\rho\vec{\nabla}\cdot\vec{u} \quad \xrightarrow{\vec{u}=0} \quad \frac{\partial n}{\partial t}=-n\vec{\nabla}\cdot\vec{u} \tag{21.26}$$

a rovnice časové neproměnnosti entropie

$$\frac{ds}{dt}=\frac{\partial s}{\partial t}+\vec{u}\cdot\vec{\nabla}s=0 \quad \xrightarrow{\vec{u}=0} \quad \frac{\partial s}{\partial t}=0 \tag{21.27}$$

umožní vyloučit z Boltzmannovy rovnice časové derivace. Do vztahu (21.26) dosadíme za n ze stavové rovnice ideálního plynu $n=P/(k_B T)$, takže dostaneme

$$\frac{1}{P}\frac{\partial P}{\partial t}-\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial t}=-\vec{\nabla}\cdot\vec{u} \tag{21.28}$$

a rozepsáním rovnice(21.27) pak

$$\frac{\partial s}{\partial t}=\left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_P\frac{\partial T}{\partial t}+\left.\frac{\partial s}{\partial P}\right|_t\frac{\partial P}{\partial t}=\frac{c_P}{T}\frac{\partial T}{\partial t}-\frac{1}{P}\frac{\partial P}{\partial t}=0 \quad . \tag{21.29}$$

Jestliže ještě uvážíme, že pro ideální plyn $c_P-c_V=1$ (zde se jedná o tepelné kapacity vztažené na jednu molekulu), máme konečně

$$\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial t}=-\frac{1}{c_V}\vec{\nabla}\cdot\vec{u} \quad , \quad \frac{1}{P}\frac{\partial P}{\partial t}=-\frac{c_P}{c_V}\vec{\nabla}\cdot\vec{u} \quad . \tag{21.30}$$

Dosazením z (21.25) a (21.30) do (21.24) dostáváme

$$\begin{aligned}&\frac{\partial f_0}{\partial t}+\vec{v}\cdot\vec{\nabla}f_0=\\&\frac{f_0}{k_B T}\left\{\frac{\varepsilon(\Gamma)-w}{T}\vec{v}\cdot\vec{\nabla}T+m v_\alpha v_\beta u_{\alpha\beta}+\frac{w-T c_P-\varepsilon(\Gamma)}{c_V}\mathrm{div}\vec{u}\right\} \quad .\end{aligned} \tag{21.31}$$

Výraz se výrazně zjednoduší, můžeme-li uvažovat jen případy, kdy $w=c_P T$ (obecně je $w=w_0+\int_0^T c_P\, dT$, aditivní konstantu je možno položit rovnu nule, položíme-li nulu energie na nejnižší hladinu $\varepsilon(\Gamma)$). Boltzmannova rovnice tak získává kanonický tvar

$$\frac{\varepsilon(\Gamma)-c_P T}{T}\vec{v}\cdot\vec{\nabla}T+\left[m v_\alpha v_\beta-\frac{\varepsilon(\Gamma)}{c_V}\delta_{\alpha\beta}\right]u_{\alpha\beta}=I(\chi) \quad . \tag{21.32}$$

21.4 Kinetické koeficienty

21.4.1 Tepelná vodivost

Z rovnice (21.32) ponecháme jen

$$\frac{\varepsilon(\Gamma)-c_P T}{T}\vec{v}\cdot\vec{\nabla}T=I(\chi) \quad . \tag{21.33}$$

řešení budeme hledat ve tvaru

$$\chi = \vec{g}(\Gamma)\cdot\vec{\nabla}T \quad . \tag{21.34}$$

Po dosazení do (21.33) dostaneme rovnici pro $\vec{g}$, další rovnice mohou plynout z podmínek (21.9). Máme tak

$$\frac{\varepsilon(\Gamma)-c_P T}{T}\vec{v} = I(\vec{g}) \quad . \tag{21.35}$$

Pokud se podaří kinetickou rovnici (21.35) vyřešit, můžeme z výrazu pro tok energie

$$\vec{q} = \frac{1}{k_B T}\int f_0\,\varepsilon\,\vec{v}\left(\vec{g}\cdot\vec{\nabla}T\right)d\Gamma \tag{21.36}$$

určit tensor tepelné vodivosti. Rovnice (21.36) ve složkách je pak

$$q_\alpha = -\kappa_{\alpha\beta}\frac{\partial T}{\partial x_\beta} \quad , \quad \kappa_{\alpha\beta} = -\frac{1}{k_B T}\int f_0\,\varepsilon\,v_\alpha\,g_\beta\,d\Gamma \quad . \tag{21.37}$$

Započtení isotropie rovnovážného plynu vede k $\kappa_{\alpha\beta} = \kappa\,\delta_{\alpha\beta}$, takže pro tok energie máme

$$\vec{q} = -\kappa\vec{\nabla}T \quad , \quad \kappa = -\int f_0\,\varepsilon\,\vec{v}\cdot\vec{g}\,d\Gamma \quad . \tag{21.38}$$

Později uvidíme, jak se dokáže obecná platnost $\kappa > 0$. Pokud by existoval makroskopický pohyb, vztahovaly by se předchozí výrazy na neuspořádanou – disipativní – část pohybu, psali bychom tedy pro odlišení místo $\vec{q}$ třeba $\vec{q}\,'$. Protože je $\vec{g} = \vec{g}(\Gamma)$, může být v obecnosti $\vec{v}\cdot\vec{g}$ funkcí tří skalárních proměnných

$$\begin{aligned} &\vec{v}\cdot\vec{g} = (\vec{v}\cdot\vec{g})\left(\vec{v}^{\,2}, \vec{v}\cdot\vec{M}, \vec{M}^2\right) \equiv (\vec{v}\cdot\vec{g})(\gamma) \quad \Rightarrow \\ &\vec{g} = \vec{v}\,g_1(\gamma) + \vec{M}\left(\vec{v}\cdot\vec{M}\right)g_2(\gamma)\vec{v} + \left(\vec{v}\times\vec{M}\right)g_3(\gamma) \quad , \end{aligned} \tag{21.39}$$

tak aby při prostorové inversi vektor $\vec{g}$ měnil znaménko (to je nutné, pokud není plyn tvořen molekulami se stereoizomerií. Pro jednoatomový plyn bude přirozeně $\vec{g} = \vec{v}\,g(v)$.

21.4.2 Viskozita

Z rovnice (21.32) ponecháme jen

$$\left[m v_\alpha v_\beta - \frac{\varepsilon(\Gamma)}{c_V}\delta_{\alpha\beta}\right]u_{\alpha\beta} = I(\chi) \tag{21.40}$$

a levou stranu upravíme do tvaru

$$m v_\alpha v_\beta\left[u_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\vec{\nabla}\cdot\vec{u}\right] + \left[\frac{1}{3}m v^2 - \frac{\varepsilon(\Gamma)}{c_V}\right]\vec{\nabla}\cdot\vec{u} = I(\chi) \quad . \tag{21.41}$$

Připomeňme si, že $\vec{\nabla}\cdot\vec{u}\equiv u_{\alpha\alpha}$. Symetrizace výrazů ve (21.41) odpovídá vyjádření toku hybnosti pomocí tensoru makroskopického a tepelného toku

$$\Pi_{\alpha\beta} = P\,\delta_{\alpha\beta} + \rho\, u_\alpha\, u_\beta - \Pi'_{\alpha\beta} \quad , \tag{21.42}$$

kde tensor $\Pi'_{\alpha\beta}$ obsahuje dva koeficienty viskozity

$$\Pi'_{\alpha\beta} = 2\eta\left[u_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\vec{\nabla}\cdot\vec{u}\right] + \zeta\,\delta_{\alpha\beta}\vec{\nabla}\cdot\vec{u} \quad . \tag{21.43}$$

V nestlačitelné tekutině se projevuje pouze první koeficient viskozity η, druhý koeficient viskozity ζ se projeví jen při pohybu tekutiny s nenulovou divergencí makroskopické rychlosti $\vec{\nabla}\cdot\vec{u}\neq 0$.

Pro výpočet prvního koeficientu položíme tedy ve druhém sčítanci na levé straně (21.41) $\vec{\nabla}\cdot\vec{u}=0$, zatímco v prvním členu provedeme malou záměnu značení, takže dostáváme

$$m\left[v_\alpha v_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}v^2\right]u_{\alpha\beta} = I(\chi) \quad . \tag{21.44}$$

Řešení hledáme ve tvaru

$$\chi = g_{\alpha\beta}(\Gamma)\,u_{\alpha\beta} \quad , \quad g_{\alpha\beta} = g_{\beta\alpha} \quad , \quad g_{\alpha\alpha} = 0 \quad . \tag{21.45}$$

Vlastnosti tensoru g plynou z vlastností tensoru u, neboť vyjdeme-li z obecného tensoru druhého řádu, máme

$$t_{\alpha\beta}u_{\alpha\beta} = t^s_{\alpha\beta}u_{\alpha\beta} + \underbrace{t^A_{\alpha\beta}u_{\alpha\beta}}_{=0} = \underbrace{\left(t^s_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}t_{\gamma\gamma}\right)u_{\alpha\beta}}_{g_{\alpha\beta}u_{\alpha\beta}} + \underbrace{\frac{1}{3}t_{\gamma\gamma}u_{\alpha\alpha}}_{=0} = g_{\alpha\beta}u_{\alpha\beta} \quad . \tag{21.46}$$

Po dosazení (21.45) do (21.44) máme rovnici

$$m\left[v_\alpha v_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}v^2\right] = I\left(g_{\alpha\beta}\right) \tag{21.47}$$

a případně další rovnice, plynoucí z podmínek (21.9). Pro tok hybnosti máme

$$\Pi'_{\alpha\beta} = -\frac{m}{k_B T}\int v_\alpha v_\beta f_0\,\chi\, d\Gamma = \eta_{\alpha\beta\gamma\delta}u_{\alpha\beta} \quad , \tag{21.48}$$

kde

$$\eta_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{m}{k_B T}\int f_0 v_\alpha v_\beta g_{\gamma\delta}\, d\Gamma \quad . \tag{21.49}$$

Tensor η je symetrický v dvojici indexů α, β a dvojici γ, δ a je roven nule při zúžení v γ, δ. Požadujeme-li navíc isotropii, máme pro η jednoznačné vyjádření pomocí Kroneckerova symbolu

$$\eta_{\alpha\beta\gamma\delta}=\eta\left[\delta_{\alpha\gamma}\,\delta_{\beta\delta}+\delta_{\alpha\delta}\,\delta_{\beta\gamma}-\frac{2}{3}\delta_{\alpha\beta}\,\delta_{\gamma\delta}\right] \quad . \tag{21.50}$$

Potom je $\Pi'_{\alpha\beta}=2\eta\, u_{\alpha\beta}$, takġe ḍ je hledaný první koeficient viskozity

$$\eta=-\frac{m}{10k_B T}\int f_0\, v_\alpha\, v_\beta\, g_{\alpha\beta}\, d\Gamma \quad . \tag{21.51}$$

Faktor 10 vznikl zúġením $\eta_{\alpha\beta\alpha\beta}=\delta_{\alpha\alpha}\,\delta_{\beta\beta}+\left(\delta_{\alpha\beta}\,\delta_{\beta\alpha}\right)/3$. Na první pohled pŚekvapivé je, ġe tensor (21.50) je roven nule i pŚi zúġení v první dvojici indexŢ, to ovġem plyne z poġadavku isotropie, neboŠ $\Pi'_{\alpha\alpha}=2\eta\, u_{\alpha\alpha}=0$. V jednoatomovém plynu je výraz pro $g_{\alpha\beta}$ velmi jednoduchý (na rozdíl od obecného pŚípadu)

$$g_{\alpha\beta}=\left(v_\alpha\, v_\beta-\frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\, v^2\right)g\left(v\right) \quad . \tag{21.52}$$

PŚi výpoḷtu druhého koeficientu viskozity máme

$$\left[\frac{1}{3}m v^2-\frac{\varepsilon\left(\Gamma\right)}{c_V}\right]\vec{\nabla}\cdot\vec{u}=I\left(\chi\right) \quad \Rightarrow \quad \chi=g\left(\Gamma\right)\vec{\nabla}\cdot\vec{u} \tag{21.53}$$

a tedy

$$\frac{1}{3}m v^2-\frac{\varepsilon\left(\Gamma\right)}{c_V}=I\left(g\right) \quad . \tag{21.54}$$

Pro tok hybnosti máme

$$\Pi'_{\alpha\beta}=-\frac{m}{k_B T}\int v_\alpha\, v_\beta\, f_0\,\chi\, d\Gamma=\zeta_{\alpha\beta}\,\vec{\nabla}\cdot\vec{u} \quad , \tag{21.55}$$

kde

$$\zeta_{\alpha\beta}=-\frac{m}{k_B T}\int v_\alpha\, v_\beta\, f_0\, g\, d\Gamma \quad . \tag{21.56}$$

PŚi vyjádŚení druhého koeficientu viskozity ve vztahu $\Pi'_{\alpha\beta}=\zeta\,\delta_{\alpha\beta}\,\underline{\nabla}\cdot\vec{u}$ dostaneme porovnáním (pŚi zúġení v indexech) s (21.56)

$$\zeta=-\frac{m}{3k_B T}\int v^2\, f_0\, g\, d\Gamma \quad . \tag{21.57}$$

Pro jednoatomový plyn je $\zeta=0$ ï v rovnici (21.54) je $\varepsilon\left(\Gamma\right)=\left(m v^2\right)/2$ a $c_V=3/2$, odtud $g=0$.

22. Symetrie kinetických koeficientů

22.1 Teorie fluktuací

Zopakujeme zde základní pojmy, uvedené již v kapitole 17. Odchylku soustavy od rovnovážného stavu charakterizujeme pomocí parametrů $x_1, \ldots, x_n$, o nichž zpravidla předpokládáme, že jejich statistická střední hodnota je rovna nule. Entropie soustavy v nerovnovážném stavu se od maximální hodnoty ve stavu rovnovážném liší o

$$\frac{\Delta S}{k_B} = -\frac{1}{2} \beta_{ik} \, x_i \, x_k \quad , \tag{22.1}$$

kde β_{ik} je symetrická positivně definitní kvadratická forma. Pravděpodobnost nalezení hodnot parametrů v intervalech $(x_1, x_1 + d\,x_1), \ldots, (x_n, x_n + d\,x_n)$ je

$$w\, d\,x_1 \ldots d\,x_n = \frac{\exp\left[\dfrac{\Delta S}{k_B}\right] d\,x_1 \ldots d\,x_n}{\displaystyle\int \ldots \int \exp\left[\dfrac{\Delta S}{k_B}\right] d\,x_1 \ldots d\,x_n} \quad . \tag{22.2}$$

Zavedeme dalších n funkcí parametrů

$$X_i = -\frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial x_i} = \beta_{ik} \, x_k \quad . \tag{22.3}$$

Můžeme pak vyjádřit odchylku entropie pomocí parametrů X, neboť

$$x_i = \left(\beta^{-1}\right)_{ik} X_k \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta S}{k_B} = -\frac{1}{2} \left(\beta^{-1}\right)_{ik} X_i \, X_k \quad . \tag{22.4}$$

Všimněme si, že z (22.2) a (22.3) plyne

$$X_k = -\frac{\partial \ln w}{\partial x_k} \quad . \tag{22.5}$$

Tohoto vztahu využijeme při výpočtu střední hodnoty

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \, X_k \right\rangle &= \int \ldots \int x_i \, X_k \, w\, d\,x_1 \ldots d\,x_n = -\int \ldots \int x_i \frac{\partial \ln w}{\partial x_k} w\, d\,x_1 \ldots d\,x_n = \\ &- \int \ldots \int \underbrace{\int x_i \frac{\partial w}{\partial x_k} d\,x_k}_{-\int \delta_{ik} \, w\, d\,x_k} \underbrace{d\,x_1 \ldots d\,x_n}_{\cancel{d\,x_k}} = \delta_{ik} \quad . \end{aligned} \tag{22.6}$$

Dosazením do tohoto vztahu z (22.3) nebo (22.4) dostaneme další potřebné výrazy. Souhrnem tedy máme (vztah 17.53)

$$\left\langle x_i \, X_k \right\rangle = \delta_{ik} \quad , \quad \left\langle X_i \, X_k \right\rangle = \beta_{ik} \quad , \quad \left\langle x_i \, x_k \right\rangle = \left(\beta^{-1}\right)_{ik} \quad . \tag{22.7}$$

22.2 Časová korelace fluktuací

Mezi hodnotami parametru soustavy $x(t)$ v různých časech existuje jistá korelace, kterou stejně jako u prostorových korelací můžeme charakterizovat středními hodnotami součinů $\langle x(t)\, x(t')\rangle$. Střední hodnotu chápeme jako statistickou střední hodnotu, tj. počítáme s pravděpodobnostmi všech hodnot, kterých může parametr *x* nabývat v čase *t* a v čase t'. To je ekvivalentní počítání časové střední hodnoty (např. pro *t* s pevně daným rozdílem $t-t'$. Budeme tedy psát

$$\varphi(t-t') = \langle x(t')\, x(t)\rangle = \langle x(t)\, x(t')\rangle = \varphi(t'-t) \quad . \tag{22.8}$$

Zvolíme-li $t'=0$ a označíme-li $x(0)=x$, dostaneme

$$\varphi(t) = \langle x\, x(t)\rangle \quad , \quad \varphi(t) = \varphi(-t) \quad . \tag{22.9}$$

Je-li parametr $x(t)$ velký ve srovnání se střední hodnotou fluktuace, bude se soustava navracet k rovnováze v prvním přiblížení podle lineárního vztahu

$$\frac{dx}{dt} = -\lambda x \quad . \tag{22.10}$$

Zavedeme teď veličinu $\xi_x(t)$ jako střední hodnotu parametru $x(t)$ v čase $t>0$ podmíněnou tím, že v čase $t=0$ nabývá parametr hodnot *x*. Potom můžeme korelační funkci zapsat jako

$$\varphi(t) = \langle x\, \xi_x(t)\rangle \quad , \tag{22.11}$$

kde střední hodnotu počítáme už jen podle pravděpodobnostního rozložení *x* v $t=0$. Střední hodnotu rovnosti (22.10) zapíšeme jako

$$\frac{d\xi_x}{dt} = -\lambda \xi_x \quad \Rightarrow \quad \xi_x(t) = x \exp[-\lambda t] \quad , \quad t>0 \quad . \tag{22.12}$$

Pro $t<0$ počítáme $\xi_x(t)$ podmíněnou tím, že parametr nabude v $t=0$ hodnot *x*. Je tedy

$$\xi_x(t) = x \exp[-\lambda |t|] \tag{22.13}$$

a

$$\varphi(t) = \langle x^2\rangle \exp[-\lambda |t|] = \frac{1}{\beta} \exp[-\lambda |t|] \quad . \tag{22.14}$$

(Druhá rovnost vychází z vyjádření $\Delta S / k_B = -\beta x^2 / 2$.)

Zobecnění pro více parametrů je přímočaré. Tak místo (22.8) máme

$$\varphi_{ik}(t-t') = \langle x_i(t')\, x_k(t)\rangle = \langle x_k(t)\, x_i(t')\rangle = \varphi_{ki}(t'-t) \tag{22.15}$$

neboli pro $t' = 0$

$$\varphi_{ik}(t) = \varphi_{ki}(-t) \quad . \tag{22.16}$$

Pokud se soustava nenachází v magnetickém poli nebo nerotuje jako celek (vektory indukce magnetického pole $\vec{B}$ a úhlové rychlosti $\vec{\Omega}$ jsou axiální vektory), existuje symetrie pohybových rovnic vzhledem k záměně směru času, která nám dá další relace. Nezávisí totiž na tom, který z parametrů bereme při výpočtu střední hodnoty dříve a který později. Pokud ani oba parametry nemění při transformaci $t \to -t$ znaménko nebo naopak oba znaménko mění, máme

$$\left\langle x_i(t')\, x_k(t) \right\rangle = \left\langle x_i(t)\, x_k(t') \right\rangle \quad \Rightarrow \quad \varphi_{ik}(t) = \varphi_{ik}(-t) \quad . \tag{22.17}$$

Spolu s (22.16) tak máme

$$\varphi_{ik}(t) = \varphi_{ki}(t) \quad . \tag{22.18}$$

Pokud mění při transformaci $t \to -t$ znaménko jen jeden z parametrů, máme

$$\left\langle x_i(t')\, x_k(t) \right\rangle = -\left\langle x_i(t)\, x_k(t') \right\rangle \quad \Rightarrow \quad \varphi_{ik}(t) = -\varphi_{ik}(-t) \quad . \tag{22.19}$$

Opět s uvážením (22.16) máme v tomto případě

$$\varphi_{ik}(t) = -\varphi_{ki}(t) \quad . \tag{22.20}$$

Podobně jako v jednorozměrném případě máme

$$\frac{d x_i}{dt} = -\lambda_{ik}\, x_k \tag{22.21}$$

a také

$$\frac{d \xi_i}{dt} = -\lambda_{ik}\, \xi_k \quad , \tag{22.22}$$

kde $\xi_i(t)$ je střední hodnota parametru $x_i(t)$ v čase $t > 0$ podmíněná tím, že v čase $t = 0$ nabývají parametry hodnot $x_1, \ldots, x_n$. Pak pro korelační funkci $\varphi_{ik}(t) = \left\langle \xi_i(t)\, x_k \right\rangle$ dostáváme rovnici

$$\frac{d \varphi_{ik}}{dt} = -\lambda_{il}\, \varphi_{lk} \quad , \quad t > 0 \quad . \tag{22.23}$$

Řešením je (v maticovém zápisu)

$$\hat{\varphi} = \hat{\varphi}(0) \exp\left[-\hat{\lambda}|t|\right] \quad , \quad \hat{\varphi}(0) = \left(\left\langle x_i\, x_k \right\rangle\right) = \hat{\beta}^{-1} \quad . \tag{22.24}$$

22.3 Onsagerův princip

Dosadíme do pravé strany rovnice (22.21) z (22.3) a dostáváme

$$\frac{d x_i}{dt} = -\gamma_{ik} X_k \quad , \quad \gamma_{ik} = \lambda_{il} \left(\beta^{-1} \right)_{lk} \quad . \tag{22.25}$$

Podle Onsagerova principu platí

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki} \quad . \tag{22.26}$$

Při dokazování uvidíme, že je potřeba Onsagerův princip ve tvaru (22.26) zpřesnit. Označme $\xi_i(t)$ a $\Xi_k(t)$ střední hodnoty veličin x_i a X_k v čase $t > 0$ podmíněné tím, že v čase $t = 0$ nabývají parametry *x* hodnot $x_1, \ldots, x_n$, potom máme z (22.25)

$$\frac{d \xi_i}{dt} = -\gamma_{ik} \Xi_k \quad , \quad t > 0 \quad . \tag{22.27}$$

Z (22.17) (záměna $t' \to t$, $t \to 0$) máme

$$\left\langle x_i(t) x_k \right\rangle = \left\langle x_i x_k(t) \right\rangle \tag{22.28}$$

a také

$$\left\langle \xi_i(t) x_k \right\rangle = \left\langle x_i \xi_k(t) \right\rangle \quad , \tag{22.29}$$

kdy střední hodnota se počítá už jen podle pravděpodobnostního rozdělení parametrů *x* v čase $t = 0$. Derivací (22.29) podle času a dosazením z (22.27) dostáváme

$$\gamma_{il} \underbrace{\left\langle X_l x_k \right\rangle}_{\delta_{lk}} = \gamma_{kl} \underbrace{\left\langle X_l x_i \right\rangle}_{\delta_{li}} \quad , \tag{22.30}$$

což je Onsagerův vztah (22.26). Již jsme viděli, že je třeba zpřesnit tento vztah, pokud se soustava nachází v magnetickém poli nebo rotuje jako celek – potom

$$\gamma_{ik}\left(\vec{B}, \vec{\Omega}\right) = \gamma_{ki}\left(-\vec{B}, -\vec{\Omega}\right) \quad . \tag{22.31}$$

Jestliže při inversi času jeden z parametrů *x* mění znaménko a druhý nikoliv, mění se vztah (22.28) na $\left\langle x_i(t) x_k \right\rangle = -\left\langle x_i x_k(t) \right\rangle$, což vede k výslednému vztahu

$$\gamma_{ik}\left(\vec{B}, \vec{\Omega}\right) = -\gamma_{ki}\left(-\vec{B}, -\vec{\Omega}\right) \quad . \tag{22.32}$$

22.4 Symetrie kinetických koeficientů

Stejné úvahy, které vedou k Onsagerovu principu, vedou také k důkazu symetrie koeficientů ζ v relaxačních rovnicích

$$\frac{d X_a}{dt} = -\zeta_{ab} x_b \quad , \quad \zeta_{ab} = \beta_{ac} \lambda_{cb} \quad . \tag{22.33}$$

Derivace entropie podle času je

$$\frac{1}{k_B}\frac{dS}{dt} = -\frac{dx_a}{dt} X_a = \gamma_{ab} X_a X_b \quad . \tag{22.34}$$

Z hydrodynamických rovnic máme

$$\frac{1}{k_B}\frac{dS}{dt} = \int \left\{ \Pi'_{\alpha\beta} \frac{1}{k_B T} u_{\alpha\beta} - q'_\alpha \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} \right\} dV \quad . \tag{22.35}$$

Pro tepelnou vodivost bude

$$\dot{x}_a = q'_\alpha \quad , \quad X_a = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} \quad , \tag{22.36}$$

takže

$$q'_\alpha = -\kappa_{\alpha\beta} \frac{\partial T}{\partial x_\beta} \quad \Rightarrow \quad \gamma_{ab} = k_B T^2 \kappa_{\alpha\beta} \tag{22.37}$$

a z Onsagerova principu

$$\kappa_{\alpha\beta} = \kappa_{\beta\alpha} \quad . \tag{22.38}$$

Pro viskozitu bude

$$\dot{x}_a = \Pi'_{\alpha\beta} \quad , \quad X_a = -\frac{1}{k_B T} u_{\alpha\beta} \quad , \tag{22.39}$$

takže

$$\Pi'_{\alpha\beta} = \eta_{\alpha\beta\gamma\delta} u_{\gamma\delta} \quad \Rightarrow \quad \gamma_{ab} = k_B T \eta_{\alpha\beta\gamma\delta} \tag{22.40}$$

a z Onsagerova principu

$$\eta_{\alpha\beta\gamma\delta} = \eta_{\gamma\delta\alpha\beta} \quad . \tag{22.41}$$

Symetrii kinetických koeficientů (22.38) a (22.41) jsme v předchozí kapitole získali z předpokladu isotropie plynu. Ukážeme teď, že tato symetrie plyne pouze z vlastností řešení Boltzmannovy kinetické rovnice. Opravu χ k rovnovážné rozdělovací funkci hledáme ve tvaru

$$\chi = g_a(\Gamma) X_a \quad , \tag{22.42}$$

kde funkce $g_a(\Gamma)$ splňují rovnici

$$L_a = I(g_a) \quad . \tag{22.43}$$

Veličiny L_a mohou být například komponentami vektoru jako v případě tepelné vodivosti

$$L_a = k_B T \left[\varepsilon(\Gamma) - c_P T \right] v_\alpha \tag{22.44}$$

nebo složkami tensoru jako v případě viskozity

$$L_a = -k_B T \left[m v_\alpha v_\beta - \frac{\varepsilon(\Gamma)}{c_V} \delta_{\alpha\beta} \right] \quad . \tag{22.45}$$

PŚirozeným poģadavkem na $g_a(\Gamma)$ jsou podmínky plynoucí ze zákonŢ zachování

$$\int f_0\, g_a\, d\Gamma = 0 \quad , \quad \int \varepsilon\, f_0\, g_a\, d\Gamma = 0 \quad , \quad \int \vec{p}\, f_0\, g_a\, d\Gamma = 0 \quad . \tag{22.46}$$

Kinetické koeficienty mŢģeme zapsat jako

$$(k_B T)^2 \gamma_{ab} = -\int f_0\, L_a\, g_b\, d\Gamma \quad . \tag{22.47}$$

Symetrie kinetických koeficientŢ tedy znamená, ģe platí

$$\int f_0\, L_a\, g_b\, d\Gamma = \int f_0\, L_b\, g_a\, d\Gamma \tag{22.48}$$

neboli podle (22.43)

$$\int f_0\, I(g_a)\, g_b\, d\Gamma = \int f_0\, I(g_b)\, g_a\, d\Gamma \quad . \tag{22.49}$$

Musíme tedy dokázat, ģe operátor *I* je symetrický. Uvaģujme tedy integrál

$$\int f_0\, \varphi\, I(\psi)\, d\Gamma = \int f_0\, f_{01}\, w'\, \varphi\left(\psi' + \psi_1' - \psi - \psi_1\right) d^4\Gamma \tag{22.50}$$

S libovolnými funkcemi $\varphi=\varphi(\Gamma)$ a $\psi=\psi(\Gamma)$. Integrace podle vģech promĿnných $d^4\Gamma = d\Gamma_1'\, d\Gamma'\, d\Gamma_1\, d\Gamma$ umoģŔuje vhodnými zámĿnami zapsat pravou stranu (22.50) v symetrickém tvaru ï nejprve $\Gamma,\Gamma' \leftrightarrow \Gamma_1,\Gamma_1'$ a potom v obou výrazech $\Gamma,\Gamma_1 \leftrightarrow \Gamma',\Gamma_1'$. Dostáváme tak

$$\int f_0\, \varphi\, I(\psi)\, d^4\Gamma = \\ \frac{1}{4}\int f_0\, f_{01}\left[w'\,(\varphi+\varphi_1) - w\left(\varphi' + \varphi_1'\right)\right]\left(\psi' + \psi_1' - \psi - \psi_1\right) d^4\Gamma \quad . \tag{22.51}$$

PŚipomeŔme, ģe

$$w = w\left(\Gamma',\Gamma_1' \middle| \Gamma,\Gamma_1\right) = w\left(\Gamma^T,\Gamma_1^T \middle| \Gamma'^T,\Gamma_1'^T\right) \quad , \quad w' = w\left(\Gamma,\Gamma_1 \middle| \Gamma',\Gamma_1'\right) = w\left(\Gamma'^T,\Gamma_1'^T \middle| \Gamma^T,\Gamma_1^T\right) \quad ,$$

$$w = \left|\vec{v} - \vec{v}'\right| d\sigma \quad , \quad \int w\, d\Gamma'\, d\Gamma_1' = \int w'\, d\Gamma'\, d\Gamma_1' \quad ,$$

$$f_0(\Gamma) = f_0\left(\Gamma^T\right) \quad , \quad f_0(\Gamma_1) = f_0\left(\Gamma_1^T\right) \quad , \quad f_0(\Gamma)\, f_0(\Gamma_1) = f_0\left(\Gamma'\right) f_0\left(\Gamma_1'\right) \quad .$$

Tyto vztahy popisují princip detailní rovnováhy, vztah mezi pravdĿpodobností sráģky a úļinným prŢŚezem, podmínku unitárnosti a invarianci rovnováģné rozdĿlovací funkce. Kdyby promĿnnými typu õ byly pouze hybnosti, je dŢkaz proveden, neboŠ platí $w\left(\vec{p}',\vec{p}_1' \middle| \vec{p},\vec{p}_1\right) = w\left(\vec{p},\vec{p}_1 \middle| \vec{p}',\vec{p}_1'\right)$. V obecném pŚípadĿ musíme integrál (22.51) spoļítat také tak, ģe funkce $\varphi=\varphi(\Gamma)$ a $\psi=\psi(\Gamma)$ nahradíme funkcemi $\psi^T=\psi\left(\Gamma^T\right)$ a $\varphi^T=\varphi\left(\Gamma^T\right)$. Ostatní ļleny v integrálu se nezmĿní, jenom pravdĿpodobnosti zapíģeme v promĿnných s ļasovou inversí s pomocí výģe uvedených vztahŢ, takģe máme

$$\begin{aligned}&\int f_0 \psi^T I\left(\varphi^T\right) d^4\Gamma = \\ &\frac{1}{4}\int f_0\, f_{01}\left[w\left(\psi^T+\psi_1^T\right)-w'\left(\psi'^T+\psi_1'^T\right)\right]\left(\varphi'^T+\varphi_1'^T-\varphi^T-\varphi_1^T\right) d^4\Gamma^T \quad .\end{aligned} \tag{22.52}$$

Teď ovšem můžeme v dalším index T u proměnných typu Γ^T v integrálu na pravé straně (22.52) vynechat, protože značí jen proměnné, přes které se integruje

$$\begin{aligned}&\int f_0 \psi^T I\left(\varphi^T\right) d^4\Gamma = \\ &\frac{1}{4}\int f_0\, f_{01}\left[w\left(\psi+\psi_1\right)-w'\left(\psi'+\psi_1'\right)\right]\left(\varphi'+\varphi_1'-\varphi-\varphi_1\right) d^4\Gamma \quad .\end{aligned} \tag{22.53}$$

Při porovnání pravých stran vztahů (22.51) a (22.53) využijeme ještě vlastnost unitárnosti

$$\int \underbrace{f_0\, f_{01}\left(\psi+\psi_1\right)\left(\varphi-\varphi_1\right)}_{f(\Gamma,\Gamma_1)} w\, d^4\Gamma = \int \underbrace{f_0\, f_{01}\left(\psi+\psi_1\right)\left(\varphi-\varphi_1\right)}_{f(\Gamma,\Gamma_1)} w'\, d^4\Gamma \tag{22.54}$$

a

$$\int \underbrace{f_0'\, f_{01}'\left(\psi'+\psi_1'\right)\left(\varphi'+\varphi_1'\right)}_{f\left(\Gamma',\Gamma_1'\right)} w'\, d^4\Gamma = \int \underbrace{f_0'\, f_{01}'\left(\psi'+\psi_1'\right)\left(\varphi'+\varphi_1'\right)}_{f\left(\Gamma',\Gamma_1'\right)} w\, d^4\Gamma \quad . \tag{22.55}$$

Dostáváme tak výsledek

$$\int f_0 \varphi I\left(\psi\right) d^4\Gamma = \int f_0 \psi^T I\left(\varphi^T\right) d^4\Gamma \quad . \tag{22.56}$$

Nyní se vrátíme od obecného výsledku k výrazům pro kinetické koeficienty. Pro operátory L_a dostáváme při časové inversi

$$L_a\left(\Gamma^T\right) = \pm L_a\left(\Gamma\right) \quad , \tag{22.57}$$

horní znaménko platí například pro viskozitu, dolní pro tepelnou vodivost. Několika postupnými kroky, zahrnujícími jak užití (22.43), (22.57) a (22.56), vlastnosti rovnovážné rozdělovací funkce $f_0 = f_0^T$ a konečně prostého přeznačení integrační proměnné $\Gamma \leftrightarrow \Gamma^T$ dostáváme

$$\begin{aligned}&\int f_0\, g_b\, L_a\left(\Gamma\right) d\Gamma = \pm\int f_0\, g_b^T\, I\left(g_a\right) d\Gamma^T = \pm\int f_0\, g_a^T\, I\left(g_b\right) d\Gamma^T = \\ &\pm\int f_0\, g_a^T\, L_b\left(\Gamma\right) d\Gamma^T = \pm\int f_0\, g_a\, L_b\left(\Gamma^T\right) d\Gamma = \int f_0\, g_a\, L_b\left(\Gamma\right) d\Gamma \quad .\end{aligned} \tag{22.58}$$

Je tedy konečně symetrie kinetických koeficientů (22.48) resp. (22.49) dokázána.

Ještě ukážeme, že diagonální hodnoty matice kinetických koeficientů jsou kladné. Protože entropie vzrůstá, je $-\int \ln f\, C\left(f\right) d\Gamma > 0$. Dosazením $f = f_0\left(1+\chi/\left(k_B T\right)\right)$ pro rozdělovací funkci a $C\left(f\right) = \left(f_0/k_B T\right) I\left(\chi\right)$ pro srážkový člen dostáváme

$$-\underbrace{\int \ln f_0\, C(f)\, d\Gamma}_{=0} - \frac{1}{k_B T}\int f_0 \ln\left(1+\frac{\chi}{k_B T}\right) I(\chi)\, d\Gamma > 0 \tag{22.59}$$

a ponecháním jen lineárního členu v rozvoji logaritmu pak

$$\int f_0\, \chi\, I(\chi)\, d\Gamma > 0 \quad . \tag{22.60}$$

Pro $\chi = g_{\underline{a}}\, X_{\underline{a}}$ (podtržením indexu znázorňujeme, že je to daná hodnota (nesčítá se přes ně)) dostáváme

$$\int f_0\, g_{\underline{a}}\, I\left(g_{\underline{a}}\right) d\Gamma > 0 \quad \Rightarrow \quad \gamma_{\underline{a}\underline{a}} > 0 \quad . \tag{22.61}$$

Poslední výsledek potvrzuje selským rozumem pochopitelný jev, kdy tok vybuzený nějakým gradientem směřuje vždy tak, aby zmíněný gradient snižoval.

23. Vodivost elektronového plynu

23.1 Onsagerův princip

Homogenním vodičem protéká elektrický proud *I* a je vedeno teplo *Q*, pokud vodič spojuje dva termostaty, první s elektrostatickým potenciálem $\phi = 0$ a teplotou *T*, druhý s potenciálem $\phi = \Delta\phi$ a teplotou $T + \Delta T$. Můžeme zapsat vztah

$$\begin{aligned} I &= l_{11}\, \Delta\phi + l_{12}\, \Delta T \quad , \\ Q &= l_{21}\, \Delta\phi + l_{22}\, \Delta T \quad , \end{aligned} \tag{23.1}$$

ale v takovém případě nebude platit $l_{12} = l_{21}$, protože Onsagerovy koeficienty spojují sdružené proměnné, nikoliv proměnné libovolně (i když třeba názorně) zvolené. Pro nalezení správných proměnných musíme sledovat změnu entropie celé soustavy. Počet elektronů s nábojem *e*, přenášených od termostatu 1 k termostatu 2 označme $n = -n_1 = n_2$, množství přenesené energie $\Delta U = -\Delta U_1 = \Delta U_2$. Změna entropie termostatu 1 je

$$\Delta S_1 = -\frac{\Delta U}{T} + \frac{\mu(T)}{T} n \quad , \tag{23.2}$$

kde $\mu(T)$ je chemický potenciál (Fermiho energie) při $\phi = 0$. Změna entropie termostatu 2 je

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta U}{T + \Delta T} + \frac{\mu(T+\Delta T) + e\Delta\phi}{T + \Delta T} n \quad . \tag{23.3}$$

Změna entropie celé soustavy je pak

$$\Delta S = \Delta U\left[\frac{1}{T+\Delta T}-\frac{1}{T}\right]-n\left[\frac{\mu(T+\Delta T)}{T+\Delta T}-\frac{\mu(T)}{T}+\frac{e\Delta\phi}{T+\Delta T}\right]\approx$$
$$\Delta U\left[-\frac{\Delta T}{T^2}\right]+e\,n\left[-\frac{\Delta T}{e}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)-\frac{\Delta\phi}{T}\right] \quad . \tag{23.4}$$

Nakonec pro časovou změnu entropie dostáváme

$$\frac{dS}{dt}=\frac{d(\Delta U)}{dt}\left[-\frac{\Delta T}{T^2}\right]+\frac{d(en)}{dt}\left[-\frac{\Delta T}{e}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)-\frac{\Delta\phi}{T}\right]=x_1X_1+x_2X_2 \quad . \tag{23.5}$$

V těchto vztazích

$$x_1=\frac{d(en)}{dt}=I \quad , \quad X_1=-\frac{\Delta T}{e}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)-\frac{\Delta\phi}{T} \tag{23.6}$$

vyjadřují elektrický proud a příslušnou „sílu“ a

$$x_2=\frac{d(\Delta U)}{dt}=Q \quad , \quad X_2=-\frac{\Delta T}{T^2} \tag{23.7}$$

jsou tok tepelné energie a příslušná „síla“. Místo (23.1) budeme tedy mít

$$\begin{aligned} I &= \lambda'_{11}\left[-\frac{\Delta T}{e}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)-\frac{\Delta\phi}{T}\right]+\lambda'_{12}\left[-\frac{\Delta T}{T^2}\right] \quad , \\ Q &= \lambda'_{21}\left[-\frac{\Delta T}{e}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)-\frac{\Delta\phi}{T}\right]+\lambda'_{22}\left[-\frac{\Delta T}{T^2}\right] \quad , \end{aligned} \tag{23.8}$$

kde už koeficienty λ'_{ik} mají vlastnosti Onsagerových koeficientů. Abychom v (23.8) měli obsaženy standardní tvary Ohmova a Fourierova zákona, zapíšeme pro homogenní vodič infinitezimálního průřezu ΔS a délky Δx

$$I=j\,\Delta S \quad , \quad Q=q\,\Delta S \quad , \quad \lambda'_{ik}=\frac{\lambda_{ik}}{\Delta x}\Delta S \quad , \tag{23.9}$$

kde j je hustota elektrického proudu a q hustota toku (tepelné) energie, λ_{ik} jsou Onsagerovy koeficienty. V limitním přechodu pak

$$-\frac{\Delta\phi}{\Delta x} \;\rightarrow\; -\vec{\nabla}\phi=\vec{\mathcal{E}} \quad , \quad \frac{\Delta T}{\Delta x} \;\rightarrow\; \vec{\nabla}T \tag{23.10}$$

a (23.8) přejde na

$$\begin{aligned} \vec{j} &= \frac{\lambda_{11}}{T}\left[-\frac{T}{e}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)\vec{\nabla}T+\vec{\mathcal{E}}\right]-\lambda_{12}\frac{1}{T^2}\vec{\nabla}T \quad , \\ \vec{q} &= \frac{\lambda_{12}}{T}\left[-\frac{T}{e}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)\vec{\nabla}T+\vec{\mathcal{E}}\right]-\lambda_{22}\frac{1}{T^2}\vec{\nabla}T \end{aligned} \tag{23.11}$$

nebo s nesymetrickými koeficienty

$$\vec{j} = \mathcal{L}_{11}\vec{\mathcal{E}} - \mathcal{L}_{12}\vec{\nabla}T \quad , \quad \vec{q} = \mathcal{L}_{21}\vec{\mathcal{E}} - \mathcal{L}_{22}\vec{\nabla}T \quad , \tag{23.12}$$

kde

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{11} &= \frac{\lambda_{11}}{T} \quad , \quad \mathcal{L}_{12} = \frac{\lambda_{12}}{T^2} + \frac{\lambda_{11}}{e}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right) \quad , \\ \mathcal{L}_{21} &= \frac{\lambda_{12}}{T} \quad , \quad \mathcal{L}_{22} = \frac{\lambda_{22}}{T^2} + \frac{\lambda_{12}}{e}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right) \quad . \end{aligned} \tag{23.13}$$

Při konstantní teplotě máme (Ohmův zákon)

$$\vec{j} = \frac{\lambda_{11}}{T}\vec{\mathcal{E}} = \sigma\vec{\mathcal{E}} \quad \Rightarrow \quad \lambda_{11} = T\sigma \quad . \tag{23.14}$$

Při nulovém elektrickém proudu máme (Fourierův zákon)

$$\vec{q} = -\left(\lambda_{22} - \frac{\lambda_{12}^2}{\lambda_{11}}\right)\frac{1}{T^2}\vec{\nabla}T = -\kappa\vec{\nabla}T \quad \Rightarrow \quad \lambda_{22} = T^2\kappa + \frac{\lambda_{12}^2}{T\sigma} \quad . \tag{23.15}$$

Vidíme, že diagonální koeficienty jsou skutečně kladné. Pro úplnost je třeba znát ještě jeden experimentální zákon a také závislost chemického potenciálu na teplotě. V dalším odstavci spočteme koeficienty s aproximovanou rozdělovací funkcí.

23.2 Boltzmannova rovnice

23.2.1 Aproximace srážkového členu a přibližné řešení

Zapišme Boltzmannovu kinetickou rovnici v aproximaci rozdělovací funkce blízké rovnovážnému rozdělení

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}}\cdot\vec{v} + \frac{1}{m}\frac{\partial f}{\partial \vec{v}}\cdot\vec{F} = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad , \tag{23.16}$$

pro stacionární případ pak

$$f = f_0 - \tau\left(\frac{\partial f}{\partial \vec{r}}\cdot\vec{v} + \frac{1}{m}\frac{\partial f}{\partial \vec{v}}\cdot\vec{F}\right) \quad . \tag{23.17}$$

Bude-li síla $\vec{F} = (e\mathcal{E}, 0, 0)$ i gradient teploty $\vec{\nabla}T = (\partial T/\partial x, 0, 0)$ dostatečně malé, můžeme na pravé straně položit $f \approx f_0$, takže máme s označením $\vec{v} = (u, v_y, v_z)$

$$f = f_0 - \tau\left(\frac{\partial f_0}{\partial x}\cdot u + \frac{e}{m}\frac{\partial f_0}{\partial u}\cdot\mathcal{E}\right) \quad . \tag{23.18}$$

V tomto vztahu

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = \left(\frac{\partial f_0}{\partial \mu}\frac{d\mu}{dT} + \frac{\partial f_0}{\partial T}\right)\frac{dT}{dx} \quad , \quad \frac{\partial f_0}{\partial u} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\frac{d\varepsilon}{du} = mu\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \quad , \tag{23.19}$$

předpokládáme-li nerelativistický plyn, kde $\varepsilon = m v^2 / 2$, $v^2 = u^2 + v_y^2 + v_z^2$. Pro rovnovážnou funkci f_0 je jak pro Boltzmannovu, tak pro Fermiho – Diracovu statistiku

$$f_0 = f_0\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) \quad , \tag{23.20}$$

takže můžeme psát

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = -T\left[\frac{\varepsilon}{T^2} + \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right]\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\frac{dT}{dx} \quad , \quad \frac{\partial f_0}{\partial u} = m u \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \quad . \tag{23.21}$$

Dosazením do (23.18) dostáváme

$$f = f_0 - \tau u \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\left\{e\mathcal{E} - T\left[\frac{\varepsilon}{T^2} + \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right]\frac{dT}{dx}\right\} \quad . \tag{23.22}$$

Při výpočtu koeficientů $\mathcal{L}_{ik}$ budeme integrovat rozdělovací funkci násobenou $e u$ pro elektrický proud nebo $u \varepsilon$ pro tok energie – přirozeně se vzhledem k symetrii uplatní pouze druhý člen ve (23.22).

23.2.2 Boltzmannova statistika

Pro Boltzmannovu statistiku dokážeme z obecného tvaru rozdělovací funkce ($g = 2$ je spinová degenerace)

$$f_0 = g\left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^3 \exp\left[\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}\right] \quad , \quad n = \int f_0 \, d^3\vec{v} \tag{23.23}$$

vyjádřit explicitně chemický potenciál

$$\mu = k_B T \ln\left[\frac{n}{g}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T}\right)^{3/2}\right] \quad , \tag{23.24}$$

takže f_0 nabývá standardní formu Maxwellova rozdělení

$$f_0 = n\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] \quad . \tag{23.25}$$

Je tedy

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{f_0}{k_B T} \quad , \quad \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{3}{2}\frac{k_B}{T} \quad , \tag{23.26}$$

takže dostáváme

$$f = f_0 + \frac{\tau}{k_B T}\left\{e\mathcal{E} - \left[\frac{\varepsilon}{T} - \frac{3}{2}k_B\right]\frac{dT}{dx}\right\} u f_0 \quad . \tag{23.27}$$

Pro výpočet jednotlivých koeficientů budeme potřebovat integrály

$$I_s = \int u^2 \varepsilon^s f_0 \, d^3\vec{v} =$$

$$n\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}\left(\frac{m}{2}\right)^s \int_0^{2\pi} \cos^2\varphi \, d\varphi \int_0^{\pi} \sin^3\theta \, d\theta \int_0^{\infty} v^{2(2+s)} \exp\left[-\frac{m v^2}{2 k_B T}\right] dv \quad . \tag{23.28}$$

Po elementární integraci dostáváme

$$I_s = n\frac{k_B T}{m}\left(k_B T\right)^s \frac{(2s+3)!!}{3\cdot 2^s} \quad . \tag{23.29}$$

Pro jednotlivé koeficienty $\mathcal{L}_{ik}$ pak máme

$$\mathcal{L}_{11} = \frac{n e^2 \tau}{m} \quad , \quad \mathcal{L}_{12} = \frac{n e \tau}{m} k_B \quad , \quad \mathcal{L}_{21} = \frac{5}{2}\frac{n e \tau}{m} k_B T \quad , \quad \mathcal{L}_{22} = 5\frac{n k_B \tau}{m} k_B T \tag{23.30}$$

a pro Onsagerovy koeficienty

$$\lambda_{11} = \frac{n e^2 \tau}{m} T \quad , \quad \lambda_{12} = \frac{5}{2}\frac{n e \tau}{m} k_B T^2 \quad , \quad \lambda_{22} = \frac{35}{4}\frac{n k_B \tau}{m} k_B T^3 \quad . \tag{23.31}$$

Koeficienty elektrické a tepelné vodivosti jsou v tomto pŚiblíǵení

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m} \quad , \quad \kappa = \frac{5}{2}\frac{n k_B \tau}{m} k_B T \quad . \tag{23.32}$$

Lorenzovo ļíslo (WiedemannŢv ï FranzŢv zákon) je

$$L = \frac{\kappa}{T\sigma} = \frac{5}{2}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \quad . \tag{23.33}$$

Porovnání vztahu (23.32) a (20.34) pro koeficient tepelné vodivosti nám dá pŚedstavu o významu doby Ű Pro Maxwellovo rozdĚlení pološíme ve (23.32) $(k_B T)/m = \left(\pi\langle v\rangle^2\right)/8$ a $c_V = (3k_B)/(2m)$ ve (20.34), takše máme

$$\frac{5\pi}{16} n k_B \langle v\rangle^2 \tau = \frac{1}{2} n k_B \langle v\rangle \ell \quad \Rightarrow \quad \tau \sim \frac{\ell}{\langle v\rangle} \quad . \tag{23.34}$$

23.2.3 Fermiho ï Diracova statistika

Normování rozdĚlovací funkce Fermiho ï Diracova rozdĚlení

$$f_0 = g\left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^3 \frac{1}{\exp\left[(\varepsilon-\mu)/(k_B T)\right]+1} \tag{23.35}$$

dává rovnici, která implicitnĚ urļuje chemický potenciál

$$\int f_0 \, d^3\vec{v} = g\left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^3 \int \frac{d^3\vec{v}}{\exp\left[(\varepsilon-\mu)/(k_B T)\right]+1} = n \quad . \tag{23.36}$$

Po integraci podle úhlových promĚnných máme

$$\frac{g}{2^{1/2}\pi^2}\left(\frac{m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int\limits_0^{\infty}\frac{\varepsilon^{1/2}\,d\varepsilon}{\exp\left[(\varepsilon-\mu)/(k_B T)\right]+1}=n \quad . \tag{23.37}$$

Označíme $\alpha=\mu/(k_B T)$ a zavedeme novou proměnnou $x=\varepsilon/(k_B T)$, takže předchozí vztah získá tvar

$$\frac{g}{2^{1/2}\pi^2}\left(\frac{m k_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int\limits_0^{\infty}\frac{x^{1/2}\,dx}{\exp[x-\alpha]+1}=n \quad . \tag{23.38}$$

Hodnoty α jsou velmi velké, například pro $\mu\approx\varepsilon_F\sim 5\,\mathrm{eV}$ a $T\sim 300\,\mathrm{K}$ je $\alpha\sim 200$. Ukážeme aproximativní metodu výpočtu obecnějšího integrálu

$$I=\int\limits_0^{\infty}\frac{y(x)\,dx}{\exp[x-\alpha]+1}=\int\limits_{-\alpha}^{\infty}\frac{y(x+\alpha)\,dx}{\exp[x]+1} \tag{23.39}$$

pro velké hodnoty α a funkce $y(x)$ takové, že integrál existuje. Provádíme nejprve následující úpravy

$$I=\int\limits_0^{\alpha}\frac{y(\alpha-x)\,dx}{\exp[-x]+1}+\int\limits_0^{\infty}\frac{y(x+\alpha)\,dx}{\exp[x]+1} \quad ,$$

$$I=\overbrace{\int\limits_0^{\alpha}y(x)\,dx-\int\limits_0^{\alpha}\frac{y(\alpha-x)\,dx}{\exp[x]+1}}^{\frac{1}{\exp[-x]+1}=1-\frac{1}{\exp[x]+1}}+\int\limits_0^{\infty}\frac{y(x+\alpha)\,dx}{\exp[x]+1}$$

a konečně

$$I=\int\limits_0^{\alpha}y(x)\,dx+\int\limits_0^{\infty}\frac{y(\alpha+x)-y(\alpha-x)}{\exp[x]+1}\,dx+\int\limits_{\alpha}^{\infty}\frac{y(\alpha-x)\,dx}{\exp[x]+1} \quad . \tag{23.40}$$

Třetí integrál je lze zanedbat, neboť je exponenciálně ($\exp[-\alpha]$) malý. V čitateli integrandu druhého integrálu ponecháme v Taylorově rozvoji jen nejnižší (liché) mocniny x – v našem případě budeme potřebovat jen první – a integrál je pak

$$\int\limits_0^{\infty}\frac{y(\alpha+x)-y(\alpha-x)}{\exp[x]+1}\,dx=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{2^{2n-1}\pi^{2n}B_n}{n\cdot(2n-1)!}\,y^{(2n-1)}(\alpha) \tag{23.41}$$

a tedy

$$I \approx \int_0^{\alpha} y(x)\, dx + \frac{\pi^2}{6} y^{/}(\alpha) \quad . \tag{23.42}$$

Integrál ve (23.38) aproximuje výrazem

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}\, dx}{\exp[x-\alpha]+1} \approx \frac{2}{3}\alpha^{3/2} + \frac{\pi^2}{12}\frac{1}{\alpha^{1/2}} = \frac{2}{3}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right)^{3/2}\left(1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2\right) \quad . \tag{23.43}$$

Pokud bychom se spokojili ve (23.42) jen s prvním ļlenem, odpovídalo by to pŚíliġ hrubé aproximaci, pomocí Diracovy ŭ ï funkce mŢġeme potŚebné dva ļleny v derivaci rozdĪlovací funkce zapsat jako

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon}\left(\frac{1}{\exp\left[(\varepsilon-\mu)/(k_B T)\right]+1}\right) \approx -\delta(\varepsilon-\mu) - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \delta^{//}(\varepsilon-\mu) \quad . \tag{23.44}$$

Fermiho energie je

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{6\pi^2}{g} n\right)^{2/3} \tag{23.45}$$

a s její pomocí mŢġeme pro chemický potenciál napsat po dosazení (23.43) do (23.38) pŚibliġný vztah

$$\mu \approx \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{12}\frac{(k_B T)^2}{\varepsilon_F} \quad . \tag{23.46}$$

PŚi výpoļtu koeficientŢ s rozdĪlovací funkcí (23.22) budeme potŚebovat integrál pŚes prostorový úhel

$$\left\langle u^2 \right\rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} u^2\, d\Omega = \frac{8\pi}{3}\frac{\varepsilon}{m} \tag{23.47}$$

a integrály

$$\begin{aligned} I_s &= -\int_0^{\infty} \left\langle u^2 \right\rangle_{\Omega} \varepsilon^s \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} v^2\, dv = -\frac{n}{m\varepsilon_F^{3/2}} \int_0^{\infty} \varepsilon^{s+3/2} \frac{\partial}{\partial \varepsilon}\left(\frac{1}{\exp\left[(\varepsilon-\mu)/(k_B T)\right]}\right) d\varepsilon \\ &= \frac{n}{m\varepsilon_F^{3/2}}\left(s+\frac{3}{2}\right)\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{s+1/2}\, d\varepsilon}{\exp\left[(\varepsilon-\mu)/(k_B T)\right]} \quad . \end{aligned} \tag{23.48}$$

S vyuġitím (23.42) potom

$$I_s = \frac{n}{m\varepsilon_F^{3/2}}\left\{\mu^{s+3/2} + \frac{\pi^2}{6}\left(s+\frac{3}{2}\right)\left(s+\frac{1}{2}\right)\mu^{s-1/2}(k_B T)^2\right\} \quad . \tag{23.49}$$

Nakonec dosazením za chemický potenciál z (23.46) a zanedbáním ļlenŢ vyġġího Śádu v $\left(k_B T\right)/\varepsilon_F$ máme

$$I_s \approx \frac{n}{m\,\varepsilon_F^{3/2}}\left\{\varepsilon_F^{s+3/2}+\frac{\pi^2}{6}\left(s+\frac{3}{2}\right)s\,\varepsilon_F^{s-1/2}\left(k_B T\right)^2\right\} \quad . \tag{23.50}$$

Potom pro koeficienty $\mathcal{L}_{ik}$ máme

$$\begin{aligned} &\mathcal{L}_{11}=\frac{n e^2\,\tau}{m} \quad , \quad \mathcal{L}_{12}=\frac{\pi^2}{3}\frac{n e\,\tau}{m}\frac{k_B^2 T}{\varepsilon_F} \quad , \\ &\mathcal{L}_{21}=\frac{n e\,\tau}{m}\left[\varepsilon_F+\frac{5\pi^2}{12}\frac{\left(k_B T\right)^2}{\varepsilon_F}\right] \quad , \quad \mathcal{L}_{22}=\frac{2\pi^2}{3}\frac{n\,\tau}{m}k_B^2 T \end{aligned} \tag{23.51}$$

a Onsagerovy koeficienty jsou

$$\begin{aligned} &\lambda_{11}=\frac{n e^2\,\tau}{m}T \quad , \quad \lambda_{12}=\frac{n e\,\tau\,\varepsilon_F}{m}T\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2\right] \quad , \\ &\lambda_{22}=\frac{n\,\tau\,\varepsilon_F^2}{m}T\left[1+\frac{7\pi^2}{6}\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2\right] \quad . \end{aligned} \tag{23.52}$$

Koeficienty elektrické a tepelné vodivosti jsou tedy

$$\sigma=\frac{n e^2\,\tau}{m} \quad , \quad \kappa=\frac{\pi^2}{3}\frac{n k_B^2\,\tau}{m}T \tag{23.53}$$

a Lorenzovo ļíslo je

$$L=\frac{\kappa}{T\,\sigma}=\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \quad . \tag{23.54}$$

Vidíme jen malý rozdíl ve výsledcích výpoļtu Lorenzova ļísla podle Boltzmannovy nebo Fermiho ï Diracovy statistiky. Experiment dává docela dobrou shodu s teorií ï hodnota L podle (23.54) je $L \doteq 2,45{\cdot}10^{-8}\,\mathrm{W\,\Omega\,K^{-2}}$, hodnoty pro nĿkteré kovy jsou uvedeny v tabulce (podle C. Kittel, Introduction to Solid State Physics).

$L.10^8$ Wq K^{-2}			$L.10^8$ Wq K^{-2}		
kov	0ºC	100ºC	kov	0ºC	100ºC
Ag	2,31	2,37	Pb	2,47	2,56
Au	2,35	2,40	Pt	2,51	2,60
Cd	2,42	2,43	Sn	2,52	2,49
Cu	2,23	2,33	W	3,04	3,20
Mo	2,61	2,79	Zn	2,31	2,33

24. Bílý trpaslík

24.1 Elementární odhad Chandrasekharovy meze

Již v roce 1932 provedl Landau (On the theory of stars, Phys. Zs. Sowjet. 1 (1932), 285) následující úvahu: mějme N fermionů (pro složení hvězdy z $^{12}\mathrm{C}$ a $^{16}\mathrm{O}$ je to N nukleonů a $N/2$ elektronů) ve hvězdě poloměru R, takže číselná hustota elektronů je $n \sim N/R^3$. Objem připadající na jeden elektron je podle Pauliho principu $(\Delta\ell)^3 \sim 1/n$. Podle Heisenbergova principu neurčitosti je nejmenší možná velikost hybnosti $p \sim \hbar/\Delta\ell \sim \hbar n^{1/3}$. Energie relativistického elektronu je tedy (energii nukleonů zanedbáváme vzhledem k jejich velké hmotnosti)

$$E_F \sim \hbar n^{1/3} c \sim \frac{\hbar c N^{1/3}}{R} \quad , \tag{24.1}$$

předpokládáme přitom

$$E_F > m c^2 \quad . \tag{24.2}$$

Gravitační energie na jeden nukleon – tady naopak zanedbáváme příspěvek elektronů – je

$$E_G \sim -G \frac{N u^2}{R} \quad , \tag{24.3}$$

kde u je atomová jednotka hmotnosti. Celková energie je

$$E = E_F + E_G \sim \frac{\hbar c N^{1/3}}{R} - G \frac{N u^2}{R} \quad . \tag{24.4}$$

Pro malý počet částic je celková energie kladná, zvyšování R snižuje energii, až je porušena podmínka (24.2) a přecházíme do nerelativistické oblasti

$$E_F \sim \frac{\hbar^2 N^{2/3}}{2 m R^2} \quad . \tag{24.5}$$

Potom může být celková energie záporná a se zvyšujícím se R jde k nule. Existuje tedy rovnovážný stav s minimem celkové energie. Naopak pro velký počet částic je celková energie (24.4) záporná a se zvyšujícím se R stále klesá – rovnovážný stav neexistuje. Mezní hodnota počtu částic, kdy ještě může existovat rovnovážný stav je tedy určena z (24.4) pro $E = 0$. Máme tedy

$$N_{\max} \sim \left(\frac{\hbar c}{G u^2}\right)^{3/2} \quad \Rightarrow \quad M_{\max} = N_{\max} u \sim \left(\frac{\hbar c}{G}\right)^{3/2} \frac{1}{u^2} \quad . \tag{24.6}$$

Po dosazení ($\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$, $c = 3,00 \cdot 10^{8}\,\mathrm{m\,s^{-1}}$, $G = 6,67 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{J\,m\,kg^{-2}}$, $u = 1,66 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg}$ a $M_{\odot} = 1,99 \cdot 10^{30}\,\mathrm{kg}$ dostáváme

$$M_{\max} \sim 3,72 \cdot 10^{30}\,\mathrm{kg} \approx 1,87\,M_{\odot} \quad , \tag{24.7}$$

tedy hodnotu jen poněkud větší, než je v současnosti přijatá hodnota Chandrasekharovy meze. Dosazením $N_{\max}$ do (24.1) získáme z nerovnosti (24.2) výraz pro maximální možný poloměr

$$R_{\max} \sim \frac{\hbar}{mc}\left(\frac{\hbar c}{G u^2}\right)^{1/2} \quad , \tag{24.8}$$

což po dosazení ($m = 9,11 \cdot 10^{-31}\,\mathrm{kg}$) dává

$$R_{\max} \sim 5,03 \cdot 10^{6}\,\mathrm{m} \quad . \tag{24.9}$$

Výsledek se dá elementárně popsat tak, že u bílých trpaslíků je třeba hmotnost Slunce stlačit nejméně do objemu Země.

24.2 Stavová rovnice

Pro zjednodušení popisu je velmi důležité, že elektronový plyn můžeme považovat za úplně degenerovaný, tedy plyn za nulové teploty. Je to překvapivé, uvážíme-li teplotu vnitřní části bílého trpaslíka, která je řádově $10^{7}\,\mathrm{K}$. Fermiho energie extrémně relativistického plynu je

$$\varepsilon_F = \left(3\pi^2 n\right)^{1/3} \hbar c \quad . \tag{24.10}$$

Podobně jako v předchozí kapitole můžeme chemický potenciál aproximovat výrazem

$$\mu \doteq \varepsilon_F - 2\frac{\left(k_B T\right)^2}{\varepsilon_F} \quad . \tag{24.11}$$

Jako příklad vezměme parametry hvězdy Sirius B (Barston et al.: HST Spectroscopy of the Balmer lines in Sirius B, MNRAS 362 (2005), 1134) – hmotnost $M = 1,02\,M_{\odot}$, poloměr $R = 0,0081\,R_{\odot}$. S hodnotou $R_{\odot} = 6,96 \cdot 10^{8}\,\mathrm{m}$ dostáváme pro numerickou hustotu elektronů

$$n = \frac{1}{2}\frac{M}{u}\frac{1}{(4/3)\pi R^3} \doteq 8,15 \cdot 10^{38}\,\mathrm{m^{-3}} \tag{24.12}$$

a pro Fermiho energii

$$\varepsilon_F \doteq 9,10 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{J} \sim 5,7\,\mathrm{MeV} \quad . \tag{24.13}$$

Hodnota tepelné energie odpovídající $T \sim 10^{7}\,\mathrm{K}$ je ale

$$k_B T \sim 1,38 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{J} \sim 0,9\,\mathrm{keV} \quad , \tag{24.14}$$

je tak rozmazání skokové funkce rozdělení podle energie kolem chemického potenciálu (ten je při daných podmínkách pouze o $0,3\,\mathrm{eV}$ menší než Fermiho energie) zanedbatelné.

Pro přesnější výpočty zavedeme nejprve bezrozměrnou veličinu

$$\mathcal{P}=\frac{p}{mc}=\frac{pc}{mc^2} \quad .$$

Potom máme pro numerickou hustotu elektronů

$$n=2(mc)^3\int\Theta(\mathcal{P}_F-\mathcal{P})\frac{4\pi\mathcal{P}^2\,d\mathcal{P}}{(2\pi\hbar)^3}=\frac{1}{3\pi^2}\frac{1}{\lambda_C^3}\mathcal{P}_F^3 \quad , \tag{24.15}$$

kde $\lambda_C=\hbar/(mc)$ je Comptonova vlnová délka elektronů. Máme tedy pro chemický potenciál (v přiblížení k nulové teplotě Fermiho energii)

$$\mu=mc^2\left(\mathcal{P}_F^2+1\right)^{1/2} \quad , \quad \mathcal{P}_F=\left(3\pi^2 n\lambda_C^3\right)^{1/3} \quad . \tag{24.16}$$

Pro hustotu energie pak

$$\begin{aligned}\mathcal{E}&=2(mc)^3 mc^2\int\Theta(\mathcal{P}_F-\mathcal{P})\frac{4\pi\mathcal{P}^2\left(1+\mathcal{P}^2\right)^{1/2}d\mathcal{P}}{(2\pi\hbar)^3}=\frac{mc^2}{\pi^2\lambda_C^3}\int_0^{\mathcal{P}_F}\mathcal{P}^2\left(1+\mathcal{P}^2\right)^{1/2}d\mathcal{P}\\&=\frac{mc^2}{8\pi^2\lambda_C^3}\left\{\mathcal{P}_F\left(1+2\mathcal{P}_F^2\right)\left(1+\mathcal{P}_F^2\right)^{1/2}-\ln\left[\mathcal{P}_F+\left(1+\mathcal{P}_F^2\right)^{1/2}\right]\right\} \quad .\end{aligned} \tag{24.17}$$

Tlak počítáme jako

$$P=-\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{N,T}=-N\left.\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\mathcal{E}}{n}\right)\right|_{N,T}=n^2\left.\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\mathcal{E}}{n}\right)\right|_T=\frac{1}{3}\mathcal{P}_F\frac{\partial\mathcal{E}}{\partial\mathcal{P}_F}-\mathcal{E} \tag{24.18}$$

a dostáváme

$$P=\frac{mc^2}{8\pi^2\lambda_C^3}\Pi(\mathcal{P}_F) \quad , \tag{24.19}$$

kde

$$\Pi(\mathcal{P}_F)=\mathcal{P}_F\left(\frac{2}{3}\mathcal{P}_F^2-1\right)\left(1+\mathcal{P}_F^2\right)^{1/2}+\ln\left[\mathcal{P}_F+\left(1+\mathcal{P}_F^2\right)^{1/2}\right] \quad . \tag{24.20}$$

Derivace tlaku P podle $\mathcal{P}_F$ má prosté vyjádření

$$\frac{\partial P}{\partial\mathcal{P}_F}=\frac{mc^2}{3\pi^2\lambda_C^3}\frac{\mathcal{P}_F^4}{\left(1+\mathcal{P}_F^2\right)^{1/2}} \quad . \tag{24.21}$$

V extrémně relativistickém případě máme

$$\mu=\left(3\pi^2\right)^{1/3}\hbar c n^{1/3} \quad , \quad \mathcal{E}=\frac{3}{4}\left(3\pi^2\right)^{1/3}\hbar c n^{4/3} \quad , \quad P=\frac{1}{4}\left(3\pi^2\right)^{1/3}\hbar c n^{4/3} \tag{24.22}$$

a v nerelativistickém případě ($\mu' = \mu - m c^2$ a $\mathcal{E}' = \mathcal{E} - n m c^2$)

$$\mu' = \frac{\left(3\pi^2\right)^{2/3}}{2}\frac{\hbar^2}{m}n^{2/3} \quad , \quad \mathcal{E}' = \frac{3\left(3\pi^2\right)^{2/3}}{10}\frac{\hbar^2}{m}n^{5/3} \quad , \quad P = \frac{\left(3\pi^2\right)^{2/3}}{5}\frac{\hbar^2}{m}n^{5/3} \quad . \tag{24.23}$$

24.3 Newtonova gravitace

Gravitační potenciál je řešením Poissonovy rovnice

$$\Delta\phi = 4\pi G\rho \quad . \tag{24.24}$$

Protože budeme uvažovat pouze sféricky symetrický problém, zjednoduší se rovnice na

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\phi}{dr}\right) = 4\pi G\rho \quad . \tag{24.25}$$

Chemický potenciál nukleonů zanedbáváme, stejně jako příspěvek elektronů k celkové hmotě. Připadá-li na jeden elektron *k* nukleonů, můžeme podmínku rovnováhy zapsat jako

$$\mu + k u\phi = \mu' + m c^2 + k u\phi = \text{konst.} \tag{24.26}$$

a hustotu ρ jako $\rho = k u n$. Rovnici (24.25) tak přepíšeme do tvaru

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\mu}{dr}\right) = -4\pi G\left(k u\right)^2 n \tag{24.27}$$

nebo

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\mu'}{dr}\right) = -4\pi G\left(k u\right)^2 n \quad . \tag{24.28}$$

Dosazení za *n* z (24.22) do (24.27) a z (24.23) do (24.28) dává

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\mu}{dr}\right) = -\lambda_{\text{ur}}\,\mu^3 \quad , \quad \lambda_{\text{ur}} = \frac{4k^2}{3\pi}\frac{G u^2}{\left(\hbar c\right)^3} \quad , \tag{24.29}$$

kde $\left[\lambda_{\text{ur}}\right] = \mathrm{J}^{-2}\,\mathrm{m}^{-2}$ a

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\mu'}{dr}\right) = -\lambda_{\text{nr}}\,\mu'^{3/2} \quad , \quad \lambda_{\text{nr}} = \frac{4k^2}{3\pi}G u^2\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \quad , \tag{24.30}$$

kde $\left[\lambda_{\text{nr}}\right] = \mathrm{J}^{-1/2}\,\mathrm{m}^{-2}$.

Uvažujme nejprve nerelativistický případ. Při poloměru hvězdy *R* dostáváme integrací rovnice (24.28)

$$\left.\left(r^2\frac{d\mu'}{dr}\right)\right|_{r=R} = -k u G M \quad , \tag{24.31}$$

kde *M* je hmotnost hvězdy. Zavedeme bezrozměrnou proměnnou ξ a novou funkci *f* vztahy

$$\xi = r/R \quad , \quad \mu'(r) = \frac{1}{\lambda_{\mathrm{nr}}^2 R^4} f(\xi) \quad . \tag{24.32}$$

Máme tak z (24.30) (s dodáním přirozených okrajových podmínek)

$$\frac{1}{\xi^2}\frac{d}{d\xi}\left(\xi^2 \frac{d f}{d\xi}\right) = -f^{3/2} \quad , \quad \left.\frac{d f}{d\xi}\right|_{\xi=0} = 0 \quad , \quad f\big|_{\xi=1} = 0 \tag{24.33}$$

a z (24.31)

$$\left.\frac{d f}{d\xi}\right|_{\xi=1} = -k\,u\,\lambda_{\mathrm{nr}}^2 G M R^3 \quad . \tag{24.34}$$

Numerické řešení rovnice (24.33) je nejsnadnější, pokud řešíme úlohu s počátečními podmínkami $f\big|_{\xi=0} = \text{konst.}, \left(d f/d\xi\right)\big|_{\xi=0} = 0$ a iteracemi najdeme hodnotu konstanty tak, aby byla splněna druhá okrajová podmínka, tj. $f\big|_{\xi=1} = 0$. Výsledkem je

$$f\big|_{\xi=0} = 178{,}2202 \quad , \quad \left.\frac{d f}{d\xi}\right|_{\xi=1} = -132{,}3841 \quad . \tag{24.35}$$

Zvolíme-li $k = 2$ a použijeme-li již dříve uvedených hodnot fyzikálních konstant, dostáváme

$$M R^3 = 6{,}84\cdot 10^{20}\, M_{\odot}\, \mathrm{m}^3 \quad . \tag{24.36}$$

Tento vztah platí pro dostatečně velká R, tak aby bylo možno použít nerelativistickou aproximaci pro elektronový plyn.

Nyní uvažujme extrémně relativistický případ. Postup je obdobný – začneme integrací rovnice (24.27)

$$\left.\left(r^2 \frac{d\mu}{dr}\right)\right|_{r=R} = -k\,u\,G M \tag{24.37}$$

a zavedeme bezrozměrnou proměnnou ξ a novou funkci f vztahy

$$\xi = r/R \quad , \quad \mu(r) = \frac{1}{\lambda_{\mathrm{ur}}^{1/2} R} f(\xi) \quad . \tag{24.38}$$

Z rovnice (24.29) máme

$$\frac{1}{\xi^2}\frac{d}{d\xi}\left(\xi^2 \frac{d f}{d\xi}\right) = -f^{3} \quad , \quad \left.\frac{d f}{d\xi}\right|_{\xi=0} = 0 \quad , \quad f\big|_{\xi=1} = 0 \tag{24.39}$$

a z rovnice (24.37)

$$\left.\frac{d f}{d\xi}\right|_{\xi=1} = -k\,u\,\lambda_{\mathrm{ur}}^{1/2} G M \quad . \tag{24.40}$$

Řešením (24.39) je

$$f\Big|_{\xi=0} = 6{,}8968 \quad , \quad \frac{d f}{d\xi}\bigg|_{\xi=1} = -2{,}0182 \quad . \tag{24.41}$$

Se stejnými hodnotami konstant jako v nerelativistickém případě dostáváme pro extrémně relativistický elektronový plyn

$$M = 1{,}45\, M_{\odot} \quad , \tag{24.42}$$

což je právě Chandrasekharova mezní hodnota hmotnosti bílého trpaslíka. Pro elektronový plyn v obecném stavu by bylo třeba v (24.27) dosadit za hustotu n vyjádření pomocí chemického potenciálu z (24.16).

Poznámka: V astrofyzikální literatuře se setkáváme s poněkud odlišnou formulací, ke které snadno přejdeme derivací podmínky rovnováhy (24.26) podle radiální souřadnice

$$\frac{d}{dr}\left(\mu + k u \phi\right)\bigg|_T = \frac{\partial \mu}{\partial P}\bigg|_T \frac{dP}{dr} + k u \frac{d\phi}{dr} = v \frac{dP}{dr} + k u \frac{d\phi}{dr} = 0 \quad , \tag{24.43}$$

kde $v(r)$ je objem připadající na jednu částici, takže $(k u)/v(r) = \rho(r)$. Dále

$$-\frac{d\phi}{dr} = \frac{G M(r)}{r^2} \tag{24.44}$$

je gravitační síla, působící na jednotkovou hmotnost ve vzdálenosti r od středu. Můžeme tak psát dvě rovnice prvního řádu

$$\begin{aligned} &\frac{dP}{dr} = -\frac{G M(r)\rho(r)}{r^2} \quad , \quad P\Big|_{r=0} = P_0 \quad , \\ &\frac{dM}{dr} = 4\pi r^2 \rho(r) \quad , \quad M\Big|_{r=0} = 0 \quad . \end{aligned} \tag{24.45}$$

Pro řešení problému potřebujeme ještě znát stavovou rovnici. Budeme-li zanedbávat příspěvek elektronů k hustotě, máme $\rho(r) = k u\, n(r)$ a obecný tvar stavové rovnice (24.19). Ve dříve zmiňovaných mezních případech je stavová rovnice rovnicí polytropy $P(r) = \text{konst.}\left[n(r)\right]^{\gamma}$, kde $\gamma = 5/3$ pro nerelativistický a $\gamma = 4/3$ pro extrémně relativistický elektronový plyn.

24.4 Statické sféricky symetrické řešení Einsteinových rovnic

Nejprve uveďme obecnější výsledek, který se týká podmínky rovnováhy, pokud se soustava nachází ve statickém gravitačním poli. Při pohybu částice v takovém poli se zachovává energie, která je c – násobkem časupodobné složky čtyřvektoru hybnosti $p_k = m c u_k$

$$U_0 = mc^2\, g_{00} \frac{dx^0}{ds} \quad . \tag{24.46}$$

Interval je dán vztahem $ds^2 = c^2 (d\tau)^2 - (dl)^2$, kde $c\,d\tau = \left(g_{00}\, dx^0\right)^{1/2}$. Jestliģe zapíģeme vztah (24.46) pomocí rychlosti $v = dl/d\tau$, dostáváme

$$U_0 = \frac{mc^2}{\left(1 - v^2/c^2\right)^{1/2}} \left(g_{00}\right)^{1/2} = U \left(g_{00}\right)^{1/2} \quad . \tag{24.47}$$

Entropie soustavy ani poļet ļástic soustavy na pŚítomnosti gravitaļního pole nezávisí, takģe derivace zachovávající se veliļiny U_0 podle S nebo N je konstantní, takģe pro $T = \partial U/\partial S$ a $\mu = \partial U/\partial N$ máme

$$T\left(g_{00}\right)^{1/2} = \text{konst.} \quad , \quad \mu\left(g_{00}\right)^{1/2} = \text{konst.} \quad . \tag{24.48}$$

Odsud $\mu/T = konst. \Rightarrow d\mu/\mu = dT/T$. Dosazením do termodynamické rovnosti

$$V\,dP = S\,dT + N\,d\mu = \left(T S + N \mu\right) \frac{d\mu}{\mu} = V\left(\varepsilon + P\right) \frac{d\mu}{\mu} \tag{24.49}$$

dostáváme uģiteļný výraz

$$\frac{d\mu}{\mu} = \frac{dP}{\varepsilon + P} \quad . \tag{24.50}$$

Ve slabém poli popsaném Newtonovým potenciálem je $g_{00} \approx 1 + (2\phi)/c^2$, takģe

$$T = \frac{\text{konst.}}{\left(g_{00}\right)^{1/2}} \approx \text{konst.}\left(1 - \frac{\phi}{c^2}\right) \quad , \quad \mu\left(g_{00}\right)^{1/2} \approx \mu' + mc^2 + m\phi = \text{konst.} \quad . \tag{24.51}$$

VĦnujme se teŅ podrobnĦ pŚípadu statického sféricky symetrického pole (ve vakuu jde o Schwarzschildovo Śeģení). Zvolíme standardní souŚadnice $x^0 = ct$, $x^1 = r$, $x^2 = \theta$, $x^3 = \varphi$ a definujeme metrický tensor pomocí intervalu

$$ds^2 = c^2 \exp\left[\nu(r)\right] dt^2 - \exp\left[\lambda(r)\right] dr^2 - r^2 \left(d\theta^2 + \sin^2\theta\, d\varphi^2\right) \quad . \tag{24.52}$$

Tenzor energie hybnosti volíme jako

$$T_i^k = \mathrm{diag}\left\{c^2 \rho(r), -P(r), -P(r), -P(r)\right\} \quad . \tag{24.53}$$

Pro symetrický tensor T_{ik} je kovariantní divergenci moģno zapsat jednoduģe jako

$$T_{i\ ;k}^{k} = \frac{1}{(-g)^{1/2}} \frac{\partial\left((-g)^{1/2} T_i^k\right)}{\partial x^k} - \frac{1}{2} \frac{\partial g_{kl}}{\partial x^i} g^{kj} T_j^l \quad . \tag{24.54}$$

Ze zákona zachování je kovariantní divergence rovna nule, v naġem pŚípadĿ dostáváme jedinou rovnici (ļárkou znaļíme derivaci podle *r*)

$$\frac{1}{2}\nu^{/}\left(c^2\rho+P\right)+P^{/}=0 \quad . \tag{24.55}$$

Z deseti Einsteinových rovnic

$$R_i^k-\frac{1}{2}\delta_i^k\,R=\frac{8\pi G}{c^4}T_i^k \tag{24.56}$$

zŢstanou pak v naġem pŚípadĿk Śeġení pouze tŚi

$$\begin{aligned}
\frac{8\pi G}{c^2}\rho &= -\exp[-\lambda]\left(\frac{1}{r^2}-\frac{\lambda^{/}}{r}\right)+\frac{1}{r^2} \quad ,\\
\frac{8\pi G}{c^4}P &= \exp[-\lambda]\left(\frac{\nu^{/}}{r}+\frac{1}{r^2}\right)-\frac{1}{r^2} \quad ,\\
\frac{8\pi G}{c^4}P &= \frac{1}{2}\exp[-\lambda]\left(\nu^{//}+\frac{\nu^{/2}}{2}+\frac{\nu^{/}-\lambda^{/}}{r}-\frac{\nu^{/}\lambda^{/}}{2}\right) \quad .
\end{aligned} \tag{24.57}$$

ř eġení první rovnice je snadné

$$\lambda(r)=-\ln\left\{1-\frac{2GM(r)}{c^2 r}\right\} \quad , \tag{24.58}$$

kde jsme oznaļili

$$M(r)=4\pi\int_0^r\rho(x)x^2\,dx \tag{24.59}$$

hmotnost pod polomĿrem *r*. Pro $r>R$ dostáváme tak návaznost na vakuové (Schwarzschildovo) Śeġení s $\lambda(r)=-\ln\left(1-r_g/r\right)$.

Rovnici (24.55) lze samozŚejmĿ odvodit z rovnic (24.57). Pro náġ výpoļet je vhodné dosadit do souļtu prvních dvou rovnic (24.57)

$$\frac{\exp[-\lambda]}{r}\left(\lambda^{/}+\nu^{/}\right)=\frac{8\pi G}{c^4}\left(\rho c^2+P\right) \tag{24.60}$$

za $\nu^{/}$ z rovnice (24.55) a za λ z (24.58). Dostáváme tak rovnici

$$\frac{dP(r)}{dr}=-\frac{GM(r)\rho(r)}{r^2}\left[1-\frac{2GM(r)}{c^2 r}\right]^{-1}\left[1+\frac{4\pi r^3 P(r)}{c^2 M(r)}\right]\left[1+\frac{P(r)}{c^2\rho(r)}\right] \quad . \tag{24.61}$$

K této rovnici pŚidáme

$$\frac{dM(r)}{dr}=4\pi r^2\rho(r) \tag{24.62}$$

a příslušné počáteční podmínky, tj. $P(0)=P_0$ a $M(0)=0$. Porovnání rovnice (24.61) a první rovnice z (24.45) ukazuje opravy, které přináší obecná teorie relativity.

Přejdeme v rovnicích (24.61) a (24.62) k bezrozměrné souřadnici $r=\Lambda\,\xi$ a hmotnosti $M(r)=M_\odot\,\mathrm{M}(\xi)$, máme po dosazení z (24.15) a (24.19)

$$\frac{dP(r)}{dr}=\frac{mc^2}{3\pi^2\,\lambda_C^3\,\Lambda}\frac{\mathcal{P}_F^4}{\left(1+\mathcal{P}_F^2\right)^{1/2}}\frac{d\mathcal{P}_F}{d\xi}\quad,\quad \rho(r)=ku\,n(r)=\frac{ku}{3\pi^2\,\lambda_C^3}\mathcal{P}_F^3\quad,\tag{24.63}$$

takže dostáváme

$$\begin{aligned}\frac{d\mathcal{P}_F(\xi)}{d\xi}&=-\frac{GM_\odot}{c^2\Lambda}\frac{ku}{m}\frac{\left(1+\mathcal{P}_F^2\right)^{1/2}}{\mathcal{P}_F}\frac{\mathrm{M}(\xi)}{\xi^2}\cdot\\&\cdot\left[1-2\frac{GM_\odot}{c^2\Lambda}\frac{\mathrm{M}(\xi)}{\xi}\right]^{-1}\left[1+\frac{m}{2\pi ku}\frac{ku}{M_\odot}\frac{\Lambda^3}{\lambda_C^3}\frac{\xi^3\,\Pi(\mathcal{P}_F)}{\mathrm{M}(\xi)}\right]\left[1+\frac{3m}{8ku}\frac{\Pi(\mathcal{P}_F)}{\mathcal{P}_F^3}\right]\quad,\\ \frac{d\mathrm{M}(\xi)}{d\xi}&=\frac{4}{3\pi}\frac{ku}{M_\odot}\frac{\Lambda^3}{\lambda_C^3}\xi^2\,\mathcal{P}_F^3\quad.\end{aligned}\tag{24.64}$$

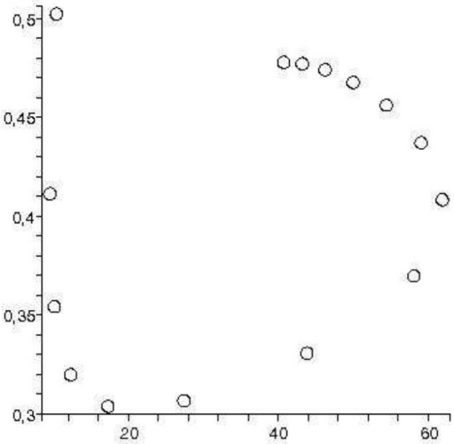
Zavedeme pro zjednodušení konstanty

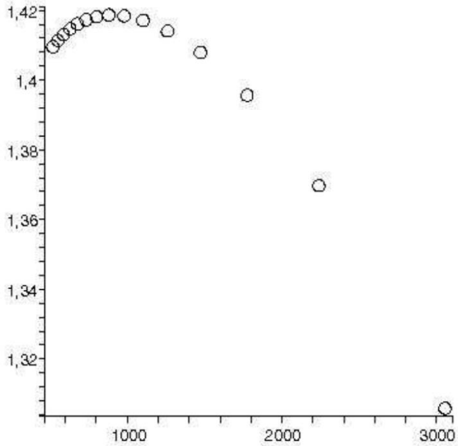
$$\Lambda=\left(\frac{M_\odot}{ku}\right)^{1/3}\lambda_C\quad,\quad \kappa=\frac{GM_\odot^{2/3}(ku)^{4/3}}{\hbar c}\quad,\tag{24.65}$$

jejichž přibližné hodnoty jsou $\Lambda\doteq 3239\,\mathrm{km}$ a $\kappa\doteq 1{,}659$. Rovnice pak mají tvar

$$\begin{aligned}\frac{d\mathcal{P}_F(\xi)}{d\xi}&=-\kappa\frac{\left(1+\mathcal{P}_F^2\right)^{1/2}}{\mathcal{P}_F}\frac{\mathrm{M}(\xi)}{\xi^2}\cdot\\&\cdot\left[1-2\kappa\frac{m}{ku}\frac{\mathrm{M}(\xi)}{\xi}\right]^{-1}\left[1+\frac{m}{2\pi ku}\frac{\xi^3\,\Pi(\mathcal{P}_F)}{\mathrm{M}(\xi)}\right]\left[1+\frac{3m}{8ku}\frac{\Pi(\mathcal{P}_F)}{\mathcal{P}_F^3}\right]\quad,\\ \frac{d\mathrm{M}(\xi)}{d\xi}&=\frac{4}{3\pi}\xi^2\,\mathcal{P}_F^3\quad,\\ \Pi(\mathcal{P}_F)&=\mathcal{P}_F\left(\frac{2}{3}\mathcal{P}_F^2-1\right)\left(1+\mathcal{P}_F^2\right)^{1/2}+\ln\left[\mathcal{P}_F+\left(1+\mathcal{P}_F^2\right)^{1/2}\right]\quad.\end{aligned}\tag{24.66}$$

Vidíme, že všechny opravné členy jsou násobeny malým poměrem hmotnosti elektronu a hmotnosti nukleonů, připadajících na jeden elektron. Proto se tyto opravy projeví až při velkých hodnotách centrálního tlaku. Na levém obrázku je znázorněna závislost hmotnosti *M* (ve hmotnostech Slunce) na poloměru *R* (v km) v rozsahu tlaku $P_0\sim\left(10^{35}-10^{39}\right)\,\mathrm{N\,m^{-2}}$. Na





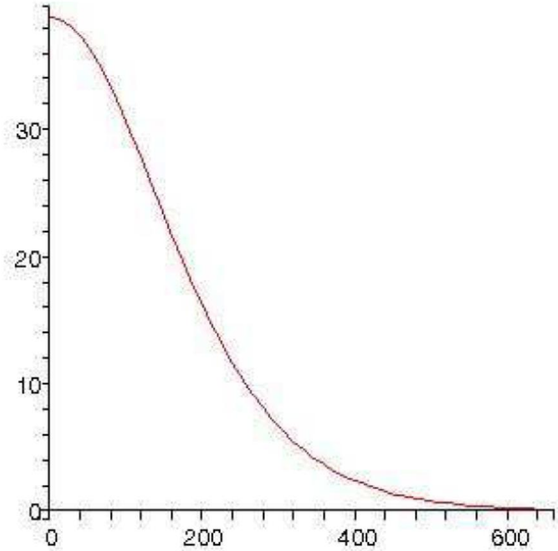
pravém obrázku je potom znázorněna oblast kolem Chandrasekharovy meze, tj. s tlakem $P_0 \sim \left(10^{25} - 5\cdot 10^{28}\right) \mathrm{N\,m^{-2}}$. Z výpočtu dostáváme pro maximální hmotnost bílého trpaslíka a poloměr takové hvězdy

$$M_{\max} = 1,419\, M_{\odot} \quad , \quad R\left(M_{\max}\right) \doteq 8790\,\mathrm{km} \quad . \tag{24.67}$$

Pro minimální poloměr bílého trpaslíka při extrémně vysokých centrálních tlacích a hmotnost takové hvězdy pak

$$R_{\min} = 9,47\,\mathrm{km} \quad , \quad M\left(R_{\min}\right) \doteq 0,45\, M_{\odot} \quad . \tag{24.68}$$

Závislost hustoty ($10^{-12}\,\rho(r)\left[\mathrm{kg\,m^{-3}}\right]$) na vzdálenosti od středu ($r\left[\mathrm{km}\right]$) pro parametry z (24.67) je na posledním obrázku.



25. Literatura

Základní literatura:

ʃ ʘʣʜʘʣ ʃ . ʏ ., ʃ ʤʬʰ ʤʮ ʈ . ʄ . ʊȷʦʨȷʢʤʯȷ ʭʂʘʸ ʬʤʟʤʕʘ ʊʘʤʒ 5. ʉʢʘʢʤʭʢʤʯȷ ʭʂʘʸ ʬʤʟʤʕʘ, ʏʘʭʢʲ I., 5-ȷ ʤʟʜ. (ʌ ʀ ʅ ʄ ɸʊʃ ʀ ʊ, 2002)

Landau L.D., Lifshitz E.M.: Statistical Physics, Third Edition, Part 1: Volume 5 (Course of Theoretical Physics) (Butterworth-Heinemann, 2000)

Vybrané ȷ ásti:

ʃ ʘʣʜʘʣ ʃ . ʏ ., ʃ ʤʬʰ ʤʮ ʈ . ʄ . ʊȷʦʨȷʢʤʯȷ ʭʂʘʸ ʬʤʟʤʕʘ ʊʘʤʒ 6. ʇ ʤʜʨʦʜʤʣʘʤʒʤʕʘ, 5-ȷ ʤʟʜ. (ʌ ʀ ʅ ʄ ɸʊʃ ʀ ʊ, 2001)

Fluid Mechanics, Second Edition: Volume 6 (Course of Theoretical Physics) (Butterworth-Heinemann, 2000)

ʃ ʘʣʜʘʣ ʃ . ʏ ., ʃ ʤʬʰ ʤʮ ʈ . ʄ . ʊȷʦʨȷʢʤʯȷ ʭʂʘʸ ʬʤʟʤʕʘ ʊʘʤʒ 10. (ʃ ʤʬʰ ʤʮ ʈ . ʄ ., ʇ ʤʢʘȷʚʭʂʤʁ ʃ . ʇ .) ʌ ʤʟʤʯȷ ʭʂʘʸ ʕʤʣȷʢʤʕʘ, 2-ȷ ʤʟʜ. (ʌ ʀ ʅ ʄ ɸʊʃ ʀ ʊ, 2002)

Pitaevskii L. P., Lifshitz E.M.: Physical Kinetics: Volume 10 (Course of Theoretical Physics) (Butterworth-Heinemann, 1999)

Klasická literatura:

Pauli W.: Pauli Lectures on Physics: Vol. 3. Thermodynamics and the Kinetic Theory of Gases (The MIT Press, 1973)

Pauli W.: Pauli Lectures on Physics: Vol. 4. Statistical Mechanics (The MIT Press, 1973)

Sommerfeld A.: Lectures on Theoretical Physics: Vol. 5. Thermodynamics and Statistical Mechanics (Academic Press, 1956)

Feynman R.P.: Statistical Mechanics. A Set of Lectures (W.A.Benjamin, 1982)

Rozsáhlá kompendia:

Greiner W., Neise L., Stöcker H.: Thermodynamics and Statistical Mechanics (Springer, 1997)

Reichl L. E.: A Modern Course in Statistical Physics (John Wiley & Sons, 1998)

Reif F.: Statistical Thermal Physics (McGraw-Hill, 1965)

Úvodní a (možná) snadnější:

Kittel Ch., Kroemer H.: Thermal Physics (W.H.Freeman, 2000)

Blundell S. J., Blundell K. M.: Concepts in Thermal Physics (Oxford University Press, 2006)

Walecka J. D.: Introduction to Statistical Mechanics ((World Scientific, 2011)

Amit D. J, Verbin J.: Statistical Physics. An Introductory Course (World Scientific, 2006)

Chandler D.: Introduction To Modern Statistical Mechanics (Oxford University Press, 1987)