

Matematika ve studiu molekul

Skripta k přednášce C5005 Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity

Lukáš Židek

5. března 2025

Obsah

1	Počty	1
1.1	Stavy monosacharidů aneb sladké mámení	1
1.2	Kombinatorika aneb co mají koně společného s molekulami	2
1.3	Permutace aneb čtyři ze čtyř do čtyřspřeží	2
1.4	Permutace s opakováním aneb různé barvy do čtyřspřeží	5
1.5	Variace aneb čtyři z šesti do čtyřspřeží	5
1.6	Variace s opakováním aneb čtyři z šesti barev do čtyřspřeží	6
1.7	Kombinace aneb čtyři z šesti do výběhu	7
1.8	Mikrostavy, makrostavy aneb statistika molekul	8
2	Energie	13
2.1	Energie a počty mikrostavů	13
2.2	Logaritmy a počítání s velkými čísly	14
2.3	Číslo e aneb banka snů	16
2.4	Malé číslo v exponentu	17
2.5	Logaritmus Ω aneb zkrocení faktoriálů	19
2.6	Variační počet	21
2.7	Lagrangeova metoda	22
3	Práce	27
3.1	Vnitřní energie aneb virtuální realita v chemii	27
3.2	Práce a teplo	28
3.3	Tepelné stroje	29
3.4	Vratné děje a malé změny	30
3.5	Práce jako integrál	31
3.6	Derivace jako směrnice tečny ke grafu	34
3.7	Derivace polynomiálních funkcí	36
3.8	Expanze do vakua	37
3.9	Expanze proti konstantnímu tlaku	39
3.10	Expanze proti lineárně klesajícímu tlaku	40
3.11	Expanze proti parabolicky se měnícímu tlaku	40
3.12	Určité a neurčité integrály	42
4	Entropie	45
4.1	Tlak plynu	45
4.2	Rychlost molekul a teplota	46
4.3	Termodynamická teplota	47
4.4	Entropie aneb co se nemění	51

4.5	Práce vykonaná při isothermální expanzi ideálního plynu	51
4.6	Derivace logaritmické funkce	52
4.7	Práce vykonaná při adiabatické expanzi ideálního plynu	54
4.8	Derivace součinu	55
4.9	Derivace exponenciální funkce	56
4.10	Derivace složené funkce	56
4.11	Derivace obecné mocniny	57
4.12	Exaktní diferenciál	58
5	Rovnováhy	61
5.1	Mikrokanonické a kanonické soubory	61
5.2	Boltzmannova konstanta	62
5.3	Boltzmannův zákon jako vztah energií a teploty	65
5.4	Entropie a statistika	66
5.5	Samovolné děje	68
5.6	Volná energie	70
6	Rychlosti	71
6.1	Kinetická energie ideálního plynu	71
6.2	Gaussův integrál	73
6.3	Integrovaní per partes	78
6.4	Počítání průměru	79
6.5	Distribuční funkce	80
6.6	Rozdělení rychlostí	81
7	Rotace	87
7.1	Rotace bodu v rovině	87
7.2	Počítání s vektory	89
7.3	Součtové vzorce	91
7.4	Lineární algebra	92
7.5	Matice a komplexní čísla	96
7.6	Goniometrické funkce a jejich derivace	98
7.7	Exponenciální tvar komplexního čísla	99
7.8	Rotace v 3D	101
7.9	Rotace jako děj	103
7.10	Vektorový součin	104
8	Difuze	107
8.1	Pohyb z místa na místo	107
8.2	Pohyb v přítomnosti vnější síly	107
8.3	Translační difuze	108
8.4	Gradient	111
8.5	Derivace vektorových polí	112
8.6	Divergence	112
8.7	Rotace	114
8.8	Tok vektorového pole	117
8.9	Gaussova věta	119
8.10	Difuze v kapiláře	122
8.11	Stokesova věta	125

9 Koule	129
9.1 Gradient ve sférických souřadnicích	129
9.2 Divergence ve sférických souřadnicích	132
9.3 Laplaceův operátor ve sférických souřadnicích	134
9.4 Sféricky symetrická translační difuze	135
9.5 Separace časové a prostorové proměnné	135
9.6 Rotační difuze	137
9.7 Separace úhlových proměnných	138
9.8 Frobeniova metoda	139
9.9 Legendrova diferenciální rovnice	140
9.10 Sférické harmonické funkce	142
9.11 Korelační funkce	145
10 Náboje	147
10.1 Elektrické pole	147
10.2 Elektrický potenciál	148
10.3 Coulombův zákon	149
10.4 Energie náboje a elektrického dipólu v jedné molekule	150
10.5 Energie dvou elektrických dipólů v jedné molekule	151
10.6 Energie náboje a indukovaného elektrického dipólu	155
10.7 Energie permanentního a indukovaného elektrického dipólu	155
10.8 Průměrování závislostí na orientaci	156
10.9 Energie náboje a dipólu v různých molekulách	157
10.10 Taylorův rozvoj	159
10.11 Energie dvou elektrických dipólů v různých molekulách	162
10.12 Debyeova–Hückelova teorie	164
11 Vibrace	169
11.1 Harmonický oscilátor	169
11.2 Lagrangian	172
11.3 Pohyby molekul	174
11.4 Translační pohyby	176
11.5 Vibrační pohyby	177
11.6 Rotační pohyby	179
11.7 Gaussova eliminační metoda	179
11.8 Homogenní soustavy lineárních rovnic	181
11.9 Determinanty	184
11.10 Vlastní hodnoty frekvencí	185
11.11 Amplitudy	186
11.12 Normální vlastní vektory	187
12 Vlny	189
12.1 Elektromagnetické vlny	189
12.2 Superpozice	192
12.3 Fourierovy řady	195
12.4 Fourierova transformace	196
12.5 Konvoluce	198
12.6 Záření černého tělesa	199
12.7 Planckův zákon	201
12.8 Stefanův–Boltzmannův zákon	202

13 Elektroný	205
13.1 Energie dvou indukovaných elektrických dipólů	205
13.2 Rozptyl elektromagnetických vln na molekulách	208
13.3 Difrakce na krystalech	210
13.4 Pattersonova funkce	212
13.5 Tlumený signál nukleární magnetické rezonance	213
13.6 Vlnová funkce volného elektronu	216
13.7 Operátory, jejich vlastní funkce a hodnoty	217
13.8 Schrödingerova rovnice pro volný elektron	217
13.9 Superpozice a neurčitost	218
13.10 Schrödingerova rovnice pro atom vodíku	219
13.11 Radiální část vlnové funkce	220
13.12 Normalizace radiální části vlnové funkce	223

Kapitola 1

Počty

Die ganzen Zahlen hat der liebe Gott gemacht, alles andere ist Menschenwerk.
Leopold Kronecker

Matematika: Kombinatorika (permutace, variace, kombinace), faktoriály

1.1 Stavý monosacharidů aneb sladké mámení

První oblastí chemie, na kterou se podíváme z pohledu matematiky, budou termodynamické rovnováhy. Jde o téma velmi základní, ale pro mnohého adepta chemie nepřilíš průhledné. Přitom k pochopení rovnováh stavů molekul vede odvětví matematiky, které se může nejlépe oprít o každodenní zkušenost: počítání s přirozenými čísly.

Taje chemických rovnováh si ukážeme na sladkém příkladu jednoduchých cukrů. Z látky zvané *hroznový cukr*, neboli *fruktóza*,¹ se vyrábějí sladké bombónky, které mlsáme pro zahnání únavy. Prášek, ze kterého se bombónky lisují, je tvořen krystalky molekul, ve kterých je šest atomů uhlíku, šest atomů kyslíku a dvanáct atomů vodíku uspořádáno vždy stejným způsobem. Když ale tento prášek rozpustíme ve vodě, například tím, že si strčíme bombónek do pusy, začnou se dít podivuhodné věci. Molekula, ve které čtyři uhlíky a jeden kyslík tvořily v krystalu uzavřený řetězec, se otevře a hned nato zase uzavře jedním ze čtyř možných způsobů ukázaných na obrázku 1.1. To se opakuje stále dokola, takže za malou chvíli se vytvoří směs pěti různých molekul, které se nacházejí v chemické rovnováze: stále vznikají a zanikají, ale celkový počet molekul fruktózy v jednotlivých stavech se nemění. Tak se nám rozplývá nejen hroznový cukr v puse, ale i jasná představa o tom, co je to chemická látka. Je rozpuštěný hroznový cukr stejná látka jako práškový? Nebo je rozpouštění hroznového cukru chemická reakce, při které vznikají další čtyři chemické látky? Abychom se vyhnuli těmto napůl filosofickým a napůl puntičkářským úvahám,² budeme pěti různým molekulám hroznového cukru v roztoku říkat *isomerní stavý*.

Dva isomerní stavý se vyskytují poměrně málo (každý tvoří asi jedno procento všech molekul fruktózy). Protože je těchto molekul v roztoku tak málo, pro jednoduchost je v dalším povídání zanedbáme. Zbývající tři isomerní stavý tvoří za pokojové teploty asi 70 %, 23 % a 5 % všech molekul. Nás bude zajímat, proč jsou tyto tři isomerní stavý zastoupeny právě v těchto poměrech. Ukážeme si, jak by

¹Organický chemik by nám řekl, že se musíme vyjádřit přesněji. Hroznovému cukru se říká D-fruktosa, protože existuje také látka, které chemici říkají L-fruktosa. Za malou chvíli uvidíme, že všechno je ještě složitější a že molekuly musíme popisovat ještě přesněji. V našem povídání budeme přesnou řeč chemiků odlišovat od běžné mluvy způsobem, jak budeme psát koncovku. V přesných chemických názvech budeme psát -osa, ve vyjádření lidovém -óza.

²Chemicky opravdu zanikají při rozpouštění krystalického hroznového cukru různé chemické látky, které se liší svými vlastnostmi (například jsou různě sladké), ale ve vodě je obtížné je oddělit.

byly jednotlivé isomerní stavy zastoupeny, kdyby měly stejnou energii. V tom případě by počty molekul v různých isomerních stavech vyplývaly jen a jen z možných počtů uspořádání *čehokoli*, co se může vyskytovat v různých variantách. Takové počty uspořádání popisuje odvětví matematiky, kterému se říká kombinatorika a které je zcela založeno na používání zdravého selského rozumu. Potom se budeme zabývat mnohem složitějším případem, kdy různé isomerní stavy mají různou energii. V tomto případě budeme kromě matematiky muset použít i fyziku, konkrétně její část zvanou termodynamika.

Pro srovnání se v našem povídání trochu podíváme i na další, velmi podobný cukr. Je to *glukóza*, cukr, který je jako zdroj energie rozpuštěn v krvi a který se v lékárnách prodává jako sladidlo pro případ, že nás skolí střevní problémy. Glukóza se ve vodě vyskytuje jen ve dvou různých isomerních stavech v poměru přibližně 63:37 (obrázek 1.2).

1.2 Kombinatorika aneb co mají koně společného s molekulami

Kombinatorika je jedno z nejzákladnějších odvětví matematiky, kde potřebujeme o málo víc, než zdravý selský rozum. Kombinatorika nám řekne, kolik existuje různých možností uspořádání daného počtu molekul, což je první krok k pochopení chemických rovnováh. Protože jsou molekuly malé a špatně se představují, zkusme nejdříve spočítat možnosti uspořádání něčeho většího a snadno představitelného, koní. Koně mají s molekulami jednu společnou vlastnost, jejich počty vyjadřujeme pomocí celých čísel. Pardubičtí odpustí, ale půl koně nebo půl molekuly nedává v praxi mnoho smyslu.

Kombinatorika nám nabízí vzoreček pro výpočet možných rozdělení molekul do různých stavů. Tento vzoreček je ale na první pohled složitý. Kdybychom si jej zde uvedli, nebylo by asi jasné, z čeho vyplývá. Proto zde budeme nejdříve řešit dva jednodušší úkoly, které nám poskytnou jednodušší vzorečky, ze kterých ten složitější nakonec poskládáme.

1.3 Permutace aneb čtyři ze čtyř do čtyřspřeží

Představte si, že máme čtyři koně, kteří se jmenují Alex, Blesk, Cecilka a Démon. Naším prvním úkolem je zjistit, kolik různých čtyřspřeží z nich můžeme postavit. Počítejte se mnou. Když vybírám prvního koně do čtyřspřeží, mám čtyři možnosti. Při volbě druhého koně mám už jen tři možnosti výběru. Existuje proto $4 \cdot 3 = 12$ možností jak vybrat první pár čtyřspřeží. Při volbě třetího mi zbývají již jen dva koně na výběr ($4 \cdot 3 \cdot 2 = 24$ možností), a na poslední místo musím zapřáhnout toho, který mi zbyl ($4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 24$ možností). Celkový počet možností sestavit čtyřspřeží ze čtyř koní je tedy dán součinem

$$4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 24. \quad (1.1)$$

V tomto součnu násobíme všechna celá čísla od jedné do čtyř. Takovému součnu se v matematice říká *faktoriál* a zkráceně se zapisuje jako nejvyšší číslo s vykřičníkem.

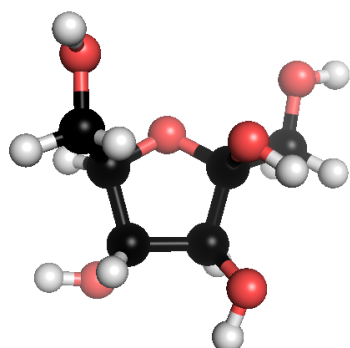
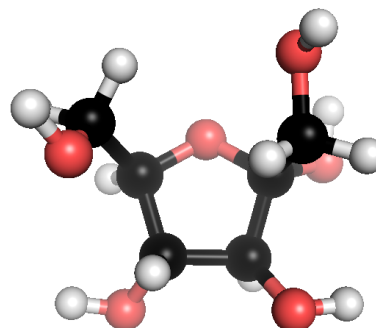
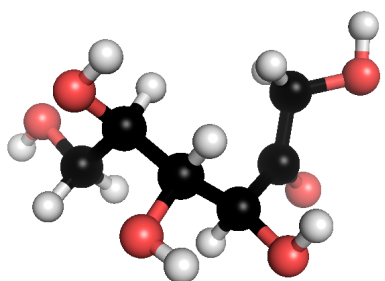
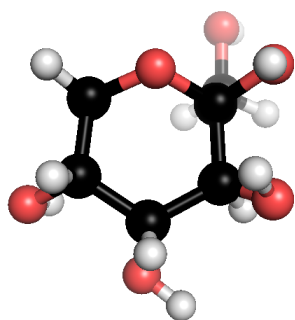
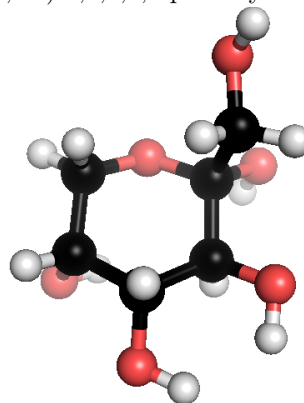
$$4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 4! = 24. \quad (1.2)$$

Počet možností vytvořit čtyřspřeží ze čtyř koní se v kombinatorice nazývá počet *permutací* čtyř prvků a značí se $P(4)$. Jak jsme zjistili, počet permutací se rovná faktoriálu počtu prvků

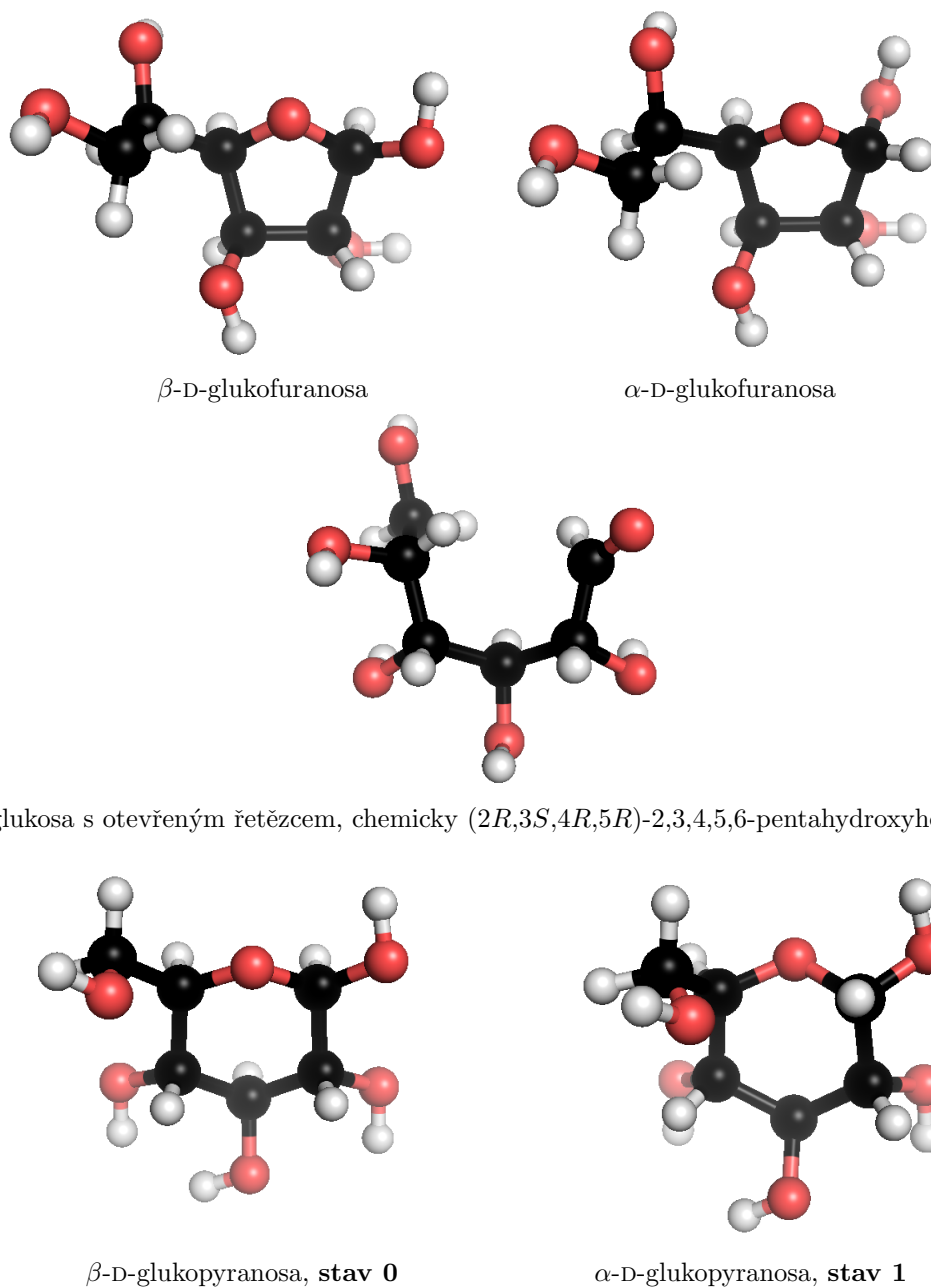
$$P(N) = N!, \quad (1.3)$$

kde N je počet prvků.

Příkladem otázky, jejíž odpovědí je permutace, může být následující problém. Izolovali jste peptid a provedli aminokyselinovou analýzu. Výsledek ukázal, že peptid obsahuje 1 leucin, 1 arginin, 1 glycin, 1 alanin, 1 histidin a 1 valin. Víte tedy, že jde o hexapeptid, peptid vzniklý spojením šesti aminokyselin. Aminokyselinová analýza vám ale neřekne, v jakém pořadí jsou spojeny. Kolika různým chemickým

 β -D-fruktofuranosa, stav 1 α -D-fruktofuranosa, stav 2fruktosa s otevřeným řetězcem, chemicky (3*S*,4*R*,5*R*)-1,3,4,5,6-pentahydroxyhexan-2-one β -D-fruktopyranosa, stav 0 α -D-fruktopyranosa

Obrázek 1.1: Pět různých stavů hroznového cukru (D-fruktózy). Krystalky hroznového cukru jsou tvořeny β -D-fruktofuranosou (vlevo nahoře), která se ale ihned po rozpuštění začne otvírat a znovu uzavírat čtyřmi různými způsoby. Vznikne směs pěti zobrazených molekul, které se liší způsobem uzavření (nebo neuzavření) řetězců. Molekuly označené jako furanosa (nahore) vytvářejí uzavřené řetězce skládající se ze čtyř uhlíků a jednoho kyslíku. Molekuly označené jako furanosa (dole) vytvářejí uzavřené řetězce obsahující pět uhlíků a jeden kyslík. V obou případech je možné uzavřít řetězec dvěma způsoby, tak aby skupina CH_2OH s uhlíkem číslo jedna, která je v našem zobrazení v pravé horní části molekuly, mířila k nám (tento způsob se označuje α), nebo od nás (tento způsob se označuje β). Po dostatečně dlouhé době se vytvoří rovnováha, ve které je asi 70 % β -D-fruktopyranosy (vlevo dole), 23 % β -D-fruktofuranosy, 5 % α -D-fruktofuranosy (vpravo nahoře) a nepatrné množství otevřené formy (uprostřed) a α -D-fruktopyranosy (vpravo dole).



Obrázek 1.2: Pět různých stavů krevního cukru (D-glukózy). Podobně jako D-fruktóza se může řetězec D-glukózy tvořit pyranosy i furanosy uzavřené způsobem α i β . Uzavření α a β se liší tím, jestli OH skupina s kyslíkem číslo jedna (pocházející z aldehydové skupiny otevřené formy, na našem obrázku v pravé horní části molekuly) míří v našem znázornění směrem od nás nebo k nám. Furanos a otevřené formy je ale v roztoku D-glukózy pouze nepatrné množství, zatímco β -D-glukopyranosa tvoří 63 % molekul a α -D-glukopyranosa tvoří 37 % molekul. Také v krystalech se D-glukóza nachází ve formě pyranos.

látkám, tedy kolika hexapeptidům s různým pořadím nalezených šesti aminokyselin, může výsledek aminokyselinové analýzy odpovídat? První aminokyselinou může být jakákoli z šesti určených, druhou jakákoli z pěti zbývajících a tak dále. Jde tedy o permutaci ze šesti, neboli $6! = 6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 720$. Vidíme, že izolovaná látka může být jeden ze 720 možných peptidů.

1.4 Permutace s opakováním aneb různé barvy do čtyřspřeží

Představte si teď, že máme velké stáje s koňmi čtyř barev: bělouše, hnědáky, ryzáky a vraníky. Naším úkolem je teď zjistit, kolik různých čtyřspřeží dokážeme sestavit z koní určených barev. Pokud například má být v čtyřspřeží tři bělouši a jeden vraník, bude možností méně, než v předchozím úkolu. Je to proto, že tentokrát nám nezáleží na tom, který z běloušů je na jakém místě. Počítáme počet permutací, z nichž se jedna třikrát opakuje. Kolikrát méně bude takových permutací s opakováním? Tolikrát, kolik různých trojic tři bělouši mohou vytvořit, když dbáme na to, který z běloušů je jiný. Toto číslo je permutace tří. Abychom spočítali, počet permutací, z nichž se jedna třikrát opakuje, musíme tedy celkový počet permutací, který jsme spočítali v předchozím úkolu, dělit permutací tří.

$$\frac{4!}{3!} = 4. \quad (1.4)$$

Kdybychom například chtěli v čtyřspřeží dva bělouše a dva ryzáky, spočítáme počet takových možností tak, že celkový počet permutací dvakrát podělíme permutací dvou (poprvé za vraníky a podruhé za ryzáky).

$$\frac{4!}{2! \cdot 2!} = 6. \quad (1.5)$$

Obecně spočítáme počet permutací z počtu N s a opakováními jednoho prvku, b opakováními druhého prvku a tak dále tak, že celkový počet permutací vydělíme součinem permutací všech opakování:

$$P'_{a,b,\dots}(N) = \frac{P(N)}{P(a) \cdot P(b) \cdot \dots} = \frac{N!}{a! \cdot b! \cdot \dots}. \quad (1.6)$$

Jako příklad permutace s opakováním si opět můžeme představit úvahu nad výsledkem aminokyselinové analýzy neznámého peptidu, která tentokrát poskytla výsledek 2 glyciny a 4 alaniny. Podle našeho vzorečku je možných peptidů

$$\frac{6!}{2! \cdot 4!} = 15. \quad (1.7)$$

1.5 Variace aneb čtyři z šesti do čtyřspřeží

Představte si teď, že máme šest koní, kteří se jmenují Alex, Blesk, Cecilka, Démon, Elvíra a Ferda. Naším prvním úkolem je zjistit, kolik různých čtyřspřeží dokážeme z našich koníčků sestavit. Když zapřahám prvního koně do čtyřspřeží, vybírám ze šesti. Při volbě druhého koně mám už jen pět možností. Existuje proto $6 \cdot 5 = 30$ možností jak vybrat první pár čtyřspřeží. Při volbě třetího mi zbývají již jen čtyři koně na výběr ($6 \cdot 5 \cdot 4 = 120$ možností), a při volbě posledního vybírám už jen ze tří. Celkový počet možností sestavit čtyřspřeží ze šesti koní je tedy dán součinem

$$6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 = 360. \quad (1.8)$$

Tento součin si můžeme také zapsat

$$6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 = \frac{6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{2 \cdot 1} = 360. \quad (1.9)$$

K čemu je takový, ne první pohled zbytečně složitý, zápis našeho součinu dobrý? V čitateli i ve jmenovateli se vyskytují faktoriály, na které jsme narazili u permutací. Zkráceně můžeme proto náš součin zapsat

$$6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 = \frac{6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{2 \cdot 1} = \frac{6!}{2!} = 360. \quad (1.10)$$

Ještě užitečnější, než možnost zkrácení zápisu vykřičníky, je skutečnost, že v našem zlomku je před vykřičníkem v čitateli celkový počet koní, které máme k dispozici, a ve jmenovateli rozdíl celkového počtu a počtu koní ve čtyřspřeží ($6 - 4 = 2$). Vidíme, že počet možností můžeme vyjádřit obecným vzorcem

$$V_n(N) = \frac{N!}{(N - n)!}, \quad (1.11)$$

kde N je celkový počet prvků, ze kterých vybíráme a n počet prvků v *uspořádané n -tici*, kterou sestavujeme (v případě našeho čtyřspřeží jde o uspořádanou čtveřici, tedy $n = 4$). Takový vzoreček je zvláště užitečný, když čísla N a n jsou velká a výpočet bez vzorečku by byl zdlouhavý. Počet možností vytvořit čtyřspřeží ze šesti koní se v kombinatorice nazývá počet *variací* (proto jsme také ve vzorečku 1.11 použili písmenko V).

Na tomto místě je užitečné udělat malou odbočku. Co kdybychom chtěli řešit předchozí úkol (kolik čtyřspřeží lze sestavit ze čtyř koní) pomocí vzorečku 1.11? Očividně narazíme na problém, protože ve jmenovateli se nám vyskytne faktoriál nuly: $(4 - 4)! = 0!$. Jak tento problém vyřešíme? Z předchozího úkolu víme, že správný výsledek se rovná faktoriálu z počtu prvků, což je číselník vzorečku 1.11. Jmenovatel se tedy nutně musí rovnat jedničce. To nás nutí zavést trochu podivnou definici, že faktoriál nuly je roven jedné ($0! = 1$). Ač to vypadá podivně, pouze s touto definicí fungují vzorečky v kombinatorice pro všechny případy.

Praktická ukázka variace se může týkat zase peptidu, který tentokrát neanalyzujete, ale syntetizujete. Používáte k tomu automatický přístroj, do kterého musíte vložit lahvičku s prekurzorem každé aminokyseliny. Kolik různých hexapeptidů můžete nasyntetizovat, pokud máte právě jednu lahvičku pro každou z dvaceti aminokyselin? Odpověď je

$$V_6(20) = \frac{20!}{(20 - 6)!} = 20 \cdot 19 \cdot 18 \cdot 17 \cdot 16 \cdot 15 = \frac{20!}{14!} = 27\,907\,200. \quad (1.12)$$

1.6 Variace s opakováním aneb čtyři z šesti barev do čtyřspřeží

Představte si, že máme nikoli šest konkrétních koní, ale velké stáje s koňmi šesti barev: bělouše, grošáka, hnědáka, plaváka, ryzáka a vraníka. Naším úkolem je zjistit, kolik různých čtyřspřeží dokážeme sestavit z koní různých barev. Když zapřahám prvního koně do čtyřspřeží, vybírám ze šesti, stejně jako v prvním případě. Na rozdíl od minulého příkladu máme při volbě druhého koně zase šest možností: koní všech barev mám dost, takže, když jsem jako prvního vybral bělouše, nic mi nebrání, aby druhý byl taky bílý. Totéž platí pro všechny barvy. Existuje proto $6 \cdot 6 = 36$ možností jak vybrat první pár čtyřspřeží. Při volbě třetího mám zase šest barev na výběr ($6 \cdot 6 \cdot 6 = 216$ možností), a při volbě posledního vybírám opět z šesti zbarvení. Celkový počet možností sestavit čtyřspřeží ze šesti koní je tedy dán součinem

$$6 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 6 = 1296. \quad (1.13)$$

Tento součin si můžeme také zapsat

$$6 \cdot 6 \cdot 6 \cdot 6 = 6^4 = 1296. \quad (1.14)$$

Počet možností můžeme vyjádřit obecným vzorečkem

$$V'_n(N) = N^n, \quad (1.15)$$

kde N je celkový počet prvků, ze kterých vybíráme (v našem případě šest barev) a n počet prvků v *uspořádané n -tici*, kterou sestavujeme (v případě našeho čtyřspřeží jde o uspořádanou čtveřici, tedy $n = 4$). Abychom dali najevo, že počítáme variace s opakováním, píšeme u „V“ čárku: $V'_n(N)$.

Variaci s opakováním si můžeme také ukázat na příkladu syntézy hexapeptidů. Kolik jich můžete vyrobit, pokud budete mít tentokrát k dispozici libovolné množství lahvíček prekursoru každé aminokyseliny? Odpověď je 20^6 , což je 64 milionů.

1.7 Kombinace aned čtyři z šesti do výběhu

U variací rozlišujeme pořadí prvků v n -tici (pořadí koní ve čtyřspřeží) V chemii tomu odpovídá řazení monomerních jednotek do řetězců lineárních polymerů, jako v případě peptidů, které jsme použili jako příklady v povídání o permutacích a variacích. U molekul volně se pohybujících například v roztoku nás ale pořadí obvykle nezajímá. Proto při počítání molekul obvykle řešíme trochu jiný úkol, který se nepodobá zapřahání koní do čtyřspřeží, ale spíše vypouštění do výběhu. Představte si, že máte výběh, ve kterém je dost místa pro čtyři koně a chcete do něj vypustit čtyři koníčky z našeho šestihlavého stáda. Kolik máme možností? Ve výběhu budou koníčky vesele pobíhat a nemá proto smysl mluvit o nějakém pořadí. Pokud nám v kombinatorice na pořadí nezáleží, mluvíme o *kombinacích* (na rozdíl od variací, ve kterých na pořadí záleželo).

Jak už jsme si naznačili, počítání kombinací je složitější, než počítání variací. Budeme proto náš úkol řešit postupně. Vyjdeme z toho, co už umíme, počítání variací. Pak se zamyslíme, jestli bude kombinací více nebo méně. V případě čtyřspřeží (počítání variací) jsme rozlišovali, který koník je na kterém místě. Pořadí ABCD (zapsáno pomocí prvních písmen jmen našich koní) pro nás představovalo jiný případ, než BACD nebo ABDC. U kombinací (příklad výběhu) výběhu nám je pořadí jedno, čtveřice koní Alex, Blesk, Cecilka, Démon pro nás představuje jednu možnost, ať už je do výběhu pustíme v jakémkoli pořadí. Vidíme, že počet možností je u výběhu nižší, než u čtyřspřeží. Když zjistíme, kolikrát je méně kombinací než variací, můžeme tímto číslem vydělit počet variací (který už umíme spočítat) a získat tak počet kombinací (což je náš úkol).

Kolikrát je variací víc než kombinací? Tolikrát, kolik různých uspořádaných čtveřic můžeme z Alexe, Bleska, Cecilky a Démona postavit. Ale to je vlastně ta samá otázka, jako když jsme měli za úkol setavit čtyřspřeží ze čtyř koní. Vidíme, že variací je $4!$ -krát (tedy 24-krát) více, než kombinací. Hledaný počet kombinací je tedy

$$C_4(6) = \frac{V_4(6)}{4!} = \frac{6 \cdot 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{(4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1)(2 \cdot 1)} = \frac{6!}{4!2!} = 15. \quad (1.16)$$

Obecně,

$$C_n(N) = \frac{V_n(N)}{n!} = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (1.17)$$

Aby těch vzorečků, definic a symbolů nebylo dost, používají se pro propočet kombinací $C_n(N)$ také označení *kombinační číslo* nebo *binomický koeficient*. Pro obě tato označení se používá trochu podivný zápis, kde do závorky napíšeme nad sebe čísla N a n :

$$C_n(N) \equiv \binom{N}{n}. \quad (1.18)$$

Vzoreček 1.17 shrnuje všechno potřebné, abychom spočítat možné kombinace výskytu molekul v různých stavech, takže bychom jím mohli vlastně skončit.

Můžeme k němu ale připojit pár postřehů, které se objevují v učebnicích matematiky. Všimněme si, že když si ve vzorečku 1.17 vyjádříme počet kombinací pomocí faktoriálů, máme ve jmenovateli takové faktoriály dva. V našem případě čtyř koní z šesti to byly faktoriály $4!$ a $(6 - 4)! = 2!$. Když se na výsledný vzoreček podíváme

$$C_4(6) = \frac{6!}{4!2!}, \quad (1.19)$$

jak vlastně poznáme, že nepopisuje počet kombinací dvou koní ze šesti? Vždyť to by se ve vzorečku objevily stejné faktoriály $2!$ a $(6 - 2)! = 4!$. Odpověď je jednoduchá: nepoznáme! To znamená, že

$$C_n(N) = C_{N-n}(N) = \frac{N!}{n!(N-n)!}, \quad (1.20)$$

neboli

$$\binom{N}{n} = \binom{N}{N-n}. \quad (1.21)$$

1.8 Mikrostav, makrostav aneb statistika molekul

Představme si, že máme nějaký počet molekul fruktózy, která se může vyskytovat ve třech isomerních stavech, které jsme si představili na začátku našeho povídání. Zkusme s pomocí vzorečku 1.17 spočítat počty možných kombinací našich molekul ve třech možných isomerních stavech. Výpočet bude trochu složitější, než pro koníky ve výběhu. Máme totiž tři možné stavy molekuly, což je, jako bychom měli tři různé výběhy a počítali celkový počet možných kombinací výskytu koní ve všech ohradách. Zkusme si uvést příklad pro naši oblíbenou šestici koní. Pokud budou například v první ohradě dva koně, bude počet kombinací koní v první ohradě podle vzorečku 1.17

$$C_2(6) = \frac{6!}{2!(6-2)!} = 15. \quad (1.22)$$

Pokud budou v druhé ohradě tři koně, bude počet kombinací výskytu tří ze zbylých čtyř koní v tomto výběhu rovný

$$C_3(4) = \frac{4!}{3!(4-3)!} = 4. \quad (1.23)$$

Poslední kůň musí být v poslední ohradě, což už je jen jedna možná kombinace. Ale i tu můžeme pro úplnost zapsat

$$C_1(1) = \frac{1!}{1!(1-1)!} = 1. \quad (1.24)$$

Celkový počet všech možných kombinací koní ve všech třech výbězích bude

$$C_2(6) \cdot C_3(4) \cdot C_1(1) = \frac{6!}{2!(6-2)!} \cdot \frac{4!}{3!(4-3)!} \cdot \frac{1!}{1!(1-1)!} = 15 \cdot 4 \cdot 1 = 60. \quad (1.25)$$

Abychom mohli rychle spočítat počty kombinací pro všechna možná rozdělení molekul do stavů (nebo koní do výběhů), vyjádříme si výpočet obecně, pomocí proměnných. Později nás bude zajímat, jak závisí počty molekul na jejich energiích. Proto si nejdříve seřadíme isomerní stavy podle energie. Nebudou nás přitom zajímat skutečné hodnoty energií různých isomerních stavů, ale jen jejich rozdíly. Toto platí v chemii a fyzice skoro vždycky. Skutečná energie je ostatně číslo, které nám ani většina fyzikálních teorií (s výjimkou Einsteinovy obecné teorie relativity) nedovolí spočítat. Proto většinou počítáme pouze rozdíly energií od nějaké domluvené hodnoty, například rozdíly tíhové energie od tíhové energie na povrchu Země. V případě isomerních stavů si jako porovnávací hodnotu zvolíme energii stavu β -D-fruktopyranosa (na obrázku 1.1 vlevo dole), protože energie tohoto stavu je (za našich podmínek) nejnižší. Pro jednoduchost budeme tomuto isomernímu stavu říkat „stav 0“ (což je kratší než β -D-fruktopyranosa). Počet molekul v tomto stavu označíme n_0 a energii tohoto stavu ε_0 . O něco vyšší energii má stav β -D-fruktofuranosa, budeme mu říkat „stav 1“. Počet molekul v tomto stavu označíme n_1 a budeme říkat, že tento stav má energii ε_1 . Konečně isomerní stav α -D-fruktofuranosa bude pro nás „stav 2“, s počtem molekul n_2 a energií ε_2 . Celkový počet molekul označíme N . Protože molekula musí být v nějakém stavu,³ celkový počet molekul N musí být roven $n_0 + n_1 + n_2$.

Celkový počet všech možných kombinací pro dané počty n_0, n_1, n_2 je

$$\begin{aligned} \Omega &= C_{n_0}(N) \cdot C_{n_1}(N - n_0) \cdot C_{n_2}(N - n_0 - n_1) \\ &= \frac{N!}{n_0!(N - n_0)!} \cdot \frac{(N - n_0)!}{n_1!(N - n_0 - n_1)!} \cdot \frac{(N - n_0 - n_1)!}{n_2!(N - n_0 - n_1 - n_2)!} = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!}. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Tak jsme získali další užitečný vzoreček, pomocí kterého snadno spočítáme počty kombinací pro všechna možná n_0, n_1, n_2 . Výsledek takového výpočtu pro tři molekuly je uveden v tabulce 1.1. Každý řádek představuje jiný *makroskopický stav* (zkráceně *makrostav*) trojice molekul. Stejný makrostav mohou ale představovat různé kombinace isomerních stavů. Tyto kombinace se v chemii a fyzice nazývají *mikroskopické stavy* (zkráceně *mikrostavy*) a jejich počet, označený jako Ω , je právě to, co počítáme. Označení makrostav znamená, že k popisu takových stavů postačí měření nějaké *makroskopické veličiny*, což je veličina, která závisí jen na číslech n_0, n_1, n_2 a kterou dokážeme měřit pro velká množství molekul, aniž bychom museli jednotlivé molekuly rozlišit. Příkladem takové veličiny je v chemii koncentrace. Naopak k rozlišení různých mikrostavů bychom potřebovali pozorovat a rozlišovat jednotlivé molekuly.⁴

Proč nás počet mikrostavů tolik zajímá? Pokud by byly všechny tři isomerní stavy molekuly stejně energeticky výhodné, číslo Ω by nám přímo řeklo, s jakou pravděpodobností se bude naše skupina molekul (v tomto případě šestice) nacházet v příslušném makrostavu. Je to jako s kartami. Pokud bude v balíčku jedna červená karta a 99 černých, je pravděpodobnost, že vytáhneme červenou kartu jedna ku 99, tedy 0,01. Číslo Ω nám tedy umožní předpovědět, s jakou pravděpodobností najdeme šestici molekul v určitém makrostavu.

Zkusme se teď podívat, jak závisí rozložení hodnot Ω na celkovém počtu molekul N . Tabulka 1.1 nám ukazuje, že pro $N = 3$ je nejvíce kombinací ($\Omega = 6$) pro stejný počet molekul ve všech isomerních stavech $n_0 = n_1 = n_2 = 1$. Toto číslo je dvakrát větší, než $\Omega = 3$ pro rozdělení molekuly mezi isomerní stavy v poměru 2:1:0 ($n_0 = 2, n_1 = 1, n_2 = 0$). Spočítejme teď Ω pro stejná rozdělení šesti molekul mezi tři isomerní stavy fruktózy (tabulka 1.2). Pro $n_0 = n_1 = n_2 = 2$ je $\Omega = 90$. Pro poměr 2:1:0 ($n_0 = 4, n_1 = 2, n_2 = 0$) je $\Omega = 15$, tedy šestkrát menší. Zopakujme výpočet pro devět molekul. Pro $n_0 = n_1 = n_2 = 3$ je $\Omega = 1680$. Pro poměr 2:1:0 ($n_0 = 6, n_1 = 3, n_2 = 0$) je $\Omega = 84$, tedy dvacetkrát menší. A naposledy pro 12 molekul. Pro $n_0 = n_1 = n_2 = 4$ je $\Omega = 34650$. Pro poměr 2:1:0 ($n_0 = 8, n_1 = 4, n_2 = 0$) je $\Omega = 495$, tedy sedmdesátkrát menší. Vidíme, že s rostoucím celkovým

³Připomeňme si, že pro jednoduchost budeme brát do úvahy jen isomerní stavy, kterých je v roztoku více než jedno procento. Ve skutečnosti bychom měli do čísla N započítat i asi jedno procento molekul v isomerním stavu α -D-fruktopyranosa a podobný počet molekul s otevřených řetězcem.

⁴Nenechme se zmást tím, že slovíčko *stav* používáme pro tři různé pojmy: mikrostav souboru molekul, makrostav souboru molekul a isomerní stav jedné molekuly.

Tabulka 1.1: Počet mikrostavů tří molekul fruktózy pro různé počty molekul ve třech isomerních stavech.

n_0	n_1	n_2	Ω
3	0	0	1
2	1	0	3
2	0	1	3
1	2	0	3
1	1	1	6
1	0	2	3
0	3	0	1
0	2	1	3
0	1	2	3
0	0	3	1

počtem molekul pravděpodobnost nejpravděpodobnějšího makrostavu prudce vzrůstá. Zatímco pro tři molekuly byl nejpravděpodobnější makrostav jen dvakrát pravděpodobnější než makrostav s n_0, n_1, n_2 v poměru 2:1:0, pro 12 molekul je nejpravděpodobnější makrostav už sedmdesátkrát pravděpodobnější než makrostav s poměrem 2:1:0. A to je 12 ještě docela malé číslo. Chemika obvykle zajímají mnohem větší počty molekul, miliardy miliard. Pro tak velké počty molekul bude pravděpodobnost, že se molekuly nalézají v nejpravděpodobnějším makrostavu tolikrát větší, že se jinými makrostavy (makrostavy s výrazně odlišným poměrem n_0, n_1, n_2) nemusíme vůbec zabývat.

Zkusme si teď shrnout, co jsme se o stavech molekuly dozvěděli:

1. Pokud mají všechny stavy molekuly stejnou energii, je každá kombinace molekul v různých isomerních stavech (každý mikrostav) stejně pravděpodobná.
2. Z toho přímo vyplývá, že pravděpodobnost nalézt skupinu molekul v určitém makrostavu je přímo úměrná počtu různých mikrostavů, které tomuto makrostavu odpovídají.
3. Tabulka 1.1 napovídá, že nejpravděpodobnější makrostav je ten, ve kterém jsou stejné počty molekul v různých isomerních stavech.

Zdá se tedy, že už známe odpověď na otázku, v jakých makrostavech molekuly nejspíše najdeme. Má to ale jeden háček. Zatím jsme předpokládali, že všechny isomerní stavy molekuly mají stejnou energii. To ale pro většinu molekul včetně fruktózy není pravda! K našim statistickým úvahám budeme proto muset přidat ještě úvahy o energii.

Tabulka 1.2: Počet mikrostavů N molekul fruktózy pro různé poměry počtů molekul ve třech isomerních stavech

N	poměr	n_0	n_1	n_2	Ω
3	3:0:0	3	0	0	1
3	2:1:0	2	1	0	3
3	1:1:1	1	1	1	6
6	3:0:0	6	0	0	1
6	2:1:0	4	2	0	15
6	1:1:1	2	2	2	90
9	3:0:0	9	0	0	1
9	2:1:0	6	3	0	84
9	1:1:1	3	3	3	1680
12	3:0:0	12	0	0	1
12	2:1:0	8	4	0	495
12	1:1:1	4	4	4	34650

Kapitola 2

Energie

Eleganz sei die Sache der Schuster und Schneider.
Ludwig Boltzmann

Matematika: Mocniny, logaritmy, limity, číslo e , exponenciální funkce, přibližné hodnoty exponenciální funkce s malým exponentem a logaritmu faktoriálu (Stirlingův vztah), variační počet, Lagrangeovy multiplikátory, střední hodnota.

2.1 Energie a počty mikrostavů

V této kapitole vezmeme do úvahy, že naše molekuly mají také *energií*. Započítání energie do našich statistických úvah není vůbec jednoduché. Navíc molekuly fruktózy v různých isomerních stavech jsou samy o sobě složité. Ve svém základním stavu se skládají z 24 atomových jader a 96 elektronů, které se vzájemně přitahují a odpuzují. Čtyřicet atomů se může vyskytovat v různých vzájemných polohách. Jedna poloha je pro každý isomerní stav nejvýhodnější. O této poloze se říká, že má nejnižší energii. Naši molekulu ale můžeme také všelijak natahovat, ohýbat a kroutit. Natahování, ohýbání a kroucení znamená, že na molekulu působíme silou. Když působíme silou, tak konáme práci. Když natáhneme molekulu silou F o rozdíl vzdáleností Δs , znamená to, že jsme vykonali práci $W = F \cdot \Delta s$. Tímto jsme zvýšili energii o hodnotu, která odpovídá vykonané práci W . Víme, že energie je schopnost konat práci. Proto zvýšení energie popisuje to, že natažená molekula při smrštění na původní, nejvýhodnější délku, zase vykoná práci pro nás. Určitá práce je také potřebná k tomu, abychom otevřeli řetězec β -D-fruktopyranosy a spojili je do řetězce β -D-fruktofuranosy. Proto β -D-fruktofuranosa má vyšší energii než β -D-fruktopyranosy. Abychom si pro začátek počítání trochu zjednodušili, budeme se zatím zabývat pouze rozdíly energií jednotlivých isomerních stavů a energii spojenou s pohyby, deformacemi a jinými změnami molekuly budeme zatím ignorovat.

Naším úkolem je spočítat kolik molekul fruktózy najdeme v každém z jejích isomerních stavů. Budeme opět hledat nejpravděpodobnější rozdělení molekul do jednotlivých stavů, tedy nejvyšší hodnotu čísla Ω , tedy *makrostav* s nejvyšším počtem *mikrostavů*. Jak dáme do souvislosti pravděpodobnosti nalezení molekul v určitém stavu s energií molekul? Základní problém srovnání energií s pravděpodobností ukáže následující příklad. Předpokládejme, že máme dvě molekuly s různou energií. Pravděpodobnost, že první molekulu nalezneme v určitém stavu, bude 0,5. Pravděpodobnost, že druhou molekulu nalezneme v tomtéž stavu, bude také 0,5. Jaká bude pravděpodobnost, že obě molekuly budou zároveň ve zmíněném stavu? Pokud stav první molekuly nezávisí na stavu druhé molekuly (molekuly se vzájemně neovlivňují), bude taková pravděpodobnost $0,5 \cdot 0,5 = 0,25$ (polovina z poloviny, tedy čtvrtina). Jaká bude průměrná energie takových molekul? Energie molekul prostě sečteme a výsledek vydělíme dvěma.

Vidíme, že zatímco pravděpodobnosti násobíme, energie sčítáme. Tento rozdíl se proto musí projevit v tom, jak budeme porovnávat energie s pravděpodobnostmi, nebo s počty mikrostavů Ω , které pravděpodobnosti určují.

Dalším problémem počítání molekul v různých stavech se ukáže výpočet Ω podle rovnice 1.26:

$$\Omega = \frac{N!}{n_0!(N-n_0)!} \cdot \frac{(N-n_0)!}{n_1!(N-n_0-n_1)!} \cdot \frac{(N-n_0-n_1)!}{n_2!(N-n_0-n_1-n_2)!} = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!}. \quad (2.1)$$

To nás možná překvapí. Vždyť už jsme Ω podle tohoto vzorečku počítali dříve. Zatím jsme se ale zabývali poměrně malými počty molekul. Když budeme chtít popsat větší soubory molekul, počítání faktoriálů ve vzorečku 2.1 brzy přeroste možnosti našich kalkulaček. Proto se dříve, než se dostaneme k zahrnutí energie, musíme naučit počítat šikovně s astronomicky velkými čísly.

2.2 Logaritmy a počítání s velkými čísly

Začneme naši školu počítání s velkými čísly příkladem ne příliš složitým, násobením čísel 128 a 1024:

$$128 \cdot 1024 = 131072. \quad (2.2)$$

S trochou úsilí takový výpočet zvládneme během chvilky na papíře. Pokud ale známe mocniny dvojky, můžeme si výpočet velmi usnadnit, pokud si příklad zapíšeme v trochu jiném tvaru:

$$2^7 \cdot 2^{10} = 2^{7+10} = 2^{17}. \quad (2.3)$$

Výhoda použití mocnin je vidět na první pohled. Místo abychom pracně násobili velká čísla, jednoduše sečteme malá čísla, mocniny. Při počítání molekul jdeme ještě o krůček dále. Domluvíme se, že *všechna čísla* se kterými počítáme, budou mocniny dvojky a náš příklad zapíšeme jednoduše

$$7 + 10 = 17. \quad (2.4)$$

Vypadá to sice trochu divně, ale součin $128 \cdot 1024 = 131072$ je vlastně *říká totéž* jako součet $7 + 10 = 17$. Samozřejmě sedmnáct není totéž, co 131072, ale my víme, že v druhém případě nemluvíme přímo o číslech, ale o jejich mocninách. Je to stejné, jako když řekneme „přestoupili jsme z osmičky na čtyřicítku“. Také nemluvíme o počtech osmi či čtyřiceti kusů, ale zjednodušeně říkáme, že jsme přestoupili z šaliny¹ jezdící po lince číslo osm na autobus jezdící po lince číslo čtyřicet. Ostatní nám budou rozumět proto, že mezi námi platí nepsaná dohoda, že dopravní linky se ve městě označují čísly.

U takto jednoduchého příkladu bychom si mohli říci, že když použijeme kalkulačku, tak nám to vlastně může být jedno. U počítání molekul ale narážíme na čísla tak velká, že už je ani kalkulačka nespočítá. Použití mocnin není proto matematická hříčka, ale naprostá nezbytnost.

Proč ale právě mocnina dvojky? Nemohli bychom se domluvit, že budeme vždycky používat čtyřku? Zkusme to. Náš příklad můžeme zapsat jako

$$2 \cdot 4^3 \cdot 4^5 = 2 \cdot 4^{3+5} = 2 \cdot 4^8. \quad (2.5)$$

Skoro v pořádku, ale co ta dvojka? Tady nám pomůže si uvědomit, že

$$2 = \sqrt{4} \quad (2.6)$$

neboli

$$2^2 = 4. \quad (2.7)$$

¹Šalina je dopravní prostředek, který se ve městech mimo Brno nazývá tramvaj, lokajka, elektricka a podobně.

Pokud chceme, aby se levé strany těchto rovnic rovnaly, musíme ve druhé rovnici podělit všechny mocniny dvojkou

$$2^2 = 4^1 \longrightarrow 2^{\frac{2}{2}} = 4^{\frac{1}{2}}, \quad (2.8)$$

takže vidíme, že

$$2 = \sqrt{4} = 4^{\frac{1}{2}}. \quad (2.9)$$

Náš příklad tedy můžeme zapsat

$$2 \cdot 4^3 \cdot 4^5 = 4^{\frac{1}{2}} \cdot 4^3 \cdot 4^5 = 4^{0,5+3+5} = 4^{8,5}. \quad (2.10)$$

Vidíme, že s pomocí odmocnin můžeme vyjádřit jako mocninu čtyřky i číslo, které celočíselnou mocninou čtyř ve skutečnosti není.

Většina z nás má na rukách deset prstů a proto lidstvo používá desítkovou soustavu.² Zkusme proto, jestli náš příklad umíme vyjádřit i pomocí mocnin desítky. Asi víte, že fyzici místo 128 rádi píší $1,28 \cdot 10^2$. Když si trochu pohrajeme s odmocninami na kalkulačce, tak například zjistíme, že

$$\sqrt[10]{10} \cdot 10^2 = 10^{\frac{1}{10}} \cdot 10^2 \doteq 125,8925412, \quad (2.11)$$

což není o moc méně, než 128.

Pokud budeme chtít být přesnější, můžeme třeba počítat

$$\sqrt[1000]{10^{107}} \cdot 10^2 = 10^{2,107} \doteq 127,9381304, \quad (2.12)$$

nebo

$$\sqrt[10000]{10^{1072}} \cdot 10^2 = 10^{2,1072} \doteq 127,9970617. \quad (2.13)$$

Špatná zpráva je, že se nám nedaří vyjádřit 128 úplně přesně. To je mrzuté. Až dosud jsme v našem povídání počítali s přesnými čísly, teď musíme zaokrouhlovat. Dobrá zpráva je, že přesnost můžeme zvyšovat přidáváním desetinných čísel tak dlouho, jak potřebujeme. To nás přivedlo k důležitému zjištění: Pomocí mocnin si můžeme vyjádřit jakékoli číslo. Výhodou je, že místo násobení velkých čísel můžeme sčítat malá čísla (mocniny). Daň, kterou za to platíme, je, že velká čísla většinou takto nenahradíme úplně přesně.

Použití mocnin nám umožnilo nahradit obrovské počty mikrostavů čísly rozumně velikými. Použití mocnin ale také znamená, že místo násobení sčítáme. Mocniny tak řeší i ten první, a zásadnější, problém srovnávání energií a počtů mikrostavů: když násobíme počty mikrostavů (definujících pravděpodobnosti výskytu), sčítáme čísla v mocninách, tak jako sčítáme energie kouzelných molekul. Později si ukážeme, že energie se opravdu vyskytují v mocninách vztahů pro počty mikrostavů.

Na závěr trochu nudného názvosloví. Mocninám říkají matematici také *exponenty* nebo *logaritmy*. Slovo logaritmus se používá právě tehdy, když chceme všechna čísla zapsat jako mocniny jednoho dohodnutého čísla (my jsme si to vyzkoušeli pro dvojkou, čtyřku a desítku). Tomuto dohodnutému číslu se pak říká *základ logaritmu*. To nás vede k zvědavé otázce: který základ je nejlepší? Dvojkou? Desítkou? Desítkou se používá často, protože jsme zvyklí na desítkovou soustavu. Pokud si kalkulačka říká *scientific calculator*, tak umí pomocí tlačítka $\boxed{\log}$ přímo spočítat, na jakou mocninu musíme umocnit desítku, abychom získali číslo, které nás zajímá. Existuje ale základ, který je šikovnější, než desítkou. Kupodivu tento základ není žádné celé číslo, dokonce ani žádné racionální číslo. Nejlepším základem je trochu záhadné číslo, kterému matematici většinou říkají „e“.

²Desítková soustava vlastně moc praktická není, ale už jsme si na ni zvykli, takže nám to ani nepřijde.

2.3 Číslo e aneb banka snů

Podívejme se teď na příklad, který na první pohled s počítáním molekul vůbec nesouvisí. Představme si, že jsme našli banku snů, která nám nabídne stoprocentní roční úrok z vkladu. Když si uložíme tisíc korun, za rok nám banka připíše sto procent z tisíce, tedy další tisíc korun. Na účtu už budeme mít 2000 Kč! A co kdyby nám banka vyplatila úrok nadvakrát? 50 % z vkladu po půl roce, a dalších 50 % z vkladu za další půlrok? Kolik budeme mít za rok na účtu? Z tisícovky dostaneme za půl roku 50 %, tedy na účtu bude 1500 Kč. Na konci roku se bude vyplácet dalších 50 %, ale teď z 1500 Kč, tedy 750 Kč. Budeme mít tedy po roce na účtu 2250 Kč. Vidíme, že rozdělení výplaty se nám vyplatilo. Zkusme si to zapsat matematicky. Pokud vyplácíme úrok jednou, výpočet vypadá takto

$$1000 \cdot (1 + 1) = 1000 \cdot 2 = 2000. \quad (2.14)$$

Pokud vyplácíme úrok dvakrát do roka, počítáme

$$1000 \cdot (1 + 0,5) \cdot (1 + 0,5) = 1000 \cdot (1 + 0,5)^2 = 1000 \cdot 2,25 = 2250. \quad (2.15)$$

A kdyby nám banka platila dvanáctinu ročního úroku každý měsíc?

$$1000 \cdot \left(1 + \frac{1}{12}\right)^{12} \doteq 1000 \cdot 2,613 = 2613. \quad (2.16)$$

Vyplatilo by se nám to ještě víc. A kdyby byla výplata každý den?

$$1000 \cdot \left(1 + \frac{1}{365}\right)^{365} \doteq 1000 \cdot 2,715 = 2715. \quad (2.17)$$

A co takhle každou hodinu?

$$1000 \cdot \left(1 + \frac{1}{365 \cdot 24}\right)^{365 \cdot 24} \doteq 1000 \cdot 2,718 = 2718. \quad (2.18)$$

Vidíme, že i když jsme období výplaty zkrátali 24-krát, už jsme si tolik nepolepšili.

Napišme si teď náš výpočet obecně, pro jakýkoli počet výplat. Pokud si celkovou dobu (v našem případě jeden rok) označíme t a období, za které počítáme úrok Δt , tak počet výplat bude $t/\Delta t$. Výpočet můžeme pak zapsat

$$1000 \cdot \left(1 + \frac{1}{\frac{t}{\Delta t}}\right)^{\frac{t}{\Delta t}} = 1000 \cdot \left(1 + \frac{\Delta t}{t}\right)^{\frac{t}{\Delta t}}. \quad (2.19)$$

Jacob Bernoulli si roku 1683 položil otázku, jaký je maximální možný zisk, když se doba výplaty Δt blíží nule a počet výplat $t/\Delta t$ blíží nekonečnu. Podivná otázka, že? Na jednu stranu se zdá, že je neřešitelná: není přece možné číslo v závorce násobit do nekonečna. Na druhou stranu malý rozdíl mezi hodinovou a denní výplatou napovídá, že číslo, kterým bude vklad násoben, nebude růst donekonečna. Pokud ale neporoste donekonečna, bude se blížit k nějakému konkrétnímu reálnému číslu. A tomu číslu říkají matematici e.

Matematicky se naše definice čísla e zapíše

$$e = \lim_{\frac{\Delta t}{t} \rightarrow 0} \left(1 + \frac{\Delta t}{t}\right)^{\frac{t}{\Delta t}}, \quad (2.20)$$

kde značka \lim znamená *limita*, tedy číslo, ke kterému se výraz za značkou \lim blíží, když se s proměnnou ve výrazu děje to, co je napsáno pod značkou. Číslo e není racionální číslo, proto jeho

přesnou hodnotu může popsat jen oklikou (například tak, jak jsme to udělali v předchozí rovnici). Zaokrouhleně na padesát desetinných míst je

$$e \doteq 2,71828182845904523536028747135266249775724709369995. \quad (2.21)$$

2.4 Malé číslo v exponentu

Při počítání molekul nás bude zajímat, co se děje s logaritmem neboli s exponentem, na který číslo e umocníme. Tento exponent si pro jednoduchost označíme písmenkem x . Občas budeme zkoumat, jak se toto číslo změní, když hodnotu x o maličko zvýšíme. Návod, jak změnu e^x spočítat vypadá jednoduše. Vezmeme hodnotu naší exponenciální funkce e^x pro hodnotu exponentu x a pro hodnotu exponentu větší o nepatrný kousek Δx a spočítáme jejich rozdíl, který si označíme Δe^x

$$\Delta e^x = e^{x+\Delta x} - e^x = e^x \cdot e^{\Delta x} - e^x = e^x \cdot (e^{\Delta x} - 1) \quad (2.22)$$

K výpočtu $e^{\Delta x} - 1$ využijeme definice čísla e (rovnice 2.20)

$$e^{\Delta x} - 1 = \left(\lim_{\frac{\Delta t}{t} \rightarrow 0} \left(1 + \frac{\Delta t}{t} \right)^{\frac{t}{\Delta t}} \right)^{\Delta x} - 1 = \lim_{\frac{\Delta t}{t} \rightarrow 0} \left(\left(\left(1 + \frac{\Delta t}{t} \right)^{\frac{t}{\Delta t}} \right)^{\Delta x} - 1 \right). \quad (2.23)$$

Protože ani exponent Δx ani -1 na pravé straně nezávisí na $\Delta t/t$, můžeme limitu počítat pro celou pravou stranu

$$e^{\Delta x} - 1 = \left(\lim_{\frac{\Delta t}{t} \rightarrow 0} \left(1 + \frac{\Delta t}{t} \right)^{\frac{t}{\Delta t}} \right)^{\Delta x} - 1 = \lim_{\frac{\Delta t}{t} \rightarrow 0} \left(\left(\left(1 + \frac{\Delta t}{t} \right)^{\frac{t}{\Delta t}} \right)^{\Delta x} - 1 \right). \quad (2.24)$$

Zde se nám ovšem vyskytují dvě maličká čísla, $\Delta t/t$ a Δx . Výpočet se zjednoduší, když si Δx vyjádříme jako $\Delta t/t$ vynásobené nějakým přirozeným číslem c

$$\Delta x = c \cdot \frac{\Delta t}{t}. \quad (2.25)$$

Podmínkou bude, aby hodnota c nebyla příliš vysoká, aby Δx bylo dostatečně malé číslo. Pak můžeme dosadit do rovnice 2.24

$$\begin{aligned} e^{\Delta x} - 1 &= \lim_{\frac{\Delta t}{t} \rightarrow 0} \left(\left(\left(1 + \frac{\Delta t}{t} \right)^{\frac{t}{\Delta t}} \right)^{c \cdot \frac{\Delta t}{t}} - 1 \right) = \lim_{\frac{\Delta t}{t} \rightarrow 0} \left(\left(1 + \frac{\Delta t}{t} \right)^{\frac{t}{\Delta t} \cdot c \cdot \frac{\Delta t}{t}} - 1 \right) \\ &= \lim_{\frac{\Delta t}{t} \rightarrow 0} \left(\left(1 + \frac{\Delta t}{t} \right)^c - 1 \right). \end{aligned} \quad (2.26)$$

Pokud bude c celé kladné číslo, tak nám tento vztah říká, že výraz v závorce musíme vynásobit c -krát

$$\left(1 + \frac{\Delta t}{t} \right)^c = \left(1 + \frac{\Delta t}{t} \right) \cdots c\text{-krát} \cdots \left(1 + \frac{\Delta t}{t} \right), \quad (2.27)$$

takže

$$e^{\Delta x} - 1 = \lim_{\frac{\Delta t}{t} \rightarrow 0} \left(\left(1 + \frac{\Delta t}{t} \right) \cdots c\text{-krát} \cdots \left(1 + \frac{\Delta t}{t} \right) - 1 \right). \quad (2.28)$$

Zkusíme si výraz v limitě v rovnici 2.26 počítat pro různé hodnoty c . Pro $c = 1$

$$\left(1 + \frac{\Delta t}{t}\right) - 1 = 1 + \frac{\Delta t}{t} - 1 = \frac{\Delta t}{t}. \quad (2.29)$$

Pro $c = 2$

$$\left(1 + \frac{\Delta t}{t}\right) \left(1 + \frac{\Delta t}{t}\right) - 1 = 1 + 2\frac{\Delta t}{t} + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 - 1 = 2\frac{\Delta t}{t} + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2. \quad (2.30)$$

Pro $c = 3$

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{\Delta t}{t}\right) \left(1 + \frac{\Delta t}{t}\right) \left(1 + \frac{\Delta t}{t}\right) - 1 &= \left(1 + 2\frac{\Delta t}{t} + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2\right) \left(1 + \frac{\Delta t}{t}\right) - 1 \\ &= 1 + 3\frac{\Delta t}{t} + 3\left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^3 - 1 = 3\frac{\Delta t}{t} + 3\left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^3 - 1. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Pro $c = 4$

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{\Delta t}{t}\right) \left(1 + \frac{\Delta t}{t}\right) \left(1 + \frac{\Delta t}{t}\right) \left(1 + \frac{\Delta t}{t}\right) - 1 &= \left(1 + 3\frac{\Delta t}{t} + 3\left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^3\right) \left(1 + \frac{\Delta t}{t}\right) \\ &= 1 + 4\frac{\Delta t}{t} + 6\left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + 4\left(\frac{\Delta t}{t}\right)^3 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^4 - 1 = 4\frac{\Delta t}{t} + 6\left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + 4\left(\frac{\Delta t}{t}\right)^3 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^4 \end{aligned} \quad (2.32)$$

Teď už začínáme tušit, jak bude výraz v limitě zhruba vypadat pro jakékoli c :

$$\left(1 + \frac{\Delta t}{t}\right) \cdots c\text{-krát} \cdots \left(1 + \frac{\Delta t}{t}\right) - 1 = c\frac{\Delta t}{t} + \text{výrazy s vyššími mocninami zlomku } \frac{\Delta t}{t}. \quad (2.33)$$

Pokud je ale zlomek $\Delta t/t$ opravdu malé číslo, jak limita žádá, tak budou jeho vyšší mocniny ještě mnohem menší. Pokud by bylo $\Delta t/t$ jedna tisícina, tak bude druhá mocnina tohoto čísla jedna milióntina atd. Protože v rovnici 2.33 máme konečný výsledek, který už dále ničím nenásobíme, vyšší mocniny se už nemůžou nijak poskládat do větších čísel a můžeme je tedy vedle hodnoty $c\Delta t/t$ bezpečně zanedbat. Za hodnotu c můžeme v pravé straně rovnice 2.33 zpátky dosadit z rovnice 2.25 $c = \Delta x \cdot t/\Delta t$ a dostaneme

$$e^{\Delta x} - 1 = \lim_{\frac{\Delta t}{t} \rightarrow 0} \left(\left(1 + \frac{\Delta t}{t}\right) \cdots c\text{-krát} \cdots \left(1 + \frac{\Delta t}{t}\right) - 1 \right) \approx \Delta x \cdot \frac{t}{\Delta t} \cdot \frac{\Delta t}{t} = \Delta x. \quad (2.34)$$

Když převedeme -1 z levé strany na pravou, získáme důležitý vztah

$$e^{\Delta x} \approx 1 + \Delta x. \quad (2.35)$$

Když se vrátíme k rovnici 2.22, vidíme, že hodnota exponenciální funkce se při nepatrném zvýšení exponentu změní o

$$\Delta e^x \approx \Delta x \cdot e^x. \quad (2.36)$$

2.5 Logaritmus Ω aneb zkrocení faktoriálů

Ukázali jsme si, jak nám logaritmy ulehčí počítání s velkými čísly: domluvíme se na určitém číslu (základu), ostatní čísla si vyjádříme jako mocniny tohoto čísla a místo násobení velkých čísel sčítáme mocniny základu. Později si ukážeme, že nejjednodušším základem je číslo e . Protože se s takovými logaritmy počítá velmi často, používá se pro ně zvláštní zkratka \ln (z latinského *logarithmus naturalis*, což znamená *přirozený logaritmus*). Zkusme tedy naše znalosti použít na vztah pro určení počtu makrostavů rozpuštěného hroznového cukru. Tímto vztahem je vzoreček 2.1:

$$\Omega = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!}. \quad (2.37)$$

Převedením na logaritmy (mocniny) základu e se vzoreček změní na

$$\ln(\Omega) = \ln(N!) - \ln(n_0!) - \ln(n_1!) - \ln(n_2!). \quad (2.38)$$

V tomto vztahu máme samé logaritmy faktoriálů. Protože faktoriál nějakého čísla n je součinem čísel od jedné po n

$$n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6 \cdots (n-2) \cdot (n-1) \cdot n, \quad (2.39)$$

bude logaritmus faktoriálu čísla n součtem logaritmů čísel od jedné po n

$$\ln(n!) = \ln(1) + \ln(2) + \ln(3) + \ln(4) + \ln(5) + \ln(6) + \cdots + \ln(n-2) + \ln(n-1) + \ln(n). \quad (2.40)$$

Na první pohled jsme si moc nepomohli. Místo mnoha násobení nás čeká dlouhé sčítání. Za chvíli ale uvidíme, že součet mnoha logaritmů můžeme téměř zázračně zjednodušit.

K řešení nás dovede otázka, čemu se rovná rozdíl dvou sousedních logaritmů v našem dlouhém součtu. Obecně si to můžeme zapsat

$$\ln(x+1) - \ln(x) = \ln\left(\frac{x+1}{x}\right) = \ln\left(1 + \frac{1}{x}\right), \quad (2.41)$$

kde x je nějaké celé číslo mezi 1 a n . Pokud budeme rozdíl počítat pro velké x , bude naopak $1/x$ malé číslo. Podle rovnice 2.35 pro malá čísla Δx platí

$$1 + \Delta x \approx e^{\Delta x}. \quad (2.42)$$

Když tedy dosadíme za Δx malé číslo $1/x$, můžeme rozdíl logaritmů počítat jako

$$\ln(x+1) - \ln(x) \approx \ln\left(e^{\frac{1}{x}}\right). \quad (2.43)$$

Vzpomeňme, že zápis $\ln(t)$ znamená „napiš na jakou mocninu musíme umocnit číslo e , abychom získali číslo t “, neboli

$$t = e^{\ln(t)}. \quad (2.44)$$

Pokud je ale $t = e^{\frac{1}{x}}$, je výsledek vidět na první pohled: mocnina e je číslo $1/x$. Takže rozdíl logaritmů se nám ještě zjednoduší

$$\ln(x+1) - \ln(x) \approx \ln\left(e^{\frac{1}{x}}\right) = \frac{1}{x}. \quad (2.45)$$

Pokud se rozdíl logaritmů čísel x lišících se o jedničku rovná $1/x$, čemu se bude rovnat rozdíl výrazů $x \cdot \ln(x)$, ve kterých se x liší se o jedničku?

$$\begin{aligned} (x+1) \cdot \ln(x+1) - x \cdot \ln(x) &= \ln(x+1) + x \cdot (\ln(x+1) - \ln(x)) = \ln(x+1) + x \cdot \ln\left(\frac{x+1}{x}\right) \\ &= \ln(x+1) + x \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{x}\right) \approx \ln(x+1) + x \cdot \ln\left(e^{\frac{1}{x}}\right) = \ln(x+1) + x \cdot \frac{1}{x} = \ln(x+1) + 1. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Pro velmi velká x (malá $1/x$) můžeme výsledek vyjádřit přibližně jako

$$\ln(x+1) + x \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{x}\right) \approx \ln(x+1) + x \cdot \ln\left(e^{\frac{1}{x}}\right) = \ln(x+1) + x \cdot \frac{1}{x} = \ln(x+1) + 1. \quad (2.47)$$

Tentokrát se ve výsledku už objevuje logaritmus, čehož využijeme. Zjistili jsme totiž, že jednotlivé logaritmy v součtu můžeme přesně vyjádřit podle rovnice 2.46 jako

$$\ln(x+1) = (x+1) \cdot \ln(x+1) - x \cdot \ln(x) - x \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{x}\right), \quad (2.48)$$

ale také přibližně podle rovnice 2.47 jako

$$\ln(x+1) \approx (x+1) \cdot \ln(x+1) - x \cdot \ln(x) - 1. \quad (2.49)$$

K čemu je nám toto zjištění dobré? To uvidíme, když zkusíme logaritmy sečíst:

x	$\ln(x+1)$	$(x+1) \cdot \ln(x+1) - x \cdot \ln(x) - x \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{x}\right)$	$(x+1) \cdot \ln(x+1) - x \cdot \ln(x) - 1$
1	$\ln(2)$	$2 \cdot \ln(2) - 1 \cdot \ln(1) - 0,693$	$2 \cdot \ln(2) - 1 \cdot \ln(1) - 1$
2	$\ln(3)$	$3 \cdot \ln(3) - 2 \cdot \ln(2) - 0,811$	$3 \cdot \ln(3) - 2 \cdot \ln(2) - 1$
3	$\ln(4)$	$4 \cdot \ln(4) - 3 \cdot \ln(3) - 0,863$	$4 \cdot \ln(4) - 3 \cdot \ln(3) - 1$
4	$\ln(5)$	$5 \cdot \ln(5) - 4 \cdot \ln(4) - 0,893$	$5 \cdot \ln(5) - 4 \cdot \ln(4) - 1$
5	$\ln(6)$	$6 \cdot \ln(6) - 5 \cdot \ln(5) - 0,912$	$6 \cdot \ln(6) - 5 \cdot \ln(5) - 1$
6	$\ln(7)$	$7 \cdot \ln(7) - 6 \cdot \ln(6) - 0,925$	$7 \cdot \ln(7) - 6 \cdot \ln(6) - 1$
7	$\ln(8)$	$8 \cdot \ln(8) - 7 \cdot \ln(7) - 0,935$	$8 \cdot \ln(8) - 7 \cdot \ln(7) - 1$
8	$\ln(9)$	$9 \cdot \ln(9) - 8 \cdot \ln(8) - 0,942$	$9 \cdot \ln(9) - 8 \cdot \ln(8) - 1$
9	$\ln(10)$	$10 \cdot \ln(10) - 9 \cdot \ln(9) - 0,948$	$10 \cdot \ln(10) - 9 \cdot \ln(9) - 1$
Součet	$\ln(10!)$	$10 \cdot \ln(10) - 7,922 = 15,104$	$10 \cdot \ln(10) - 9 = 14,026$

Na první pohled jsme sčítali logaritmy čísel od 2 do 10. Ale protože $\ln(1) = 0$, můžeme říci, že jsme sečetli logaritmy všech celých čísel od 1 do 10, tedy vypočítali $\ln(10!)$. Ve třetím sloupci jsou výsledky přesného výpočtu, přičemž hodnoty $x \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{x}\right)$ jsou vyjádřené číselně. Ve čtvrtém sloupečku jsou výsledky výpočtu se zaokrouhlením pro velké hodnoty x . A právě ten přibližný výpočet v posledním sloupečku je pro nás užitečný. K tomu, abychom spočítali výsledný $\ln(n!)$ nám totiž stačí jen poslední řádek. Hodnota $1 \cdot \ln(1)$ je totiž nulová (protože $\ln(1) = 0$) hodnoty pro většinu $x \cdot \ln(x)$ se odečtou na dalším řádku, takže zbývá jen $n \cdot \ln(n)$ a jednička za každý řádek. A protože počet řádků je $n - 1$, máme jednoduchý vzoreček

$$\ln(n!) \approx n \cdot \ln(n) - n + 1. \quad (2.50)$$

Nevadí, že je výpočet pouze přibližný? Pro deset molekul nám vyjde podle tabulky $\ln(n!) \approx 14,0$ místo správného 15,1. Pro větší počty molekul je ale chyba výrazně menší, než hodnota $\ln(n!)$. Od

65 molekul je chyba menší než jedno procento. Ve skutečnosti jsou počty molekul v jednotlivých stavech mnohem větší, přinejmenším miliardy (ale častěji miliardy miliard). Pro takové počty se obvykle zanedbává i jednička ve vzorci 2.50, takže počítáme jen

$$\ln(n!) \approx n \cdot \ln(n) - n. \quad (2.51)$$

Hodnota $\ln(1\,000\,000\,000!)$ je totiž téměř 20 miliard, takže nehraje téměř žádnou roli, jestli k tomuto číslu jedničku přičteme nebo ne. S tímto vědomím se můžeme bezpečně vrátit k logaritmu Ω a přepsat jej

$$\ln(\Omega) = \ln(N!) - \ln(n_0!) - \ln(n_1!) - \ln(n_2!) \approx N \cdot \ln(N) - N - n_0 \cdot \ln(n_0) + n_0 - n_1 \cdot \ln(n_1) + n_1 - n_2 \cdot \ln(n_2) + n_2. \quad (2.52)$$

2.6 Variační počet

S nabitými matematickými znalostmi se můžeme vrátit k původní otázce. V jakém poměru nejspíše najdeme isomerní stavy fruktózy ve vodě? Znalosti o našich molekulách si můžeme shrnout do tří rovnic.

$$\ln(\Omega) = N \cdot \ln(N) - N - n_0 \cdot \ln(n_0) + n_0 - n_1 \cdot \ln(n_1) + n_1 - n_2 \cdot \ln(n_2) + n_2, \quad (2.53)$$

$$N = n_0 + n_1 + n_2, \quad (2.54)$$

$$N \cdot \bar{\varepsilon} = n_0 \cdot \varepsilon_0 + n_1 \cdot \varepsilon_1 + n_2 \cdot \varepsilon_2. \quad (2.55)$$

První rovnice je výsledkem převedení vztahu pro počet mikrostavů Ω do logaritnického tvaru a následného nahrazení faktoriálů výrazy, se kterými se lépe počítá.³ Druhá rovnice je prostým konstatováním, že sečtením počtů molekul v jednotlivých isomerních stavech musíme získat celkový počet molekul. Třetí rovnice je definicí celkové energie, tedy průměrné energie, kterou jsme si označili $\bar{\varepsilon}$, vynásobené počtem molekul.

Naším cílem je nalézt počty n_0, n_1, n_2 , pro které je Ω (a tedy také $\ln(\Omega)$) největší. Na první pohled by se mohlo zdát, že hledáme maximum funkce $f = \ln(\Omega)$, která závisí na nezávislých proměnných n_0, n_1, n_2 . Později si ukážeme, že k tomuto účelu dobře poslouží analýza *derivací* zkoumané funkce. Ve skutečnosti je ale naše úloha jiná. Potřebujeme najít *vztah* mezi proměnnými n_0, n_1, n_2 , který povede k nejvyšší hodnotě $\ln(\Omega)$. K tomu využijeme úplně jinou oblast matematiky, než počítání derivací. Využijeme odvětví matematiky, kterému se říká *variační počet*.

Soustavu tří rovnic často řešíme tak, že dvě rovnice vynásobíme nějakými čísly a všechny rovnice pak sečteme.⁴ Zkusme to provést i s rovnicemi 2.53–2.55. Protože nevíme, jakým číslem rovnice násobit, zapíšeme si obecně, že rovnici 2.54 vynásobíme nějakým číslem α a rovnicí 2.55 vynásobíme nějakou konstantou⁵ β

³Pokud budeme počítat molekuly, měli bychom, přísně vzato, místo znaménka = používat \approx , protože vztah platí jen přibližně. Pro obrovské počty molekul, se kterými se setkáváme v kádinkách a zkumavkách, je ale chyba zanedbatelná.

⁴Například ze soustavy

$$\begin{aligned} 3x + 2y + z &= 1 \\ -x + z &= 1 \\ -y + z &= 1 \end{aligned}$$

můžeme hodnotu z vypočítat tak, že druhou rovnicí vynásobíme třemi, třetí rovnicí vynásobíme dvěma a všechny rovnice sečteme. Získáme tak jednoduchou rovnici $6z = 6$, ze které snadno spočítáme, že $z = 1$.

⁵Nemůžeme sčítat veličiny s různými jednotkami. Protože $\ln(N)$ je bezrozměrné číslo, ale $N \cdot \bar{\varepsilon}$ je energie, musíme $N \cdot \bar{\varepsilon}$ vynásobit nějakou konstantou s jednotkou J^{-1} .

$$\begin{aligned}
\ln(\Omega) &= N \cdot \ln(N) - N - n_0 \cdot \ln(n_0) + n_0 - n_1 \cdot \ln(n_1) + n_1 - n_2 \cdot \ln(n_2) + n_2, \\
\alpha \cdot N &= \alpha \cdot (n_0 + n_1 + n_2), \\
\beta \cdot N \cdot \bar{\varepsilon} &= \beta \cdot (n_0 \cdot \varepsilon_0 + n_1 \cdot \varepsilon_1 + n_2 \cdot \varepsilon_2),
\end{aligned} \tag{2.56}$$

takže součet se rovná

$$\begin{aligned}
&\ln(\Omega) + \alpha \cdot N + \beta \cdot N \cdot \bar{\varepsilon} = \\
&N \cdot \ln(N) - N - n_0 \cdot \ln(n_0) + n_0 - n_1 \cdot \ln(n_1) + n_1 - n_2 \cdot \ln(n_2) + n_2 + \alpha \cdot (n_0 + n_1 + n_2) + \beta \cdot (n_0 \cdot \varepsilon_0 + n_1 \cdot \varepsilon_1 + n_2 \cdot \varepsilon_2).
\end{aligned} \tag{2.57}$$

Všechny výrazy násobené α a β si převedeme na levou stranu

$$\begin{aligned}
&\ln(\Omega) + \alpha \cdot (N - n_0 - n_1 - n_2) + \beta \cdot (N \cdot \bar{\varepsilon} - n_0 \cdot \varepsilon_0 - n_1 \cdot \varepsilon_1 - n_2 \cdot \varepsilon_2) = \\
&N \cdot \ln(N) - N - n_0 \cdot \ln(n_0) + n_0 - n_1 \cdot \ln(n_1) + n_1 - n_2 \cdot \ln(n_2) + n_2.
\end{aligned} \tag{2.58}$$

Levou stranu této rovnice⁶ si označíme písmenkem L .

$$L = \ln(\Omega) + \alpha \cdot (N - n_0 - n_1 - n_2) + \beta \cdot (N \cdot \bar{\varepsilon} - n_0 \cdot \varepsilon_0 - n_1 \cdot \varepsilon_1 - n_2 \cdot \varepsilon_2). \tag{2.59}$$

Na první pohled se zdá, že jsme nic nezískali. Tři rovnice jsme sečetli, a ve výsledku máme stále tři proměnné. Ve skutečnosti jsme se ale připravili na hledání nejpravděpodobnějších počtů molekul úplně jiným přístupem, než je řešení soustavy tří rovnic pro tři neznámé. Ten jiný způsob nám dokonce umožní spočítat z našich tří rovnic počty molekul v libovolném množství isomerních (nebo jiných) stavů.

2.7 Lagrangeova metoda

Slíbený postup řešení je spojen se jménem italsko-francouzského matematika Josepha-Louise Lagrange. Začneme otázkou, co se stane s L , když malinko změním počet molekul v jednotlivých isomerních stavech. Tedy když čísla n_0, n_1, n_2 změním o maličké hodnoty, které si označíme $\delta n_0, \delta n_1, \delta n_2$, zatímco písmeny n_0, n_1, n_2 budeme značit takové počty molekul, pro které je Ω největší. Čísla L a $\ln(\Omega)$ se tím změni o maličké hodnoty δL a $\delta \ln(\Omega)$

$$\begin{aligned}
L + \delta L &= \ln(\Omega) + \delta \ln(\Omega) + \alpha \cdot (N - n_0 - \delta n_0 - n_1 - \delta n_1 - n_2 - \delta n_2) \\
&+ \beta \cdot (N \cdot \bar{\varepsilon} - n_0 \cdot \varepsilon_0 - \delta n_0 \cdot \varepsilon_0 - n_1 \cdot \varepsilon_1 - \delta n_1 \cdot \varepsilon_1 - n_2 \cdot \varepsilon_2 - \delta n_2 \cdot \varepsilon_2).
\end{aligned} \tag{2.60}$$

Když od rovnice 2.60 odečteme rovnici 2.59, získáme

$$\delta L = \delta \ln(\Omega) - \alpha \cdot (\delta n_0 + \delta n_1 + \delta n_2) - \beta \cdot (\delta n_0 \cdot \varepsilon_0 + \delta n_1 \cdot \varepsilon_1 + \delta n_2 \cdot \varepsilon_2). \tag{2.61}$$

Abychom mohli rovnici 2.61 využít, musíme zjistit, jak závisí $\delta \ln(\Omega)$ na změně $\delta n_0 + \delta n_1 + \delta n_2$. Zjistíme to tak, že ve vztahu definujícím $\ln(\Omega)$ zvýšíme $n_{0,1,2}$ o maličké hodnoty $\delta n_0, \delta n_1, \delta n_2$, podíváme se, o kolik v důsledku toho vzroste $\ln(\Omega)$ a tento rozdíl nazveme $\delta \ln(\Omega)$. Podle rovnice 2.53, definující $\ln(\Omega)$,

$$\ln(\Omega) = N \cdot \ln(N) - N - n_0 \cdot \ln(n_0) + n_0 - n_1 \cdot \ln(n_1) + n_1 - n_2 \cdot \ln(n_2) + n_2, \tag{2.62}$$

⁶Z rovnic 2.54 a 2.55 vyplývá, že výrazy v závorkách za řeckými písmenky α a β se rovnají nule. Pro další postup ale bude vhodné tyto nulové členy v rovnici zachovat.

takže

$$\begin{aligned}
\ln(\Omega) + \delta \ln(\Omega) &= N \cdot \ln(N) - N \\
&- n_0 \cdot \ln(n_0) - \delta(n_0 \cdot \ln(n_0)) + n_0 + \delta n_0 \\
&- n_1 \cdot \ln(n_1) - \delta(n_1 \cdot \ln(n_1)) + n_1 + \delta n_1 \\
&- n_2 \cdot \ln(n_2) - \delta(n_2 \cdot \ln(n_2)) + n_2 + \delta n_2.
\end{aligned} \tag{2.63}$$

Odečtením rovnice 2.62 od 2.63 získáme

$$\delta \ln(\Omega) = -\delta(n_0 \cdot \ln(n_0)) + \delta n_0 - \delta(n_1 \cdot \ln(n_1)) + \delta n_1 - \delta(n_2 \cdot \ln(n_2)) + \delta n_2. \tag{2.64}$$

V rovnici 2.64 potřebujeme vyjádřit hodnoty změn $\delta(n_i \cdot \ln(n_i))$, kde jsme si písmenkem i označili obecně jeden ze stavů 0, 1, 2, abychom nemuseli rozepisovat postup třikrát. Nejde o nic jiného, než o variantu výpočtu v rovnici 2.47, kde jsme hledali rozdíl mezi součinem $x \cdot \ln(x)$ a podobným součinem pro x o jedničku vyšším. Jediný rozdíl je, že teď neporovnáváme výrazy pro x zvýšené o jedničku, ale pro n_i zvýšené o malou hodnotu δn_i . Rovnici 2.47 proto musíme trochu přepsat:

$$\begin{aligned}
\delta(n_i \cdot \ln(n_i)) &= (n_i + \delta n_i) \cdot \ln(n_i + \delta n_i) - n_i \cdot \ln(n_i) = \delta n_i \cdot \ln(n_i + \delta n_i) + n_i \cdot (\ln(n_i + \delta n_i) - \ln(n_i)) \\
&= \delta n_i \cdot \ln(n_i + \delta n_i) + n_i \cdot \ln\left(\frac{n_i + \delta n_i}{n_i}\right) = \delta n_i \cdot \ln(n_i + \delta n_i) + n_i \cdot \ln\left(1 + \frac{\delta n_i}{n_i}\right) \\
&\approx \delta n_i \cdot \ln(n_i + \delta n_i) + n_i \cdot \ln\left(e^{\frac{\delta n_i}{n_i}}\right) = \delta n_i \cdot \ln(n_i + \delta n_i) + n_i \cdot \frac{\delta n_i}{n_i} = \delta n_i \cdot \ln(n_i + \delta n_i) + \delta n_i.
\end{aligned} \tag{2.65}$$

Při úpravě na exponenciální tvar jsme využili jsme toho, že vzniklý zlomek $\delta n_i/n_i$ je velmi malé číslo. Výsledek dosadíme za výrazy $-\delta(n_i \cdot \ln(n_i)) + \delta n_i$ z rovnice 2.64

$$-\delta(n_i \cdot \ln(n_i)) + \delta n_i = -\delta n_i \cdot \ln(n_i + \delta n_i) - \delta n_i + \delta n_i = -\delta n_i \cdot \ln(n_i + \delta n_i). \tag{2.66}$$

Z výrazu ve výsledném logaritmu můžeme vytknout n_i

$$-\delta n_i \cdot \ln\left(n_i \left(1 + \frac{\delta n_i}{n_i}\right)\right) = -\delta n_i \cdot \left(\ln(n_i) + \ln\left(1 + \frac{\delta n_i}{n_i}\right)\right). \tag{2.67}$$

Opět využijeme toho, že vzniklý zlomek $\delta n_i/n_i$ je velmi malé číslo

$$-\delta n_i \cdot \left(\ln(n_i) + \ln\left(e^{\frac{\delta n_i}{n_i}}\right)\right) = -\delta n_i \cdot \left(\ln(n_i) + \frac{\delta n_i}{n_i}\right) = -\delta n_i \cdot \ln(n_i) - n_i \cdot \left(\frac{\delta n_i}{n_i}\right)^2. \tag{2.68}$$

Pokud je zlomek $\delta n_i/n_i$ opravdu malé číslo, bude jeho druhá mocnina ještě mnohem menší a můžeme ji zanedbat. Získáme tak

$$\delta \ln(\Omega) \approx -\delta n_0 \cdot \ln(n_0) - \delta n_1 \cdot \ln(n_1) - \delta n_2 \cdot \ln(n_2), \tag{2.69}$$

což můžeme dosadit do rovnice 2.61

$$\begin{aligned}
\delta L &= -\delta n_0 \cdot \ln(n_0) - \delta n_1 \cdot \ln(n_1) - \delta n_2 \cdot \ln(n_2) \\
&- \alpha \cdot (\delta n_0 + \delta n_1 + \delta n_2) - \beta \cdot (\delta n_0 \cdot \varepsilon_0 + \delta n_1 \cdot \varepsilon_1 + \delta n_2 \cdot \varepsilon_2).
\end{aligned} \tag{2.70}$$

V této rovnici máme už jen změny počtů molekul $\delta n_0, \delta n_1, \delta n_2$, které si můžeme vytknout před závorky a získáme

$$\begin{aligned} \delta L = & - \delta n_0 \cdot (\ln(n_0) + \alpha + \beta \cdot \varepsilon_0) \\ & - \delta n_1 \cdot (\ln(n_1) + \alpha + \beta \cdot \varepsilon_1) \\ & - \delta n_2 \cdot (\ln(n_2) + \alpha + \beta \cdot \varepsilon_2). \end{aligned} \quad (2.71)$$

Vraťme se opět k původnímu tvaru rovnice 2.61

$$\delta L = \delta \ln(\Omega) - \alpha \cdot (\delta n_0 + \delta n_1 + \delta n_2) - \beta \cdot (\delta n_0 \cdot \varepsilon_0 + \delta n_1 \cdot \varepsilon_1 + \delta n_2 \cdot \varepsilon_2) \quad (2.72)$$

a podívejme se na ni trochu jinýma očima. Nebudeme teď provádět matematické úpravy, ale zamyslíme se, čemu se *musí* rovnat jednotlivé členy na pravé straně. Čemu se rovná člen násobený číslem α ? K rovnici 2.61 jsme se dostali tak, že jsme vzali počty molekul ve stavech 0, 1, 2, pro které je Ω největší a změnili je o hodnoty $\delta n_0, \delta n_1, \delta n_2$. Celkový počet molekul po této změně je $n_0 + \delta n_0 + n_1 + \delta n_1 + n_2 + \delta n_2$. Ale pozor! Celkový počet molekul je pořád konstantní, rovný číslu N . Tomuto číslu se tedy musí rovnat nejen počet molekul před změnou

$$N = n_0 + n_1 + n_2 \quad (2.73)$$

ale i počet molekul po změně

$$N = n_0 + \delta n_0 + n_1 + \delta n_1 + n_2 + \delta n_2. \quad (2.74)$$

Z toho vyplývá, že

$$\delta n_0 + \delta n_1 + \delta n_2 = 0. \quad (2.75)$$

Podobně je tomu i s energií. Energie při počtech molekul s nejvyšším Ω i energie při jiných počtech molekul je rovna $N \cdot \bar{\varepsilon}$. Proto musí platit

$$\delta n_0 \cdot \varepsilon_0 + \delta n_1 \cdot \varepsilon_1 + \delta n_2 \cdot \varepsilon_2 = 0. \quad (2.76)$$

Teď už nám zbývá určit jen $\delta \ln(\Omega)$. Protože nás nakonec zajímá největší $\ln(\Omega)$, tak kýženou hodnotu $\delta \ln(\Omega)$ vlastně známe. Chceme, aby $\ln(\Omega)$ byla největší, tedy aby odchylka od této hodnoty byla nulová. Hledání největšího $\ln(\Omega)$ je totéž, jako hledání nulové změny $\delta \ln(\Omega)$ (při maličkých změnách $\delta n_0, \delta n_1, \delta n_2$). Vidíme, že pro největší Ω budou všechny členy pravé strany rovnice 2.61 rovné nule

$$\delta L = \underbrace{\delta \ln(\Omega)}_0 - \alpha \cdot \underbrace{(\delta n_0 + \delta n_1 + \delta n_2)}_0 - \beta \cdot \underbrace{(\delta n_0 \cdot \varepsilon_0 + \delta n_1 \cdot \varepsilon_1 + \delta n_2 \cdot \varepsilon_2)}_0 = 0. \quad (2.77)$$

Pokud se ale rovná nule δL , musí se (pro největší Ω) rovnat nule i pravá strana rovnice 2.71

$$\begin{aligned} \delta L = 0 = & - \delta n_0 \cdot (\ln(n_0) + \alpha + \beta \cdot \varepsilon_0) \\ & - \delta n_1 \cdot (\ln(n_1) + \alpha + \beta \cdot \varepsilon_1) \\ & - \delta n_2 \cdot (\ln(n_2) + \alpha + \beta \cdot \varepsilon_2). \end{aligned} \quad (2.78)$$

Mezi hodnotami $\delta n_0, \delta n_1, \delta n_2$ přitom nejsou žádné jiné vztahy kromě těch, které jsme už do našich úvah zahrnuli, když jsme došli k závěru, že poslední dva členy označené svorkou v rovnici 2.77 jsou nulové. Aby se levá strana rovnice 2.71 rovnala nule pro různé nenulové hodnoty $\delta n_0, \delta n_1, \delta n_2$, musí se nule rovnat i všechny závorky násobící $\delta n_0, \delta n_1, \delta n_2$ na pravé straně.

$$0 = \ln(n_0) + \alpha + \beta \cdot \varepsilon_0, \quad (2.79)$$

$$0 = \ln(n_1) + \alpha + \beta \cdot \varepsilon_1, \quad (2.80)$$

$$0 = \ln(n_2) + \alpha + \beta \cdot \varepsilon_2. \quad (2.81)$$

Obecně můžeme místo n_0 , n_1 a n_2 psát n_i . Když si převedeme $\ln(n_i)$ na levou stranu, můžeme pro každý isomerní stav psát

$$-\ln(n_i) = \alpha + \beta \cdot \varepsilon_i. \quad (2.82)$$

Díky vzorečku 2.44 můžeme vyjádřit přímo počty molekul v jednotlivých isomerních stavech

$$n_i = e^{-(\alpha + \beta \cdot \varepsilon_i)} = e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon_i}. \quad (2.83)$$

Tento vztah přitom platí obecně. Ať už je isomerních stavů kolik chce, musí být všechny závorky násobící δn_i v rovnici 2.71 rovny nule. Můžeme tak spočítat počty molekul v jednotlivých stavech, ať už je možných stavů libovolné množství, tedy pro jakýkoli počet proměnných n_i . Tak můžeme například pro náš roztok hroznového cukru spočítat funkce všech pěti isomerních stavů (včetně α -D-fruktopyranosy a otevřeného řetězce, kterým budeme říkat „stav 3“ a „stav 4“):

$$n_0 = e^{-(\alpha + \beta \cdot \varepsilon_0)} = e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon_0} \quad (2.84)$$

$$n_1 = e^{-(\alpha + \beta \cdot \varepsilon_1)} = e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon_1} \quad (2.85)$$

$$n_2 = e^{-(\alpha + \beta \cdot \varepsilon_2)} = e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon_2} \quad (2.86)$$

$$n_3 = e^{-(\alpha + \beta \cdot \varepsilon_3)} = e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon_3} \quad (2.87)$$

$$n_4 = e^{-(\alpha + \beta \cdot \varepsilon_4)} = e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon_4} \quad (2.88)$$

Protože naše rovnice obsahují kromě počtů molekul v jednotlivých stavech také zatím neznámé parametry α a β , musíme si soustavu pěti rovnic 2.84–2.87 rozšířit ještě o další dvě rovnice. Použijeme rovnice 2.54 a 2.55.

$$N = n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + n_4 \quad (2.89)$$

$$N \cdot \bar{\varepsilon} = n_0 \cdot \varepsilon_0 + n_1 \cdot \varepsilon_1 + n_2 \cdot \varepsilon_2 + n_3 \cdot \varepsilon_3 + n_4 \cdot \varepsilon_4 \quad (2.90)$$

Parametru α se můžeme zbavit docela snadno tak, že rovnice 2.84–2.88 sečteme. Na obou stranách rovnice získáme součty $n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + n_4$, které se vzájemně odečtou a zbude nám

$$N = e^{-\alpha} \cdot (e^{-\beta \cdot \varepsilon_0} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_1} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_2} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_3} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_4}), \quad (2.91)$$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{e^{-\beta \cdot \varepsilon_0} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_1} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_2} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_3} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_4}} = \frac{N}{z}, \quad (2.92)$$

kde jsme si součet exponenciálních členů s energiemi označili písmenkem z .

Výsledek rovnice 2.92 můžeme dosadit do rovnic 2.84–2.90. Navíc je praktičtější počítat ne přímo počty molekul, ale poměry udávající kolik molekul z celkového počtu je v daném stavu:

$$\frac{n_0}{N} = \frac{e^{-\beta \cdot \varepsilon_0}}{e^{-\beta \cdot \varepsilon_0} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_1} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_2} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_3} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_4}} = \frac{e^{-\beta \cdot \varepsilon_0}}{z} \quad (2.93)$$

$$\frac{n_1}{N} = \frac{e^{-\beta \cdot \varepsilon_1}}{e^{-\beta \cdot \varepsilon_0} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_1} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_2} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_3} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_4}} = \frac{e^{-\beta \cdot \varepsilon_1}}{z} \quad (2.94)$$

$$\frac{n_2}{N} = \frac{e^{-\beta \cdot \varepsilon_2}}{e^{-\beta \cdot \varepsilon_0} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_1} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_2} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_3} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_4}} = \frac{e^{-\beta \cdot \varepsilon_2}}{z} \quad (2.95)$$

$$\frac{n_3}{N} = \frac{e^{-\beta \cdot \varepsilon_3}}{e^{-\beta \cdot \varepsilon_0} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_1} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_2} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_3} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_4}} = \frac{e^{-\beta \cdot \varepsilon_3}}{z} \quad (2.96)$$

$$\frac{n_4}{N} = \frac{e^{-\beta \cdot \varepsilon_4}}{e^{-\beta \cdot \varepsilon_0} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_1} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_2} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_3} + e^{-\beta \cdot \varepsilon_4}} = \frac{e^{-\beta \cdot \varepsilon_4}}{z} \quad (2.97)$$

Dospěli jsme k důležitému vztahu, který platí nejen pro isomerní stavy fruktózy, ale jakékoli stavy, které se liší energií. Zcela obecně můžeme výsledek našeho odvození zapsat

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta \cdot \varepsilon_i}}{z} \quad \text{neboli} \quad \ln(n_i) = \ln(N) - \beta \cdot \varepsilon_i - \ln(z). \quad (2.98)$$

Otázku, jak závisí počty molekul v jednotlivých stavech na jejich energii, poprvé zodpověděl Ludwig Boltzmann, který roku 1868 dospěl k závislosti popsané vztahem 2.98. Této závislosti se proto říká *Boltzmannův distribuční zákon* (popisuje rozdělení neboli distribuci počtů molekul podle jejich energií). Jediné, co nám dosud chybí k výpočtu konkrétních počtů molekul v našich isomerních stavech podle vztahu 2.98, je dosud neurčená hodnota parametru β .

Na první pohled můžeme k výpočtu posledního neznámého parametru β využít rovnici 2.90. Po dosazení za n_0, n_1, n_2, n_3, n_4 a vydělení obou stran rovnice celkovým počtem molekul získáme výraz pro střední hodnotu energie

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_0 \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon_0} + \varepsilon_1 \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon_1} + \varepsilon_2 \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon_2} + \varepsilon_3 \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon_3} + \varepsilon_4 \cdot e^{-\beta \cdot \varepsilon_4}}{z}. \quad (2.99)$$

Praktickým problémem ale je, odkud získat nezávislý výraz pro hodnotu střední energie $\bar{\varepsilon}$. K tomu nám pomohou úvahy o něčem, co na první pohled nemá s isomerními stavy nic společného. Úvahy o *tepelných strojích*.

Kapitola 3

Práce

It is important to realize that in physics today, we have no knowledge what energy is.
Richard P. Feynman

Matematika: Integrál určitý a neurčitý, diferenciál, derivace jako limita, směrnice tečny, derivace při hledání extrémů, derivace mocninné funkce.

3.1 Vnitřní energie aneb virtuální realita v chemii

Naše další úvahy o energiích molekul nebudeme omezovat na rozdíly mezi isomerními stavy, ale vezmeme do úvahy i energii spojenou s pohyby, deformacemi a jinými změnami molekuly, kterou jsme zmínili na začátku části 2.1. To ovšem nároky na fyzikálně správný popis souborů molekul dramaticky zvýší. Na první pohled by se nám mohlo dokonce zdát, že snaha spočítat změny celkové energie obrovských množství molekul, se kterými v chemii pracujeme, je naprosto beznadějná. Takový pesimismus ale není na místě. Je možná získat velmi dobré odhady změny energie, pokud použijeme pár zjednodušujících úvah.

Nejdříve se musíme domluvit, co považujeme za „celkovou energii molekul“. Pokud zvedneme kádinku s jedním litrem roztoku hroznového cukru o jeden metr, vykonáme práci přibližně 10 J. Energie kádinky s roztokem bude o 10 J vyšší. Dá rozum, že v chemii nám o tento druh energie nejde. Nás zajímají jiné změny energií, související s tím, co se děje s molekulami, ať už kádinka stojí na zemi nebo na skříni. Takové energii říkáme *vnitřní energie* a budeme ji značit U .

Dále budeme potřebovat konkrétní představu o souboru molekul, jejichž energii počítáme. Obsah kádinky s roztokem hroznového cukru si můžeme v mysli rozdělit na malé kousky obsahující vždycky jednu molekulu fruktózy a větší počet molekul vody. My ale nebudeme počítat energie těchto skutečných „kousků roztoku“, které se od sebe vždy trochu liší. Místo toho se ponoříme do virtuální reality a představíme si, že se náš roztok skládá z velkého počtu kopií kouzelných skříňek s neviditelnými stěnami a v těchto skříňkách sedí molekuly fruktózy obklopené vodou. V každé skříňce by mohla být uzamčena jedna molekula. Fyzikálně správnější postup je zavřít do kouzelné skříňky mnoho molekul a vyrobit obrovské množství kopií takových skříňek. Počet kopií můžeme v případě potřeby zvyšovat až do nekonečna, což nám v naší virtuální realitě usnadní některé výpočty a úvahy. Nic nám například nebrání v tom, aby se počty skříňek libovolně přiblížily nekonečnu a $\ln(n!)$ se rovnal $n \cdot \ln(n) - n$ přesně. Velký počet molekul v jedné skříňce nám zase umožní zacházet se skříňkami jako s makroskopickými objekty, zatímco jednotlivé molekuly bychom měli správně popisovat pomocí kvantové mechaniky. Tím se například vyhneme problému nerozlišitelných částic. Kouzelné skříňky přitom budou mít takové vlastnosti, aby se jejich soubor choval stejně, jako roztok hroznového cukru. Bude to, jako bychom hráli

počítačovou hru, ale naprogramovanou podle skutečných fyzikálních zákonů.

Každá z našich virtuálních kouzelných skříňek má nějakou vnitřní energii. O kolik se změní celková vnitřní energie, když ovlivníme energie jednotlivých skříňek? Je změna celkové vnitřní energie prostě součtem změn vnitřních energií jednotlivých skříňek? Někdy ano, někdy ne. Záleží na tom, jak silně na sebe sousední skříňky působí. V plynném stavu se molekuly jen málokdy dostanou k sobě tak blízko, aby na sebe působily velkou silou. V roztoku jsou molekuly neustále v kontaktu s okolními molekulami. Molekuly vody na molekulu fruktózy působí silami tak velkými, že to energii fruktózy výrazně ovlivní. Tyto síly ale ovlivní energii všech kouzelných skříňek podobně a nemusí mít velký vliv na změnu celkové vnitřní energie po vnějším zásahu. Na čem tedy přesně záleží?

Představme si, že molekuly β -D-fruktopyranosy ve dvou sousedních kouzelných skříňkách jsou si tak blízko, že na sebe působí velkou silou. My vynaložíme na každou molekulu práci W , abychom z ní udělali β -D-fruktofuranosu. Tím změníme energii molekul v každé skříňce o nějakou hodnotu. Označme si změnu energie skříňky vlevo $\Delta\mathcal{E}_L$ a skříňky vpravo $\Delta\mathcal{E}_P$.¹ Kromě toho se ale také změní síly, kterými na sebe molekuly fruktózy působí, protože teď jde o *jiné* molekuly (místo β -D-fruktopyranos máme β -D-fruktofuranosy). Síly mezi molekulami β -D-fruktopyranos, které byly ve skříňkách před vnějším zásahem, by byly schopné vykonat jinou práci, než síly mezi molekulami β -D-fruktofuranos, které máme ve skříňkách po zásahu. Tento rozdíl ve schopnosti vykonat práci také představuje rozdíl energie (označme si jej $\Delta\mathcal{E}_{L,P}$), o který se změní celková vnitřní energie. Jakou celkovou změnu vnitřní energie naše vynaložená práce způsobila? Pro dvě kouzelné skříňky je to $\Delta\mathcal{E}_L + \Delta\mathcal{E}_P + \Delta\mathcal{E}_{L,P}$. Vidíme, že v tomto případě *není* změna celkové vnitřní energie součtem změn vnitřních energií jednotlivých kouzelných skříňek. Kdybychom ale stejným způsobem vynaložili práci na změny isomerních stavů molekul fruktózy, které jsou od sebe tak daleko, že na sebe působí jenom zanedbatelnými silami, tak můžeme zanedbat rozdíl energie $\Delta\mathcal{E}_{L,P}$ způsobený změnou vzájemných sil mezi molekulami různých isomerních stavů. V tomto případě *je* změna celkové vnitřní energie součtem změn vnitřních energií jednotlivých kouzelných skříňek $\Delta\mathcal{E}_L + \Delta\mathcal{E}_P$. A právě pro takové případy, kdy vnější práce mění jen maličko síly *mezi* sousedními kouzelnými skříňkami, budeme změny vnitřní energie počítat. Nebylo by pro nás nejlepší, kdyby vnější změny neměly vůbec žádný vliv na síly mezi sousedními kouzelnými skříňkami? Kupodivu ne. Proč, to nám ukáže úvaha o *tepelné rovnováze*.

3.2 Práce a teplo

Zatím jsme předpokládali, že všechna naše vynaložená práce se využije na zvýšení vnitřní energie. To by ale platilo jen tehdy, kdyby byl obsah naší kádinky dokonale izolován od okolí. Ve virtuální realitě lze něco takového snadno naprogramovat. Ve skutečném světě se ale část vynaložené práce přemění na *teplo*. A také naopak, při zahřátí kádinky část tepla zvýší vnitřní energii a část vykoná práci. Anebo ještě jinak, slovy *první věty termodynamiky*: zvýšení vnitřní energie ΔU se rovná součtu dodaného tepla Q a práce W

$$\Delta U = Q + W. \quad (3.1)$$

Chceme, aby naše virtuální realita popisovala, co se děje se skutečnými molekulami. Proto bude užitečné, když ji naprogramujeme tak, aby si roztok hroznového cukru mohl vyměňovat s okolím teplo. Přesněji řečeno tak, aby výměna tepla byl *jedíný způsob*, jakým na sebe sousední kouzelné skříňky působí.

Pojem *teplota* dobře známe z běžného života. Když si chceme v létě ochladit unavené nohy, ponoříme je do vody, která je *studená*. Když si chceme naopak v zimě po běžkách promrzlé nohy zahřát, strčíme je do vody, která je *teplá*. Vlastnost, která popisuje, jestli je něco teplé nebo studené, se jmenuje *teplota*.

¹Pro náš konkrétní příklad změny β -D-fruktopyranosy na β -D-fruktofuranosu se bude $\Delta\mathcal{E}_L$ i $\Delta\mathcal{E}_P$ rovnat hodnotě, kterou jsme si označili ε_1 .

Teplota je nejen obecná vlastnost, ale přímo fyzikální veličina. Je to ale veličina mnohem tajemnější, než třeba délka. Když ve starých dobách chtěli lidé nějakým číslem popsat vzdálenost, mohli ji jednoduše porovnat s nějakým tělesným rozměrem. Říkalo se, že most je dlouhý šedesát stop nebo šedesát loktů. To si každý dokázal představit, protože chodidla i předloktí různých dospělých lidí jsou přibližně stejně dlouhá (asi 30 cm). Teplotu věcí kolem nás sice můžeme také porovnávat s naší tělesnou teplotou (podle toho jim říkáme *studené* a *teplé*), co ale znamená, že teplota je dvakrát větší?

Můžeme mít dojem, že možná dříve bylo těžké určit, kolikrát je teplota jednoho tělesa větší než teplota druhého, ale dnes to není žádný problém. Máme přece teploměry. Říkají nám ale naše teploměry, kolikrát je například větší naše tělesná teplota než teplota vzduchu kolem nás? Řekněme, si strčíme lékařský teploměr pod paži a naměříme teplotu 36°C . Pak se podíváme za okno na venkovní teploměr, který ukazuje 9°C . Jednoduchý výpočet nám říká, že $36 : 9 = 4$. Znamená to, že naše teplota je čtyřikrát větší, než teplota venku? Představme si, že bychom použili americké teploměry, které neukazují stupně Celsia, ale stupně Fahrenheita. Pak bychom pod paži naměřili 97°F a za oknem $48,5^\circ\text{F}$. Ted' to zase vypadá, že naše teplota je dvakrát větší, než teplota venku, protože $97 : 48,5 = 2$. Zjistili jsme hroznou věc: ani moderní teploměry nám neříkají, kolikrát je jedna teplota větší, než druhá. Přesně umíme říci jenom to, jestli jsou dvě teploty stejné, nebo různé. A s tím si budeme muset na chvíli vystačit.

Cestu ke stavu, ve kterém mají dva předměty stejnou teplotu, ukazuje *nultá věta termodynamiky*: pokud dva předměty ponecháme dostatečnou (v naší virtuální realitě nekonečnou) dobu v kontaktu, budou mít stejnou teplotu. V tomto případě víme, že teplo nemá důvod přecházet z jednoho předmětu na druhý. Tomuto zvláštnímu případu říkáme *tepelná rovnováha*. A právě pro tento případ budeme počítat vnitřní energie virtuálních kouzelných skříňek. V našich výpočtech budeme předpokládat, že různé kouzelné skříňky jsou pořád v tepelné rovnováze, mají stále stejnou teplotu. Proto potřebujeme, aby se vzájemně ovlivňovaly, přesněji řečeno, aby si byly schopny vzájemně vyměňovat teplo. Když se v jedné skříňce na okamžik teplota nepatrně zvýší, tato skříňka ihned předá trochu tepla okolním skříňkám. To by mělo samozřejmě způsobit zvýšení teploty v okolí. V naší virtuální realitě ale umíme zahřátí okolí zabránit. Jak je to možné? Představme si, že naše kouzelné skříňky mají tvar krychle. Každá krychle se dotýká každou svou stěnou šesti dalších krychlí, kterým předá teplo. Do každé sousední krychle tak přejde jen šestina tepla uvolněného z prostřední krychle. Ale i okolní krychle jsou obklopeny dalšími krychlami, kterým mohou předat nadbytečné teplo. Takto se teplo rozšíří do všech krychlí, které popisují náš virtuální roztok. Protože naše výpočty chceme provádět pro obrovská množství kouzelných skříňek, každá z nich se ohřeje jen zcela zanedbatelně. Okolní skříňky tak slouží jako *tepelná lázeň*.

3.3 Tepelné stroje

V kapitole 3.2 jsme si řekli, že práce, kterou konáme, když na molekuly působíme silou, se může částečně přeměnit na teplo. Platí to ale i naopak. Molekuly, kterým dodáme zahřátím teplo, pro nás mohou nějakou práci vykonat. Molekuly, nebo lépe kouzelné skříňky s molekulami, se tedy mohou chovat jako *tepelné stroje*. Zdá se, že jsme se od chemické rovnováhy dostali hodně daleko, někam k turbínám a parním strojům. Tato odbočka nám ale umožní pochopit, co se vlastně skrývá za tajemnou veličinou, které říkáme teplota a kterou vlastně ani teploměrem neumíme pořádně změřit. A právě teplota bude nakonec tím posledním dílkem, který nám umožní složit hlavolam chemické rovnováhy.

Jakým způsobem můžeme zkoumat kouzelnou skříňku chovající se jako tepelný stroj? Představme si, že skříňka má tvar hranolu, jehož jedna stěna může volně klouzat jako píst (obrázek 3.1A). Dva rozměry skříňky jsou tedy pevně dané, třetí se mění s polohou pístu. Dovnitř skříňky nevidíme, ale víme, že molekuly občas narazí na pohyblivou stěnu. Ačkoli náplň tepelných strojů mohou být plyny i kapaliny, pro jednoduchost budeme předpokládat, že naše kouzelná skříňka je naplněna plynem. Dále budeme předpokládat, že pohyblivá stěna v naší virtuální realitě klouže opravdu volně, bez tření, a při nárazu molekuly se nijak nezmění (nedeformuje, neohřívá). V tomto případě by náraz první molekuly měl stěnu uvést do rovnoměrného přímočarého pohybu (předat jí nějakou hybnost) a náraz každé další

molekuly by měl pohyb stěny více urychlit. Abychom zabránili nekontrolovanému zrychlování pístu, budeme na něj z druhé strany, zvenčí, působit nějakou *vnější silou* \vec{F}_{ex} . Pokud bude tato síla působit kolmo na píst, můžeme velikost síly F_{ex} vydělit plochou pístu σ a získáme *vnější tlak* P_{ex} , kterým na píst působíme *my*. Tento tlak se bude nejspíš lišit od tlaku molekul P ve skříňce, který neznáme. Nejjednodušší by bylo, kdybychom na píst působili konstantním tlakem, který by se neměnil, ať už by se uvnitř skříňky dělo cokoli. Toho lze dosáhnout například tak, že na píst budeme působit konstantní silou nějakého závaží. Nebo můžeme umístit celou skříňku do větší nádoby, ve které udržujeme stálý tlak, který působí zvnějšku na píst. Co se bude přitom dít?

Pokud bude tlak P uvnitř skříňky větší, než náš vnější tlak P_{ex} , budou molekuly posouvat píst ven ze skříňky. Tím ale poroste objem skříňky V . Až budeme v části 4.1 hledat, co se pod pojmem tlak plynu vlastně skrývá, zjistíme, že tlak P je nepřímo úměrný objemu V (rovnice 4.7). Proto se bude se zvětšováním objemu tlak uvnitř skříňky snižovat, dokud neklesne na hodnotu P_{ex} . V tomto okamžiku dosáhneme *mechanické rovnováhy*, tlaky se vyrovnají a píst nebude mít důvod pohybovat se ani na jednu, ani na druhou stranu. Než se ale tlaky vyrovnaly, vytlačily molekuly ve skříňce píst o nějakou hodnotu Δx . Jde o proces *nevratný*, píst se při něm pohybuje jen jedním směrem, směrem k ustanovení mechanické rovnováhy. Protože jsme na píst působili konstantní silou F_{ex} proti směru jeho pohybu, vykonal pro nás stroj práci

$$W = -F_{\text{ex}}\Delta x. \quad (3.2)$$

Pravou stranu této rovnice můžeme rozšířit hodnotou plochy pístu σ , tedy hodnotou σ vynásobit dráhu Δx a vydělit silou \vec{F}_{ex} . Dostaneme tak stejnou práci vyjádřenou pomocí vnějšího tlaku P_{ex} a změny objemu skříňky ΔV :

$$W = -\frac{F_{\text{ex}}}{\sigma}\Delta x \cdot \sigma = -P_{\text{ex}}\Delta V. \quad (3.3)$$

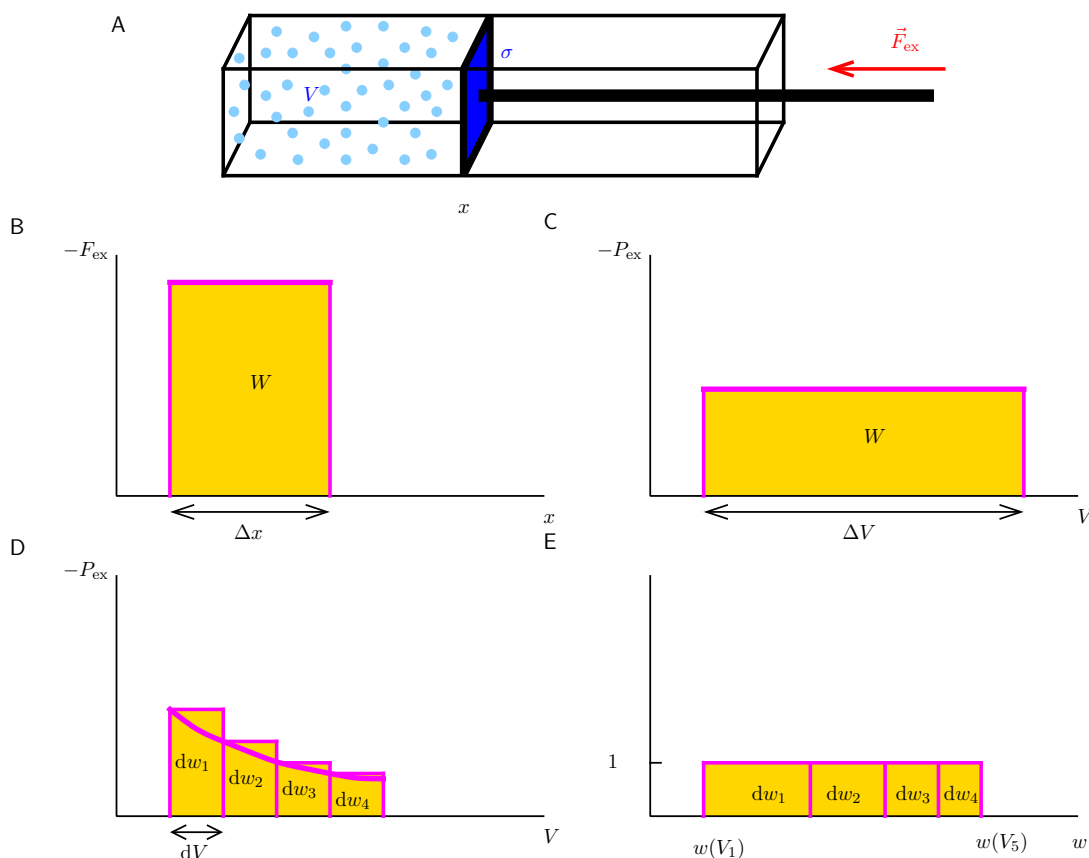
3.4 Vratné děje a malé změny

Všimněme si, že vykonaná práce je určena vnějším tlakem P_{ex} , rovnice 3.3 nám nic neříká o tlaku molekul v kouzelné skříňce. Když bychom například skříňku během vyrovnávání tlaku postupně zahřívali a chladili, měnil by se tlak P jinak, než v původním pokuse. Pokud bychom ale zahřívání a chlazení prováděli šikovně tak, aby píst nakonec doputoval do stejného místa, byla by vykonaná práce stejná. Z hodnoty $-P_{\text{ex}}\Delta V$ bychom se tak vůbec nedozvěděli, že se s naší kouzelnou skříňkou dělo něco jiného.

Protože nastavovat a měřit můžeme pouze vnější tlak P_{ex} , existuje jen jediná možnost, jak sledovat tlak P během experimentu. Udržovat kouzelnou skříňku v mechanické rovnováze během celého pokusu, již od samého začátku. Tedy měnit vnější tlak P_{ex} průběžně tak, aby se rovnal tlaku uvnitř skříňky P . Pak bude v každém okamžiku platit $P_{\text{ex}} = P$, takže měřením vnějšího tlaku P_{ex} budeme automaticky sledovat průběh tlaku molekul ve skříňce P . Protože budou během celého pokusu tlaky na obou stranách pístu stejné, půjde o proces *vratný*. Nepatrné zvýšení tlaku na jedné či druhé straně pístu posune píst jedním či druhým směrem.

Mechanická rovnováha ale nestačí. Vnitřní energii mění nejen dodaná či vykonaná práce, ale i výměna tepla. Přenos tepla má přitom jasný směr. Těleso s vyšší teplotou vždy předává teplo tělesu s nižší teplotou. Měla by nás tedy zajímat i teplota uvnitř kouzelné skříňky. Narážíme tu ale na stejný problém, jako v případě tlaku. Měřit můžeme pouze vnější teplotu, k teplotě uvnitř kouzelné skříňky přístup nemáme. Také řešení tohoto problému je stejné, jak jsme si ukázali v případě tlaku. Musíme kouzelnou skříňku udržovat také v *tepelné rovnováze*. Měnit vnější teplotu průběžně tak, aby se vždy rovnala teplotě molekul uvnitř kouzelné skříňky. Opět tak půjde o *vratný* děj. Nepatrné zvýšení teploty uvnitř nebo vně kouzelné skříňky způsobí maličký přenos tepla jedním či druhým směrem.

Vysvětlili jsme si, proč se ke zkoumání vlastností molekul hodí *vratné* tepelné stroje. Zároveň si ale musíme přiznat nevýhody takových strojů. Udržování mechanické a tepelné rovnováhy vyžaduje, aby



Obrázek 3.1: Integrovaní ve výpočtu práce. Kouzelná skříňka s pístem (A), práce jako obsah obdélníku $-F_{\text{ex}} \cdot \Delta x$ (B), práce jako obsah obdélníku $-P_{\text{ex}} \cdot \Delta V$ (C), práce jako součet (integrál) obdélníčků $-P_{\text{ex}} \cdot dV$ (D), práce jako součet (integrál) obdélníčků $dw = -P_{\text{ex}} \cdot dV$, stejně velkých, jako v panelu D, ale jinak orientovaných (E). Detaily jsou popsány v textu.

se všechny změny děly velmi pomalu a teplota a tlak měly vždy dost času se vyrovnat. Takový stroj by nebyl moc užitečný prakticky, ale nás dovede k rozluštění tajemství teploty.

3.5 Práce jako integrál

Neustálé vyrovnávání vnějšího tlaku *vratného* tepelného stroje také přináší jeden výpočetní problém. Vykonanou práci už nemůžeme spočítat jednoduše jako vynásobení konstantního tlaku (nebo konstantní síly) změnou objemu (nebo nebo dráhou, kterou píst urazí). Tlak a síla se nám mění takřka pod rukama, takže výpočet práce je mnohem složitější. Pro nás je tato složitost výtečnou příležitostí procvičit si oblast matematiky zvanou *infinitesimální počet*.

Práci, kterou vykoná píst kouzelné skříňky, na který tlačíme konstantní silou, si můžeme znázornit graficky. Rovnice, popisující tuto práci jako

$$W = -F_{\text{ex}}\Delta x = -P_{\text{ex}}\Delta V, \quad (3.4)$$

nám říká, že velikost W se rovná ploše obdélníku, jehož strany jsou F_{ex} a Δx (obrázek 3.1B) nebo P_{ex} a ΔV (obrázek 3.1C). Pokud si tedy do grafu vyneseme F_{ex} jako funkci proměnné x , nebo P_{ex} jako

funkci proměnné V , je velikost práce rovná (obdélníkové) ploše pod grafem funkce F_{ex} nebo P_{ex} mezi body danými počáteční a konečnou polohou pístu x , nebo počátečním a konečným objemem kouzelné skříňky V . Totéž platí v případě vratného stroje, kdy sílu F_{ex} neboli tlak P_{ex} během pokusu průběžně měníme, abychom stále udržovali mechanickou rovnováhu. Jediným rozdílem je, že grafy funkcí F_{ex} a P_{ex} již nejsou vodorovné (polo)přímky, ale nějaké křivky (obrázek 3.1C). Graficky si takovou plochu dokážeme jistě snadno představit, jak ji ale spočítat?

Můžeme vyjít z představy, jak bychom mohli sílu nebo tlak upravovat. Předpokládejme, že na začátku je poloha pístu x_1 a objem skříňky V_1 . Vnější tlak nastavíme na hodnotu $P_{\text{ex},1}$ tak, aby $P_{\text{ex},1} = P$. V tuto chvíli je vše v pořádku. Poté, co se píst posune o maličký úsek Δx do polohy x_2 a objem vzroste o maličký přírůstek $\Delta V = \sigma \Delta x$ na hodnotu V_2 , ale tlak ve skřínce poklesne a my musíme P_{ex} maličko upravit na hodnotu $P_{\text{ex},2}$. Mechanická rovnováha se nám na chvíli obnoví, ale po dalším posunutí pístu o Δx musíme tlak upravit znovu, tentokrát na hodnotu $P_{\text{ex},3}$. Čemu se rovná vykonaná práce? Mezi polohami pístu x_1 a x_2 byl vnější tlak P_{ex} konstantní, rovný $P_{\text{ex},1}$. Práce vykonanou s tímto nastavením tlaku vypočítat umíme, bude rovná $\Delta w_1 = -P_{\text{ex},1} \Delta V$. Tento výpočet se od rovnice 3.4 liší jen tím, že ΔV je tentokrát jen nepatrná změna objemu, zatímco v rovnici 3.4 šlo o celkovou změnu objemu, která mohla být hodně velká. Vypočtená práce je ale jen malým příspěvkem k celkové práci vykonané během našeho pokusu, příspěvkem za kratičkou chvíli, kdy udržujeme vnější tlak na hodnotě $P_{\text{ex},1}$. Proto jsme si tento příspěvek k celkové práci označili jako Δw_1 . Podobně spočítáme práci při tlaku nastaveném na $P_{\text{ex},2}$ jako $\Delta w_2 = -P_{\text{ex},2} \Delta V$ a tak dále, až do poslední změny objemu s tlakem nastaveným na $P_{\text{ex},n}$. Celkovou energii získáme tak, že jednoduše sečteme

$$W = \Delta w_1 + \Delta w_2 + \Delta w_3 + \dots + \Delta w_n = -(P_{\text{ex},1} \Delta V + P_{\text{ex},2} \Delta V + P_{\text{ex},3} \Delta V + \dots + P_{\text{ex},n} \Delta V), \quad (3.5)$$

což graficky odpovídá ploše pod lomenou čarou připomínající schodiště (obrázek 3.1D). Tento výsledek ale neodpovídá úplně přesně průběhu tlaku P uvnitř kouzelné skříňky. Během doby, kdy byl P_{ex} nastaven na určitou hodnotu, se tlak P přece jen maličko změnil. K dokonalé mechanické rovnováze se přiblížíme tím lépe, čím budou změny Δx a ΔV mezi přenastavením tlaku menší. Změnu objemu blížící se nule můžeme matematicky zapsat pomocí limity

$$dV = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \Delta V, \quad (3.6)$$

kde jsme nekonečně malý rozdíl označili písmenkem d , jak je v matematice zvykem. Takovýto nekonečně malý rozdíl se nazývá *diferenciál*.

Dříve než budeme přemýšlet, jestli něco takového lze spočítat, zamysleme se nad tím, jak vůbec takový nekonečný součet napsat. Součty neboli *sumy* řady nespojitých (*diskrétních*) hodnot je zvykem zapisovat pomocí řeckého písmene sigma s vyznačením prvního a posledního členu řady, které sčítáme. Například součet příspěvků k práci při postupném snižování vnějšího tlaku můžeme stručně zapsat

$$W = \sum_{i=1}^n \Delta w(i) = - \sum_{i=1}^n P_{\text{ex},i} \Delta V. \quad (3.7)$$

Německý matematik Gottfried Wilhelm Leibniz vymyslel roku 1675 zápis, ve kterém součet nekonečně malých a tedy vlastně spojitě se měnících hodnot označil písmenkem S (tímto písmenkem začíná nejen české slovo *součet*, ale i latinské *summa*). Protože sčítáme velmi maličké hodnoty, píšeme také písmenko S hodně hubeně,² takto: \int . Naše nekonečné součty nekonečně maličkých hodnot se zapisují

²Leibniz použil středověký znak, kterým se odlišovalo „s“ na začátku nebo uprostřed slova od koncového „s“.

$$W = \int_0^W dw \quad (3.8)$$

a

$$W = - \int_{V_1}^{V_n} P_{\text{ex}} dV \quad (3.9)$$

a říká se jim *integrály*. Hodnoty proměnné, od které po kterou chceme plochu pod grafem sečíst, zapisujeme pod a nad znak integrálu a říkáme jim *meze*.

Nekonečným zmenšením přírůstků objemu dV mezi úpravami vnějšího tlaku dosáhneme toho, že $P_{\text{ex}} = P$ během celého pokusu. Rovnici 3.9 tedy můžeme přepsat

$$W = - \int_{V_1}^{V_n} P dV. \quad (3.10)$$

K tomu, abychom tento integrál, plochu pod grafem funkce $P(V)$, spočítali, nám pomůže úvaha nad rovnicí 3.8. Rovnice 3.8 nám říká, že sčítáme malé plošky dw . Každá z těchto plošek je jiná, závisí na tom, jaký je v daném okamžiku tlak P . Tento okamžik popisujeme objemem V , který právě v tu chvíli kouzelná skříňka má. Proto zapisujeme tlak jako funkci objemu $P(V)$. V rovnici 3.8 to můžeme zdůraznit zápisem

$$W = \int_0^W dw(V). \quad (3.11)$$

My víme, že každá plocha má obsah $dw(V) = PdV$. Stejně číslo ale dostaneme, když vynásobíme výsledný obsah jedničkou $dw(V) = 1 \cdot dw(V)$. Takový zápis sice vypadá legračně, ale pomůže našim grafickým úvahám.

Graficky si plošky $dw(V)$ můžeme poskládat „nastojato“, tak že jejich šířka bude stále stejná, rovná jedné (obrázek 3.1E). Výška se pak bude rovnat hodnotě $dw(V)$. Plošky si ale můžeme také poskládat „naležato“. V tom případě bude jejich výška byla vždy stejná, rovná jedné. Měnit se bude šířka, která bude rovná $dw(V)$. Šířka jedné plošky bude vlastně rovná změně jakési funkce $w(V)$ při maličké změně objemu V . Graf „naležato“ poskládaných plošek bude obdélník, což je tvar, jehož plochu dokážeme snadno spočítat, pokud známe délky stran. Délka jedné strany (výšky) je rovná jedné. Délka druhé strany (šířky) je rozdíl mezi hodnotou funkce $w(V)$ na začátku pokusu, což je nula, a na konci pokusu, což je hodnota $w(V_n)$ pro poslední hodnotu objemu V_n . Vidíme, že pro výpočet celkové plochy, tedy vykonané práce, stačí znát hodnotu funkce $w(V)$ pro V_1 a V_n :

$$\int_{w(V_1)}^{w(V_n)} dw(V) = 1 \cdot (w(V_n) - w(V_1)) = w(V_n) - w(V_1). \quad (3.12)$$

Naše grafické úvahy nás dovedly k jakési funkci w . Jak tato funkce souvisí s funkcí tlaku $P(V)$? To nám napoví srovnání rovnic 3.8 a 3.10. Protože se rovnají levé strany rovnic, musejí se rovnat i integrály na pravých stranách. To si můžeme zapsat

$$\int_{w(V_1)}^{w(V_n)} dw(V) = - \int_{V_1}^{V_n} P(V) dV, \quad (3.13)$$

kde jsme si zdůraznili, že P a w jsou funkce objemu a že meze, mezi kterými sčítáme dw , jsou hodnotami funkce w pro objemy V_1 a V_n . Pokud jde o průběhy funkcí P a w , tak nás meze příliš nezajímají. Důležitější je srovnání funkcí, které integrujeme

$$dw(V) = -P(V) dV. \quad (3.14)$$

Když vydělíme obě strany přírůstkem objemu dV , získáme funkci tlaku vyjádřenou pomocí změny hodnoty funkce w za maličkou změnu tlaku dV

$$P(V) = - \frac{dw(V)}{dV}. \quad (3.15)$$

Výraz na pravé straně rovnice je *derivace* funkce w podle objemu V .

Uvědomme si, že jsme nezískali to, co jsme chtěli. Pro výpočet integrálu bychom potřebovali vědět, jak vyjádřit funkci w pomocí tlaku. Místo toho, jsme se dozvěděli, jak vyjádřit tlak pomocí funkce w . A to je celá bída počítání integrálů. Neexistuje obecný předpis pro to, jak spočítat plochu pod libovolnou funkcí. Umíme spočítat pouze plochy pod funkcemi, které jsou *derivacemi* již známých funkcí. Základem úspěchu počítání integrálů je proto znalost výsledků počítání derivací co nejvíce různých funkcí. Když máme štěstí, tak mezi výsledky najdeme funkci, jejíž integrál chceme spočítat.

3.6 Derivace jako směrnice tečny ke grafu

Pro počítání integrálů by nám vlastně stačila tabulka návodů, jak spočítat derivace všech běžných matematických funkcí. Takové tabulky snadno najdeme v učebnicích či na internetu. Důležitost derivací si ale zaslouží, abychom jim rozuměli a chápali, z čeho vztahy v tabulkách návodů vychází. Proto se na derivace podíváme trochu detailněji.

Význam derivace si můžeme ukázat na velmi jednoduchém příkladu rychlosti pístu naší kouzelné skříňky. U pístu můžeme předpokládat přímočarý pohyb ve směru, který jsme si označili x . Pokud se pohybuje píst pohybem rovnoměrným, je výpočet rychlosti v jednoduchý:

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta t}, \quad (3.16)$$

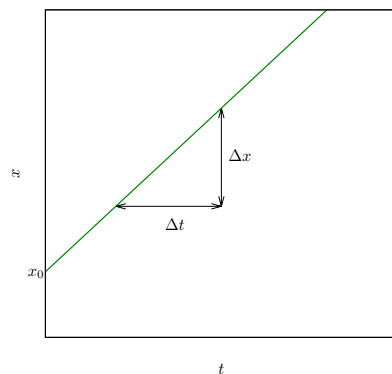
kde Δx je změna polohy pístu na jeho dráze za časový úsek Δt . Pokud se píst pohybuje sice přímočaře, ale nerovnoměrně (chvilku rychleji, chvilku pomaleji), můžeme $\Delta x/\Delta t$ také spočítat, ale číslo bude mít trochu jiný význam, bude to *průměrná rychlost* za časové období Δt . Jak bychom mohli spočítat okamžitou rychlost v čase t ? Mohli bychom začít tím, že spočítáme průměrnou rychlost mezi časem t a $t + \Delta t$:

$$v_{\text{průměrná}} = \langle v \rangle = \frac{\Delta x}{\Delta t}. \quad (3.17)$$

Pak můžeme začít zkracovat dobu Δt . Čím bude Δt kratší, tím bude průměrná rychlost bližší okamžité rychlosti v čase t . Kdybychom Δt zkrátili až k nule, měli bychom získat okamžitou rychlost. Nulou sice dělit nesmíme, ale matematika nám nezakazuje mluvit o limitě, jak jsme to udělali, když jsme si potřebovali popsat číslo e . Tentokrát budeme psát

$$v_{\text{okamžitá}} = v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta x}{\Delta t} \right) = \frac{dx}{dt}. \quad (3.18)$$

Tato limita není nic jiného, než *derivace*.

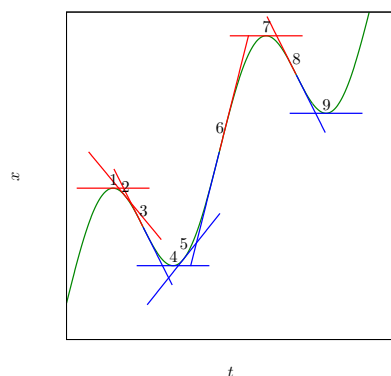


Obrázek 3.2: Graf závislosti x na t pro rovnoměrně přímočarý pohyb. Hodnota s_0 nám udává počáteční polohu pístu.

Zkusme si nakreslit graf závislosti x na t (obr. 3.2). V případě rovnoměrného přímočarého pohybu to bude přímka. Jaký vztah ke grafu má poměr $\Delta x/\Delta t$? Ten nám říká, jaký má přímka sklon: o kolik se změní x (tuto změnu jsme si označili Δx), když se čas změní o Δt . V matematice se takovému číslu popisujícímu sklon přímky říká *směrnice*. Všimněte si, že poměr $\Delta x/\Delta t$ je pořád stejný, ať už vezmeme kratší či delší Δt . To bude platit i tehdy, když budeme Δt zkracovat k nule. Jinými slovy, pro rovnoměrný přímočarý pohyb platí

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{dx}{dt}, \quad (3.19)$$

takže i dx/dt popisuje sklon přímky.



Obrázek 3.3: Graf závislosti x na t pro nerovnoměrně přímočarý pohyb (zeleně). Červené a modré úsečky ukazují sklony tečen pro různé hodnoty t . Červená barva je použita, kde je funkce konkávní (pod tečnou), modrá barva je použita, kde je funkce konvexní (nad tečnou).

A teď se podívejme na graf závislosti x na t pro případ nerovnoměrného přímočarého pohybu (obrázek 3.3). Grafem je křivka, která chvíli roste rychleji a chvíli pomaleji. V tomto grafu nám dx/dt popisuje sklon *tečny ke grafu* naryšované pro daný čas t . Také vidíme, že se tento sklon mění s měnícím se časem. To znamená, že derivace $v = dx/dt$ závisí na čase, neboli je *funkcí času*.

Se směrnicí souvisí také jedno velmi užitečné použití derivací: popis *tvaru* grafu funkce. Kladná směrnice znamená že funkce roste (například bod 5 na obrázku 3.3), záporná směrnice, že funkce klesá (například bod 2 na obrázku 3.3). Všimněme si také, že když divoká závislost x na t pro případ nerovnoměrného přímočarého pohybu prochází vrcholem (matematicky přesně *ostrým lokálním maximem* body 1 a 7 na obrázku 3.3) nebo údolím (*ostrým lokálním minimem* body 4 a 9 na obrázku 3.3), je tečna vodorovná. Směrnice vodorovné tečny je nula. Pokud se tedy na derivaci $v = dx/dt$ díváme jako na funkci času, vidíme, že pro ostré lokální maximum a minimum funkce x prochází funkce v nulou.

Liší se nějak průběh v pro lokální maximum a minimum? Ano. Když prochází x lokálním maximem, v klesá, a když prochází x lokálním minimem, v stoupá. Jak vidíme, mezi ostrým lokálním maximem a minimem rozlišuje směrnice funkce v , tedy okamžité zrychlení $a = dv/dt$. Vzhledem k x je a *druhou derivací*. Pokud je zrychlení kladné, směrnice tečny k funkci x roste (nebo, pokud x klesá, směrnice je čím dál méně zápornější). Pro takové zrychlení je tečna vždy pod grafem a graf funkce x je *konvexní* (vyboulený nahoru). Pokud je naopak zrychlení záporné, směrnice tečny k funkci x se snižuje (nebo, pokud x klesá, směrnice je čím dál zápornější). Pro takové zrychlení je tečna vždy nad grafem a graf funkce x je *konkávní* (vyboulený dolů).

Děje se něco zajímavého v místě, kde prochází nulou druhá derivace? Děje. Pro tuto hodnotu protne tečna graf funkce x , funkce x se změnila z *konkávní* na *konvexní* (body 2 a 8 na obrázku 3.3) nebo naopak (bod 6 na obrázku 3.3). Takovému místu na grafu funkce se říká *inflexní bod*.

Ale pozor, nulová první derivace nemusí vždy znamenat maximum nebo minimum, ani nulová druhá derivace neznamena vždy inflexní bod, jak si ukážeme později. Obecně lze říci, že určování lokálních maxim a minim na základě nulové první derivace a určování inflexních bodů na základě nulové druhé derivace selhávají, pokud se i vyšší derivace rovnají nule.

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{d^2x}{dt^2}. \quad (3.20)$$

Z matematického pohledu se v našich úvahách vyskytly dvě funkce času: x a v . Otázka nejen zajímavá z pohledu matematiky, ale také užitečná z pohledu fyziky, je: Pokud umím matematicky zapsat závislost x na čase, existuje nějaké matematické pravidlo, které mi okamžitě řekne, jak bude na čase záviset funkce v , která je derivací funkce x ? Odpověď je ano, alespoň pro „rozumné“ funkce x . Ukážeme si to na několika příkladech.

3.7 Derivace polynomiálních funkcí

Jako první příklad funkce, kterou lze snadno derivovat, nám poslouží funkce tvořená *polynomem* neboli *mnohočlenem* proměnné t :

$$f(t) = c_0 + c_1t + c_2t^2 + \dots + c_nt^n. \quad (3.21)$$

Nejprve si uvědomíme, že derivaci celého mnohočlenu získáme jednoduše sečtením derivací jednotlivých členů:

$$\begin{aligned} \frac{df}{dt} &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{c_0 + c_1(t + \Delta t) + c_2(t + \Delta t)^2 + \dots + c_n(t + \Delta t)^n - (c_0 + c_1t + c_2t^2 + \dots + c_nt^n)}{\Delta t} = \\ &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{c_0 - c_0}{\Delta t} + \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{c_1(t + \Delta t - t)}{\Delta t} + \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{c_2((t + \Delta t)^2 - t^2)}{\Delta t} + \dots + \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{c_n((t + \Delta t)^n - t^n)}{\Delta t}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Odvodíme si postup počítání derivace pro jakýkoli řád mnohočlenu n

$$\frac{dc_n t^n}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{c_n ((t + \Delta t)^n - t^n)}{\Delta t}. \quad (3.23)$$

Vytknutím t^n před závorku získáme v čitateli výraz

$$\left(1 + \frac{\Delta t}{t}\right) \cdots n\text{-krát} \cdots \left(1 + \frac{\Delta t}{t}\right) - 1 = n \frac{\Delta t}{t} + \text{výrazy s vyššími mocninami zlomku } \frac{\Delta t}{t}, \quad (3.24)$$

který jsme spočítali již dříve v rovnici 2.33. Když výsledek vynásobíme zpět t^n , dospějeme k obecnému předpisu

$$\frac{d(c_n t^n)}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{c_n t^{n-1} \Delta t}{\Delta t}. \quad (3.25)$$

Když si shrneme všechny vztahy, které jsme odvodili, získáme předpis pro výpočet derivace jakékoli polynomiální funkce

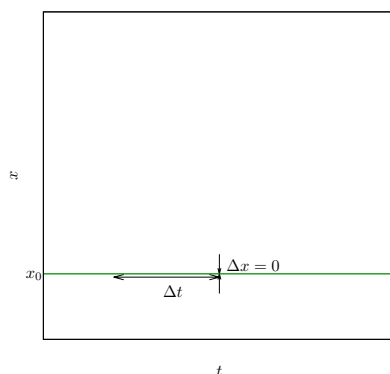
$$\frac{df}{dt} = \frac{d(c_0 + c_1 t + c_2 t^2 + \cdots + c_n t^n)}{dt} = \frac{dc_0}{dt} + \frac{d(c_1 t)}{dt} + \frac{d(c_2 t^2)}{dt} + \cdots + \frac{d(c_n t^n)}{dt} = c_1 + 2c_2 t + \cdots + n c_n t^{n-1}. \quad (3.26)$$

Pozoruhodné na tomto předpisu je, že derivací ztrácíme informaci o konstantním členu c_0 , zatímco ostatní konstanty c_1 až c_n derivování přežijí. Jinými slovy, existuje nekonečně mnoho funkcí w , které se liší konstantním členem a přitom mají stejnou derivaci.

3.8 Expanze do vakua

Pojďme se podívat na derivace jednotlivých mocninných funkcí. Začneme derivací konstantního členu. Jako příklad nám může opět posloužit dráha, kterou urazí píšť přímočarým pohybem. Pokud se x nemění (píšť se nepohybuje), je jeho rychlost nulová. Totéž říká limita

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{dx}{dt} = 0. \quad (3.27)$$



Obrázek 3.4: Graf závislosti x na t pro píšť v klidu. Hodnota x_0 nám udává počáteční polohu píšť.

Graf funkce x je vodorovná čára, její směrnice je všude nula (obr. 3.4). Totéž popisuje limita prvního členu v rovnici 3.22: $c_0 - c_0$ v čitateli je vždy přesně nula a nulou zůstane i po vydělení sebemenším Δt .

V případě tepelného stroje nás více než pohyb pístu zajímá vykonaná práce. Proto budeme v našich dalších úvahách zkoumat funkci w , jejíž hodnoty nám udávají, kolik práce kouzelná skříňka vykoná (rovnice 3.12). Budeme přitom využívat zjištění, že vnější tlak se rovná $-dw/dV$ a vnější síla je rovna $-dw/dV$.

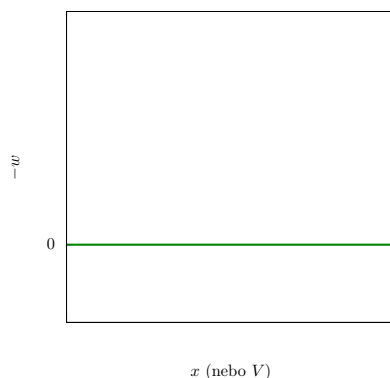
Čemu by se rovnala práce $-W$ vykonaná kouzelnou skříňkou, kdyby byla funkce $-w$ konstantní? Kdyby její hodnota pro jakýkoli objem byla rovna nějaké konstantě c_0 ? Meze integrálu

$$- \int_{w(V_1)}^{w(V_n)} dw(V), \quad (3.28)$$

kterými jsou hodnoty funkce $-w$ pro počáteční objem V_1 a konečný objem V_n , by byly pro oba objemy stejné, rovné c_0 . Integrál, popisující vykonanou práci, by byl roven nule

$$-W = \int_{w(V_1)}^{w(V_n)} dw(V) = - \int_{c_0}^{c_0} dw(V) = -w(V_n) - (-w(V_1)) = c_0 - c_0 = 0. \quad (3.29)$$

Pokud budeme vycházet ze situace, kdy v čase $t = 0$ kouzelná skříňka zatím žádnou práci nevykonala, bude v čase $t = 0$ hodnota funkce $-w$ rovná nule. A nulovou zůstane, protože studujeme případ, kdy je w konstantní (obrázek 3.5).



Obrázek 3.5: Závislost funkce $-w$ (zeleně) na poloze pístu x (nebo objemu V) při expanzi proti nulové síle (nulovému tlaku).

Jaký průběh tlaku vnější síly F_{ex} nebo vnějšího tlaku P_{ex} by odpovídal konstantní funkci $-w$? To umíme spočítat snadno

$$F_{\text{ex}} = -\frac{dw}{dx} = -\frac{dc_0}{dx} = 0, \quad P_{\text{ex}} = -\frac{dw}{dV} = -\frac{dc_0}{dV} = 0. \quad (3.30)$$

Jak vidíme, konstantní w odpovídá *expanzi do vakua*, kdy kouzelnou skříňku neobklopují žádné molekuly ani na píst nepůsobíme žádnou silou, takže vnější tlak na píst je nulový. Všimněme si také, že stejný výsledek dostaneme pro *jakoukoli* hodnotu konstanty c_0 .

3.9 Expanze proti konstantnímu tlaku

V příkladech počítání derivací pokračujeme lineární funkcí. Tento příklad jsme si už popsali na obrázku 3.2) pro rovnoměrný přímočarý pohyb pístu $x = x_0 + vt$, kde rychlost $v = dx/dt$ je stejná pro jakýkoli čas t . Obecně pro lineární funkci $f(t) = c_1 t$ můžeme psát

$$\frac{d(c_1 t)}{dt} = c_1. \quad (3.31)$$

Pokud jde o kouzelnou skříňku, lineárně rostoucí vykonaná práce $-w$ odpovídá příkladu se kterým jsme začínali, když na píst působil konstantní tlak P_{ex} proti pohybu pístu:

$$-W = \int_{w(V_1)}^{w(V_n)} dw(V) = - \int_{V_1}^{V_n} P_{\text{ex}} dV = P_{\text{ex}} \int_{V_1}^{V_n} dV = P_{\text{ex}}(V_n - V_1), \quad (3.32)$$

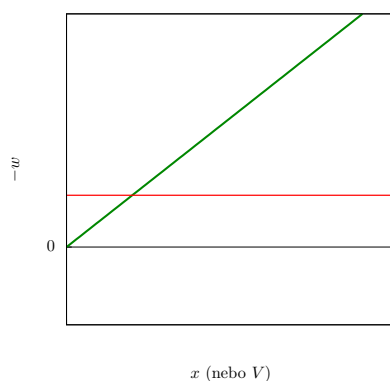
protože

$$P_{\text{ex}} = \frac{d(P_{\text{ex}} V)}{dV} \quad (3.33)$$

a zároveň

$$P_{\text{ex}} = - \frac{dw}{dV}. \quad (3.34)$$

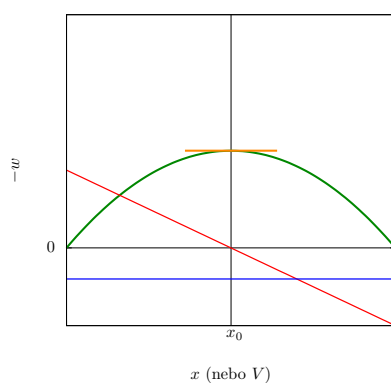
Graficky je průběh funkce $-w$ i její první derivace znázorněn na obrázku 3.6. Funkce $-w$, představující vykonanou práci, s rostoucím x (nebo V) lineárně roste (zelená přímka), čemuž odpovídá konstantní kladná první derivace (konstantní opačná, tedy záporná vnější síla nebo tlak), znázorněná červeně. Takový graf je vlastně fyzikálně nesprávný, svislá osa by měla být pro první derivaci jiná, protože síla (nebo tlak) je jiná veličina, než práce, a měla by být uváděna v jiných jednotkách, které by měly být v grafu jasně vyznačeny. Naše ledabylé zobrazení má ale jednu výhodu, snadno se v něm porovnávají hodnoty naší funkce a jejich derivací pro stejné hodnoty x (nebo V).



Obrázek 3.6: Závislost funkce $-w$ (zeleně) na poloze pístu x (nebo objemu V) při expanzi proti konstantní síle (konstantnímu tlaku). Průběh první derivace w (tedy síly F_{ex} nebo tlaku P_{ex}) je zakreslen červeně do stejného grafu.

3.10 Expanze proti lineárně klesajícímu tlaku

Představme si, že sílu působící proti pohybu pístu snižujeme úměrně tomu, jak se posouvá poloha pístu (obrázek 3.7). V takovém případě zkoumaná funkce $-w$ poroste čím dál pomaleji. V jisté poloze pístu, která je na obrázku 3.7 označena x_0 a odpovídá určitému objemu V_0 , síla klesne na nulu. Při této poloze dosáhne funkce $-w$ maxima. Pokud bude změna síly F_{ex} pokračovat, začne působit na píst v opačném směru. Nebude již působit proti expanzi molekul, naopak bude rozpínání molekul pomáhat tahem na píst ve směru expanze. Tomu bude odpovídat formálně záporný vnější tlak. Skříňka nebude dále žádnou práci konat, naopak my budeme vynakládat práci na další pohyb pístu, takže hodnota $-w$ začne klesat. Pokud budeme pokračovat dostatečně dlouho, může celková dodaná práce převážit vykonanou což se projeví změnou znaménka funkce w (ze záporného na kladné).



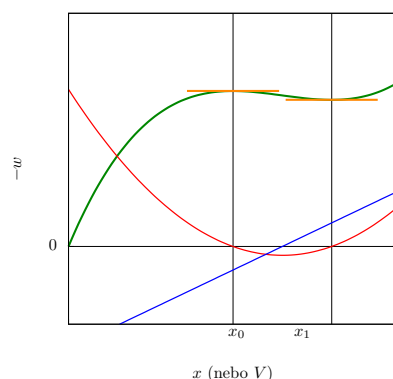
Obrázek 3.7: Závislost funkce $-w$ (zeleně) na poloze pístu x (nebo objemu V) při expanzi proti lineárně klesající síle (lineárně klesajícímu tlaku). Tečna ke grafu funkce $-w$ pro polohu pístu x_0 je znázorněna oranžově. Průběhy první derivace $-w$ (tedy síly F_{ex} nebo tlaku P_{ex}) a druhé derivace $-w$ jsou zakresleny červeně a modře do stejného grafu.

Pro polohu pístu x_0 by byla tečna ke grafu funkce $-w$ vodorovná, což odpovídá nulové hodnotě první derivace $-w$ podle x (vnější síly). Červený graf první derivace na obrázku 3.7 skutečně nulou prochází. Nulová první derivace může ovšem značit maximum i minimum. Ty by měla rozlišit druhá derivace, znázorněná na obrázku 3.7 modře. Záporná hodnota na obrázku opravdu odpovídá maximum.

Průběh funkce $-w$ může procházet maximem i minimem. To je znázorněno na obrázku 3.8, kde se vnější síla (a tlak) mění složitějším způsobem. Síla s rostoucím x klesá, při poloze pístu x_0 prochází nulou, chvíli působí ve směru pohybu pístu, v poloze pístu x_1 prochází nulou podruhé a dále opět roste proti směru expanze. Tento průběh popisuje červený graf první derivace $-w$ (vnější síly nebo tlaku) na obrázku 3.8, který protíná nulu pro x_0 a x_1 . Přitom druhá derivace, znázorněná modře, je v poloze pístu x_0 záporná a v poloze pístu x_1 kladná. To odpovídá maximum $-w$ pro x_0 a minimum pro x_1 . Mezi polohami pístu x_0 a x_1 $-w$ klesá v souladu ze zápornou hodnotou první derivace. Uprostřed mezi x_0 a x_1 se také nachází poloha pístu, pro kterou prochází druhá derivace nulou. V souladu s pravidlem o nulové druhé derivaci je pro tuto polohu pístu na grafu funkce $-w$ *inflexní bod*. Tečna protíná graf funkce $-w$, funkce $-w$ se změní z *konkávni* na *konvexní*.

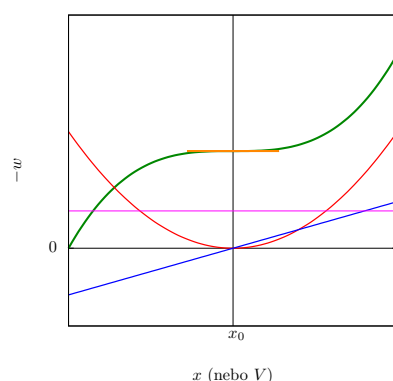
3.11 Expanze proti parabolicky se měnícímu tlaku

Podívejme se teď na zvláštní případ, kdy má závislost vnější síly na poloze pístu tvar paraboly, která se právě dotýká nuly pro polohu x_0 , jak ukazuje červený graf na obrázku 3.9. V této poloze je tedy první derivace rovna nule. Přesto funkce $-w$ neprochází při této hodnotě ani minimem ani maximem.



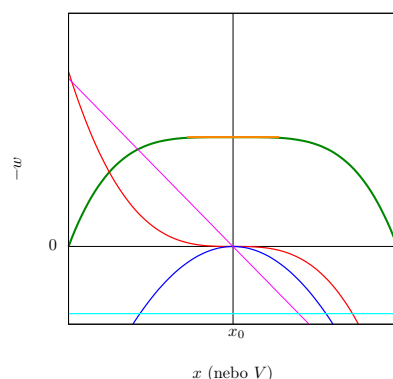
Obrázek 3.8: Závislost funkce $-w$ (zeleně) na poloze pístu x (nebo objemu V) při expanzi proti síle měnící se jako funkce $c_2(x - x_0)^2 + c_1(x - x_0)$ (tlaku měnícímu se jako funkce $c_2(V - V_0)^2 + c_1(V - V_0)$, s kladným c_2 a záporným c_1). Tečny ke grafu funkce $-w$ pro polohy pístu x_0 a x_1 jsou znázorněny oranžově. Průběhy první derivace $-w$ (tedy síly F_{ex} nebo tlaku P_{ex}) a druhé derivace $-w$ jsou zakresleny červeně a modře do stejného grafu.

Proč tomu tak je? Pro x_0 je nulová i druhá derivace, znázorněná modře. Druhá derivace rovná nule znamená *inflexní bod*, který se v tomto případě nachází v poloze pístu, kdy je první derivace $-w$ nulová. Jak vidíme, pravidlo, že nulová první derivace znamená maximum nebo minimum, teď neplatí, nulové druhé derivace jej ruší.



Obrázek 3.9: Závislost funkce $-w$ (zeleně) na poloze pístu x (nebo objemu V) při expanzi proti síle (tlaku) měnící se jako parabolická funkce polohy pístu (objemu). Tečna ke grafu funkce $-w$ pro polohu pístu x_0 je znázorněna oranžově. Průběhy první derivace $-w$ (tedy síly F_{ex} nebo tlaku P_{ex}), druhé a třetí derivace $-w$ jsou zakresleny červeně, modře a purpurově do stejného grafu.

Prozkoumejme ještě jeden případ, kdy závislost vnější síly na poloze pístu má tvar *kubické paraboly*, která protíná nulu pro polohu pístu x_0 (červený graf na obrázku 3.10). Také v tomto případě se první i druhá derivace funkce $-w$ rovnají nule pro polohu pístu x_0 , funkce $-w$ však nemá pro x_0 inflexní bod, ale maximum (zelený graf na obrázku 3.10). Co se stalo? Zvítězilo tentokrát pravidlo o nulové první derivaci a maximum/minimu nad pravidlem o druhé derivaci a inflexním bodu? Pokud ano, podle co nám říká, že nejde o minimum, když je druhá derivace nulová? Vysvětlením je, že i třetí derivace (purpurový graf na obrázku 3.10) je v poloze x_0 rovná nule. V tomto případě rozhoduje to, že čtvrtá derivace (azurový graf na obrázku 3.10) je záporná, což odpovídá maximumu.



Obrázek 3.10: Závislost funkce $-w$ (zeleně) na poloze pístu x (nebo objemu V) při expanzi proti síle (tlaku) mění se jako kubická funkce polohy pístu (objemu). Tečna ke grafu funkce $-w$ pro polohu pístu x_0 je znázorněna oranžově. Průběhy první derivace $-w$ (tedy síly F_{ex} nebo tlaku P_{ex}), druhé, třetí a čtvrté derivace $-w$ jsou zakresleny červeně, modře, purpurově a azurově do stejného grafu.

Tabulka 3.1: Vztah mezi tvarem funkce $f(t)$ a jejími derivacemi $d^n f(t)/dt^n$ v bodě t_0 .

Část	n	$d^n f(t)/dt^n$	funkce f v bodě t_0
A			
	sudé	> 0	má ostré lokální minimum
	sudé	< 0	má ostré lokální maximum
	liché	> 0	roste
	liché	< 0	klesá
B			
	sudé	> 0	je ryze konvexní
	sudé	< 0	je ryze konkávní
	liché	> 0	má inflexní bod a přechází z polohy pod tečnou nad tečnu
	liché	< 0	má inflexní bod a přechází z polohy nad tečnou pod tečnu

Jaká jsou tedy obecná a spolehlivá pravidla pro hledání ostrých lokálních minim, maxim a inflexních bodů? Popišme si je pro obecnou funkci f proměnné t . Pokud je pro určitou hodnotu proměnné t (označme si tuto hodnotu t_0) n -tá derivace funkce f nenulová, ale všechny nižší derivace jsou nulové, platí závěry v části A tabulky 3.1. Pokud je n -tá derivace funkce f nenulová, ale všechny nižší derivace krom první jsou nulové, platí pro jakoukoli hodnotu první derivace závěry v části B tabulky 3.1.

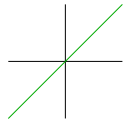
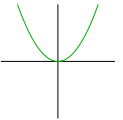
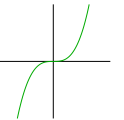
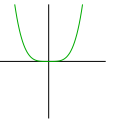
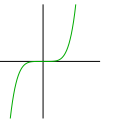
Jako konkrétní příklady funkcí s více nulovými derivacemi si můžeme vzít jednoduché mocninné funkce t^k . Tabulka 3.2 shrnuje hodnoty jejich derivací a tvary pro $t = 0$.

3.12 Určité a neurčité integrály

K počítání integrálů můžeme přistoupit dvěma způsoby. Cílem prvního přístupu je spočítat plochu pod grafem funkce v určitých mezích, tedy získat jedno konkrétní číslo. Příkladem je výpočet vykonané práce W při zvětšení kouzelné skříňky z objemu V_1 na objem V_2 . Pokud bychom například z nějakého důvodu tlak lineárně zvyšovali o deset megapascalů na zvýšení objemu o jeden litr (označme si tuto konstantu úměrnosti k), byla by vykonaná práce rovna

Tabulka 3.2: Vztah mezi tvarem funkce t^k a jejími derivacemi $d^n(t^k)/dt^n$ v bodě $t = 0$. Hodnoty derivací, které jsou nulové pro všechna reálná čísla, jsou uvedeny černě. Hodnoty derivací, které jsou nulové jen pro $t = 0$, jsou uvedeny červeně. Hodnoty derivací, které jsou kladné pro $t = 0$, jsou uvedeny modře. Tvar funkce v bodě $t = 0$ je schematicky znázorněn a popsán na posledním řádku tabulky (ve schematických grafech jsou osy znázorněny černě a funkce ZZ)

n	$d^n(t)/dt^n$	$d^n(t^2)/dt^n$	$d^n(t^3)/dt^n$	$d^n(t^4)/dt^n$	$d^n(t^5)/dt^n$
1 (lichá)	1	2t	3t ²	4t ³	5t ⁴
2 (sudá)	0	2	6t	12t ²	20t ³
3 (lichá)	0	0	6	24t	60t ²
4 (sudá)	0	0	0	24	120t
5 (lichá)	0	0	0	0	120

					
v $t = 0$	roste	má minimum	má inflexní bod	má minimum	má inflexní bod

$$W = \int_{w(V_1)}^{w(V_n)} dw = - \int_{V_1}^{V_n} P_{\text{ex}} dV = - \int_{V_1}^{V_n} kV dV = -\frac{1}{2}k(V_n^2 - V_1^2). \quad (3.35)$$

Ve výpočtu jsme využili znalosti z části 3.7, že derivací kvadratické funkce $c_2 t^2$ je lineární funkce $2c_2 t$. Pokud tedy proměnnou je objem a konstantu k budeme považovat za koeficient $2c_2$, musí mít funkce w tvar $\frac{1}{2}kV^2$.

Cílem druhého přístupu je nikoli výpočet nějakého čísla, ale odvození tvaru funkce. Příkladem může být odvození tvaru funkce w pro naši kouzelnou skříňku, za předpokladu, že se tlak P_{ex} opět lineárně roste s objemem

$$w = - \int P_{\text{ex}} dV = - \int kV dV = -\frac{1}{2}kV^2 + c_0. \quad (3.36)$$

V zápisu tentokrát neuvádíme meze, protože nám jde o obecný průběh funkce. Hlavně si ale všimněme, že výsledek není jednoznačný. Výsledkem je jedna z nekonečného množství funkcí tvaru $-\frac{1}{2}k(V_n^2 - V_1^2) + c_0$, liší se hodnotou konstanty c_0 (konstanta k je známá, rovná deseti megapascalům na litr). Pokud chceme určit průběh funkce w jednoznačně, potřebujeme znát ještě nějaký dodatečný údaj. Takovému údaji se říká *okrajová podmínka*. Může jí být například informace, že na začátku pokusu, kdy píst ještě nevykonal žádnou práci ($w = 0$), má skříňka objem dva litry ($v_0 = 2 \text{ dm}^{-3}$). Konstantu c_0 pak můžeme dopočítat

$$V = V_0 : w = 0 \Rightarrow -\frac{1}{2}kV_0^2 + c_0 = 0 \Rightarrow c_0 = \frac{1}{2}kV_0^2 = \frac{1}{2} \cdot 10^7 \text{ Pa} \cdot 4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = 20 \text{ J}. \quad (3.37)$$

Pokud chceme dvojí přístup k integrování odlišit, mluvíme v prvním případě (s uvedením mezí) o *určitém integrálu* a v druhém případě o *neurčitém integrálu*. Oba přístupy můžeme v případě potřeby kombinovat. Pokud do určitého integrálu napíšeme místo jedné meze nulu a místo druhé obecnou hodnotu proměnné V , získáme místo čísla W funkci w . Pokud naopak do neurčitého integrálu dosadíme konkrétní hodnotu proměnné (a známe okrajovou podmínku), vypočítáme číslo W .

Kapitola 4

Entropie

Science owes more to the steam engine than the steam engine to science.

Lawrenc Joseph Henderson (podle Charlese Coulstona Gillispie)

Matematika: Střední hodnota, derivace logaritmické funkce, derivace součinu, derivace exponenciální funkce, derivace složené funkce, derivace obecné mocniny, exaktní (úplný) a neexaktní (neúplný) diferenciál.

4.1 Tlak plynu

Molekuly plynu se v kouzelné skříňce pohybují různými rychlostmi. Rychlost je veličina vektorová. Pokud ji chceme zapsat, potřebujeme tři čísla, popisující, jak rychle se molekula pohybuje ve třech různých směrech, nejlépe na sebe kolmých, které obvykle popisujeme pomocí souřadnic x, y, z . Při nárazu na píst nás ale zajímá jen jeden směr, ten, ve kterém píst klouže. Zvolme si tedy souřadnici x podél směru pohybu pístu a soustředme se na rychlost v_x v tomto směru. Každá molekula, která narazila na píst, se před srážkou pohybovala rychlostí $v_{x,i}(\text{před})$ a po srážce s rychlostí $v_{x,i}(\text{po})$, kde index i označuje, kterou molekulu a kolikátý její náraz na píst právě popisujeme. Uvědomme si, že před srážkou se molekula pohybovala směrem k pístu (tento směr udává směr osy x) a po srážce se molekula pohybuje zpátky od pístu. Proto $v_{x,i}(\text{před}) > 0$ a $v_{x,i}(\text{po}) < 0$. Pro každý náraz molekuly na píst můžeme spočítat hybnost, kterou molekula předá pístu $m_i v_{x,i}(\text{před}) - m_i v_{x,i}(\text{po}) = \Delta p_{x,i}$.

Platí při nárazech molekul na píst *zákon zachování hybnosti*? Zachování hybnosti by znamenalo, že se kinetická energie nepřemění na žádný jiný druh energie molekul. To by platilo pro molekuly, které se nemohou natahovat, ohýbat, kroutit ani otáčet v prostoru, tedy na molekuly skládající se z jediného atomu (jako je například molekula helia). Navíc by muselo platit, že se kinetická energie nevyužije ani k excitaci elektronů či jader do vyšších energetických stavů. Takovým srážkám se říká *dokonale pružné*. Náplni kouzelné skříňky, která by se takto chovala, se říká *ideální plyn*. Chování molekul helia při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku se od ideálního plynu moc neliší. Totéž platí pro velmi zředěné plyny jiných jednoatomových molekul jako argonu, nebo páry rtuti. Mnohé plyny se ale takto ideálně nechovají. Naštěstí nejdůležitější závěry, ke kterým analýzou tepelných strojů dospějeme, platí obecně, nejen pro ideální plyny. Na ideální plyny se ale občas podíváme, protože nám umožní provádět poměrně jednoduché a přitom přesné výpočty v případech, kdy chování jiných látek jednoduše popsat nelze.

Nyní se soustředíme časový úsek Δt , krátký tak, aby se během něj nestačily dvě molekuly letící k pístu vzájemně srazit a odrazit jiným směrem. Pokud během Δt narazí na píst n molekul, můžeme pro přilétající molekuly spočítat průměrnou rychlost ve směru x

$$\overline{v_x}(\text{před}) = \frac{v_{x,1}(\text{před}) + v_{x,2}(\text{před}) + v_{x,3}(\text{před}) + \cdots + v_{x,n}(\text{před})}{n} \quad (4.1)$$

a průměrnou změnu hybnosti

$$\overline{\Delta p_x} = \frac{\Delta p_{x,1} + \Delta p_{x,2} + \Delta p_{x,3} + \cdots + \Delta p_{x,n}}{n}. \quad (4.2)$$

Změna hybnosti za jednotku času ale není podle druhého Newtonova zákona nic jiného, než síla. Průměrnou sílu, kterou působí jedna molekula na píst, můžeme tedy spočítat

$$\overline{F_x} = \frac{\overline{\Delta p_x}}{\Delta t}. \quad (4.3)$$

Kolik molekul ale stihne během Δt narazit na píst? V průměru tolik, kolik jich je od pístu ve vzdálenosti $\overline{v_x}(\text{před}) \cdot \Delta t$ (tuto vzdálenost stačí během Δt uletět) a letí směrem k pístu. Pokud je v blízkosti pístu koncentrace molekul c , tak můžeme počet molekul, které během Δt narazí na píst, spočítat

$$n = \frac{1}{2} c \cdot \overline{v_x}(\text{před}) \cdot \Delta t \cdot \sigma, \quad (4.4)$$

kde σ je plocha pístu a koncentraci jsme vydělili dvěma, protože předpokládáme, že ve vrstvě před pístem o objemu $\overline{v_x}(\text{před}) \cdot \Delta t \cdot \sigma$ se polovina molekul pohybuje k pístu a polovina od něj. Celková síla, kterou molekuly působí na píst, je tedy

$$\overline{F_x} = n \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{c \cdot \overline{\Delta p_x v_x}(\text{před}) \cdot \Delta t \cdot \sigma}{\Delta t} = c \cdot \overline{\Delta p_x v_x}(\text{před}) \cdot \sigma. \quad (4.5)$$

Vydělením plochou pístu σ získáme hodnotu tlaku, kterým působí na píst *molekuly*

$$P = \frac{1}{2} c \cdot \overline{\Delta p_x v_x}(\text{před}). \quad (4.6)$$

Pokud budou v celé kouzelné skříňce rozptýleny molekuly rovnoměrně, je koncentrace podílem celkového počtu molekul N a objemu kouzelné skříňky V . Pak můžeme tlak vyjádřit

$$P = \frac{1}{2} \frac{N}{V} \overline{\Delta p_x v_x}(\text{před}). \quad (4.7)$$

Někdy je výhodné si převést mechanické veličiny objem a tlak na jednu stranu rovnice

$$PV = \frac{1}{2} N \cdot \overline{\Delta p_x v_x}(\text{před}). \quad (4.8)$$

4.2 Rychlost molekul a teplota

Čemu se rovná pravá strana rovnice 4.8? Pokud jsou v kouzelné skříňce molekuly zředěného¹ jednoatomového plynu jako helia, argonu, nebo páry rtuti, můžeme předpokládat, že se při srážce s pístem (nebo jinou molekulou) téměř nedeformují (vnitřní struktura atomu se nemění). Od stěny pístu se pak odrazí s přesně opačnou rychlostí $m_i v_{x,i}(\text{po}) = -m_i v_{x,i}(\text{před})$ a tedy $\Delta p_{x,i} = 2m_i v_{x,i}(\text{před})$. Naše rovnice bude mít v tomto případě tvar

$$PV = Nm \overline{v_x^2}. \quad (4.9)$$

¹Zředěným plynem budeme rozumět plyn, ve kterém budou molekuly plynu samotné zaujímat mnohem menší objem, než je objem prostoru, ve kterém se nacházejí (kouzelná skříňka).

Zde již nemusíme rozlišovat $v_x(\text{po})$ a $v_x(\text{před})$, protože

$$\overline{v_x^2(\text{po})} = \overline{(-v_x(\text{před}))^2} = \overline{v_x^2(\text{před})} \equiv \overline{v_x^2}. \quad (4.10)$$

I když tlak na píst souvisí jen s pohybem molekul ve směru x , molekuly se v kouzelná skříňce pohybují všemi směry. Podle Pythagorovy věty je druhá mocnina celkové rychlosti rovna

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}. \quad (4.11)$$

Když zanedbáme nepatrnou gravitační sílu (přesněji *tíhu*), molekuly plynu v kouzelná skříňce nemají důvod se pohybovat ve směru y a z jinak, než ve směru x . Proto bude platit

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \Rightarrow \overline{v^2} = 3\overline{v_x^2} \Rightarrow \overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}. \quad (4.12)$$

Po dosazení za $\overline{v_x^2}$ do rovnice 4.9,

$$PV = \frac{1}{3}Nm\overline{v^2}. \quad (4.13)$$

Přitom ale $\frac{1}{2}m\overline{v^2}$ není nic jiného, než průměrná kinetická energie molekuly $\bar{\epsilon}_{\text{kin}}$. Pro zředěný jednoatomový plyn tedy platí

$$PV = \frac{2}{3}N\bar{\epsilon}_{\text{kin}}. \quad (4.14)$$

Pokud bude v kouzelné skříňce ale dvouatomový plyn, třeba dusík, bude vše složitější. Dvouatomová molekula může totiž rotovat. Náraz na píst může molekulu roztočit nebo naopak rychlost její rotace zbrzdit. Kinetická energie přímého letu molekuly se tak může měnit na kinetickou energii jejího otáčení. Navíc může náraz stlačit atomy k sobě a část kinetické energie se tak může přeměnit na potenciální energii atomů v molekule. Další komplikace nastanou, když plyn nebude zředěný a molekuly na sebe budou vzájemně působit. V případě jakékoli jiné náplně kouzelné skříňky, než je zředěný jednoatomový plyn, bude na pravé straně rovnice 4.8 nějaká složitá funkce, závisující na rychlosti molekul, ale ovlivněná i jejich rotací, deformacemi a vzájemným působením mezi molekulami. Obdobně se budou chovat i molekuly mimo kouzelnou skříňku. Pokud v naší virtuální realitě dovolíme stěnám kouzelné skříňky, aby všechny nárazy molekul z jedné strany předávaly molekulám na druhé straně, bude se vnitřní energie přenášet přes stěny, i když molekuly samy nebudou moci stěnami projít. Právě tuto výměnu energie nazýváme *přenosem tepla*. Můžeme tedy očekávat, že složitá funkce na pravé straně rovnice 4.8 bude nějak souviset s tím, čemu říkáme teplota. Síla, kterou molekuly působí na píst, neboli tlak, tak bude kromě objemu skříňky záviset ještě na teplotě.

4.3 Termodynamická teplota

Tepelné stroje pracují v takzvaných *pracovních cyklech*, během kterých se mění teplota. Bude užitečné si tuto teplotu nějak označit. Protože zatím nerozumíme tajemství teploty, použijeme číslo, které vidíme na našem teploměru (například 100 °C nebo 212 °F). Toto číslo si označíme písmenkem θ . Náš stroj bude pracovat mezi dvěma teplotami, nižší si označíme θ_1 a vyšší θ_2 . Námi hledané tajemství teploty nezáleží na tom, jak přesně kdekterý stroj pracuje. Zákonitost, kterou hledáme, platí pro všechny stroje. Ale pro pochopení toho, co se s tepelným strojem děje, bude výhodné, když si představíme, že se pracovní cyklus skládá ze čtyř vratných částí, ve kterých se buď vůbec nemění teplota, nebo se vůbec nevyměňuje teplo s okolím (obrázek 4.1). Tento cyklus poprvé analyzoval francouzský inženýr Sadi Carnot již roku 1824, dříve než byla formulována první věta termodynamiky.

Část první: Začneme tím, že celý stroj včetně jeho okolí zahřejeme na teplotu θ_2 . Při této teplotě necháme stroj konat práci, velmi pomalu, aby byl stále v tepelné rovnováze. Přitom musíme stroji stále dodávat teplo, abychom udrželi stejnou teplotu. Během první části stroji dodáme určité množství tepla, které si označíme Q_2 , a stroj vykoná nějakou práci, kterou si označíme W_2 .

Část druhá: Když máme pocit, že jsme dodali tepla dost, dokonale izolujeme stroj od okolí, aby si už dál žádné teplo nevyměňoval, a teplotu okolí snížíme na hodnotu θ_1 . Ve skutečnosti je dokonalá izolace obtížná, ale ve virtuální realitě není problém izolaci naprogramovat. Stroj má stále dost energie, aby dál konal práci, ale už nepřijímá teplo z okolí, takže jeho teplota klesá. Protože je stroj dokonale izolovaný, k veškeré práci, kterou v druhé části vykoná, stroj využívá svou vnitřní energii. Takto necháme stroj pomalu pracovat až do chvíle, kdy teploměr ukazuje hodnotu, kterou jsme si označili θ_1 . Během druhé části pracovního cyklu stroj vykoná práci $-W_{21}$ (toto označení připomíná, že jde o práci vykonanou v té části pracovního cyklu, kdy číslo na teploměru kleslo z hodnoty θ_2 na hodnotu θ_1).

Část třetí: Abychom mohli pokračovat, musíme stroj vrátit do původního stavu. Na to musíme určitou práci vynaložit. V třetí části pracovního cyklu odebereme izolaci, s vynaložením práce velmi pomalu vracíme stroj k původnímu stavu a přitom ze stroje odebíráme teplo, abychom udrželi teplotu na hodnotě θ_1 . Celkem tak dodáme stroji práci W_1 a odebereme teplo $-Q_1$.

Část čtvrtá: Ze stroje přestaneme odebírat teplo ve chvíli, kdy nám zbývá vynaložit právě tolik práce W_{12} , o kolik potřebujeme zvýšit vnitřní energii. Tedy o stejnou práci, kterou stroj vykonal v druhé části ($-W_{21}$). V tomto okamžiku stroj opět zaizolujeme a pomaličku pokračujeme v dodávání práce. Protože si stroj nemůže vyměňovat teplo s okolím, pomalu se zahřívá a číslo na teploměru se vrací k hodnotě θ_2 .

Co všechno dokážeme říci o změnách energie, výměnách tepla a vykonané práci během pracovního cyklu, který jsme si popsali?

Za prvé víme, že na konci se stroj vrátí do původního stavu. Bude mít tedy stejnou vnitřní energii jako na začátku. Jinými slovy, změna vnitřní energie po celém pracovním cyklu bude nulová:

$$\Delta U = 0. \quad (4.15)$$

Za druhé víme, že během pracovního cyklu dodáme stroji při vyšší teplotě θ_2 teplo Q_2 a při nižší teplotě odebereme teplo $-Q_1$ (dodané teplo počítáme s kladným znaménkem, odebrané teplo se záporným znaménkem, takže $-Q_1$ a Q_2 jsou kladná čísla).

Za třetí během pracovního cyklu vykoná stroj nějakou celkovou práci W . Tato práce bude rozdílem prací, které stroj vykonal pro nás v prvních dvou částech a práce, kterou jsme naopak my museli vynaložit ve zbytku cyklu: $-W = -(W_1 + W_{12} + W_2 + W_{21}) = -W_1 - W_2$ (protože $W_{12} = -W_{21}$).

ΔU je součet dodaného tepla a vložené práce, neboli rozdíl dodaného tepla a vykonané práce (dodanou práci počítáme s kladným znaménkem, práci, kterou stroj vykoná, se záporným znaménkem). Můžeme si tedy naše tři předchozí závěry shrnout do rovnice

$$\Delta U = 0 = Q_2 + Q_1 + W. \quad (4.16)$$

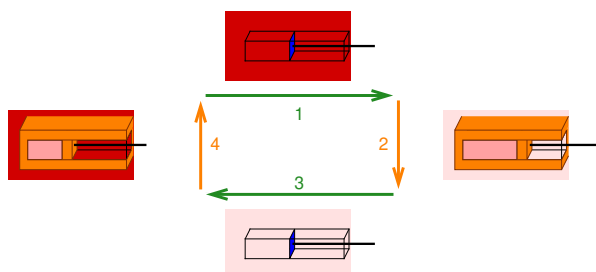
Když si převedeme W na levou stranu rovnice, vidíme, že vykonaná práce $-W = Q_2 + Q_1$.

Nejdůležitější otázka pro odhalení tajemství teploty je: *Kolik z dodaného tepla Q_2 se skutečně přemění na práci $-W$?* Odpověď je

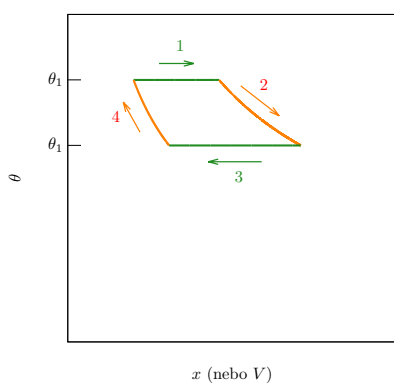
$$\frac{-W}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} \quad \text{neboli} \quad \frac{|W|}{Q_2} = \frac{|Q_2| - |Q_1|}{|Q_2|} = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|}. \quad (4.17)$$

K této odpovědi jsme došli pro jeden konkrétní pracovní cyklus. Můžeme ji ale zobecnit na jakýkoli cyklus. Graficky se práce $-W$ rovná rozdílu ploch pod funkcí $P(V)$ během prvních a druhých dvou částí pracovního cyklu, neboli ploše ohraničené grafy funkce $P(V)$ během částí pracovního cyklu, kdy objem roste a kdy se naopak zmenšuje (obrázek 4.1C). V případě jiného pracovního cyklu bude mít

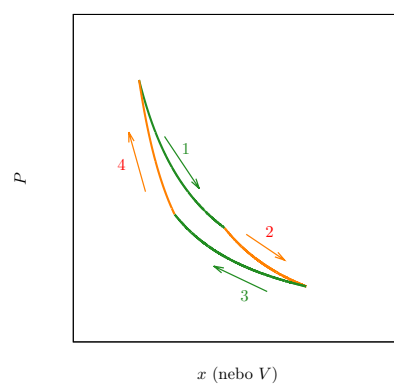
A



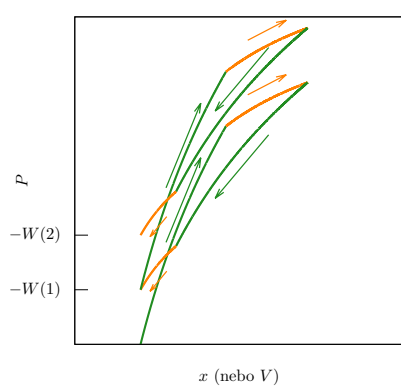
B



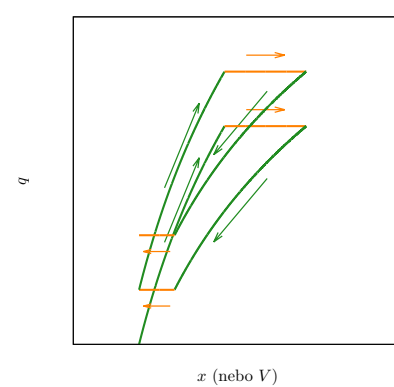
C



D



E



Obrázek 4.1: Pracovní cyklus tepelného stroje (Carnotův cyklus). A. Schematické znázornění Carnotova cyklu. Oranžová barva znázorňuje izolační materiál, sytost červené barvy symbolizuje teplotu (sytější barva znamená vyšší teplota). B. Závislost teploty molekul v kouzelné skříňce na poloze pístu (nebo objemu skříňky) v průběhu pracovního cyklu. C. Závislost tlaku molekul v kouzelné skříňce na poloze pístu (nebo objemu skříňky) v průběhu pracovního cyklu. D. Konaná a dodávaná práce během dvou pracovních cyklů. E. Dodávané a uvolňované teplo během dvou pracovních cyklů. V celém obrázku jsou kroky s dokonalou tepelnou výměnou znázorněny zeleně a kroky bez tepelné výměny znázorněny oranžově.

plocha určující práci W jiný tvar. Tento tvar ale můžeme poskládat z velkého množství malých plošek, které budou vymezeny průběhem tlaku během částí pracovního cyklu, který jsme analyzovali.

A teď se zamysleme: proč se vlastně liší dodané teplo Q_2 od odebraného tepla $-Q_1$? Protože jsme Q_2 dodávali při vyšší teplotě, než při jaké jsme odebírali $-Q_1$. Zkušenost nám říká, že při vyšší teplotě musíme dodat více tepla. Podíl $-Q_1/Q_2 = |Q_1|/|Q_2|$ je tedy dán teplotami, mezi kterými stroj pracuje. Protože zatím nevíme, jak přesně závislost na těchto teplotách vypadá, označíme si ji velmi obecně $f_{1,2}$ (výraz $f_{1,2}$ znamená „něco, co nějak závisí na číslech θ_1 a θ_2 “). Abychom se o $f_{1,2}$ dozvěděli trochu více, představíme si, že máme ještě druhý stroj, pro který je θ_1 vyšší teplota a kterému během první části cyklu dodáme při teplotě θ_1 přesně tolik tepla $|Q_1|$, kolik jsme z prvního stroje odebrali v třetí části jeho cyklu. Aby druhý stroj pracoval, musí se během druhé části ochladit na nižší teplotu, které odpovídá číslo θ_0 na našem teploměru. Práce, kterou vykoná druhý stroj, se rovná $(|Q_1| - |Q_0|)/|Q_1| = 1 - |Q_0|/|Q_1|$, kde $-Q_0$ je teplo odebrané z druhého stroje při teplotě θ_0 . Podíl $|Q_0|/|Q_1|$ bude zase záviset na dvou teplotách, tentokrát θ_0 a θ_1 . Toto „něco, co nějak závisí na θ_0 a θ_1 “, si označíme $f_{0,1}$. A do třetice si představíme stroj, který pracuje mezi teplotami θ_0 a θ_2 . Pro tento třetí stroj označíme závislost podílu $|Q_0|/|Q_2|$ na teplotách θ_0 a θ_2 výrazem $f_{0,2}$.

Co můžeme říci o dvou teplotních závislostech $f_{1,2}$, $f_{0,1}$ a $f_{0,2}$ na základě srovnání našich tří strojů? Když vynásobíme podíly $|Q_1|/|Q_2| = f_{1,2}$ a $|Q_0|/|Q_1| = f_{0,1}$, získáme

$$f_{1,2} \cdot f_{0,1} = \frac{|Q_1|}{|Q_2|} \cdot \frac{|Q_0|}{|Q_1|} = \frac{|Q_0|}{|Q_2|} = f_{0,2}. \quad (4.18)$$

Vidíme, že naše dvouteplotní závislosti musí být takové, aby se součin $f_{1,2} \cdot f_{0,1}$ závisel jen na θ_0 a θ_2 , a ne na θ_1 . To znamená, že závislosti $f_{1,2}$ a $f_{0,1}$ se musí skládat ze složek, které nezávisí na θ_1 (označíme si je Θ_2 a Θ_0) a ze složky, která závisí jen na θ_1 a která se v součinu zkrátí (označíme si je Θ_1). Aby rovnice 4.18 platila pro jakoukoli hodnotu θ_1 , musíme $f_{1,2}$ a $f_{0,1}$ poskládat z Θ_2 , Θ_1 a Θ_0 následujícím způsobem

$$f_{1,2} \cdot f_{0,1} = \frac{\Theta_1}{\Theta_2} \cdot \frac{\Theta_0}{\Theta_1} = \frac{\Theta_0}{\Theta_2} = f_{0,2}. \quad (4.19)$$

Když srovnáme rovnice 4.18 a 4.19, vidíme, že

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{\Theta_1}{\Theta_2} \quad \frac{|Q_0|}{|Q_1|} = \frac{\Theta_0}{\Theta_1} \quad \frac{|Q_0|}{|Q_2|} = \frac{\Theta_0}{\Theta_2}. \quad (4.20)$$

První důležitý závěr našeho hraní s tepelnými stroji je, že dodaná a odčerpaná tepla jsou přímo úměrná nějaké matematické funkci Θ , která závisí jen na číslech θ , která nějak popisují teploty, při kterých teplo dodáváme nebo odebíráme. Stále ale nevíme, jaká matematická funkce to je. Zdá se, že jsme v pěkné šlamastyce. Teplotu má popisovat nějaká matematická funkce Θ . My za prvé zatím teplotu umíme popsat jenom čísly θ , o kterých víme, že neudávají teplotu dobře, podíl $\theta_1 : \theta_2$ vyjde na českém teploměru jinak, než na americkém. To nám říká, že takový podíl nemá vůbec cenu počítat. A za druhé ani nevíme, jak funkce Θ na čísle θ závisí.

Lorda Kelvina napadla geniální myšlenka: Podíl teplot nezískáme vydělením čísel, která čteme na teploměru. Vlastně zatím vůbec nevíme, co to podíl teplot je. Nebude nejlepší, když budeme za podíl teplot přímo považovat podíl $|Q_1|/|Q_2|$? Tedy

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (4.21)$$

kde písmenko T označuje „skutečnou“ teplotu? Takováto definice opravdu řeší všechny problémy s teplotou. Jasně nám říká, kde teplota začíná: Pokud bude v naší definici nižší teplota $T_1 = 0$, tak bude platit $Q_1 = \frac{T_1}{T_2} Q_2 = 0$ a

$$|Q_1| = \frac{T_1}{T_2}|Q_2| = 0 \quad \text{a} \quad \frac{|W|}{|Q_2|} = \frac{|Q_2| - 0}{|Q_2|} = 1 - \frac{0}{|Q_2|} = 1, \quad (4.22)$$

neboli $-W = Q_2$. Tedy veškeré dodané teplo se přemění na vykonanou práci, více práce stroj udělat nemůže.²

4.4 Entropie aneb co se nemění

Během pracovního cyklu tepelného stroje se mění různé fyzikální veličiny. Některé z nich popisují, co stroj během cyklu „spotřebuje“ (teplo) nebo „vyrobí“ (celková práce). Tyto veličiny se za každý cyklus o určitou hodnotu zvětší nebo zmenší (obrázek 4.1D,E). Jiné veličiny popisují stav stroje. Proto jim říkáme *stavové funkce*. Takové veličiny se na konci pracovního cyklu vrátí na svou počáteční hodnotu, protože i stroj se vrátí do původního stavu. Příkladem takové veličiny je vnitřní energie. Snížení vnitřní energie ve druhé části cyklu o hodnotu ΔU je stejné, jako její zvýšení ve čtvrté části, takže celková změna je nulová (v první a třetí části cyklu se vnitřní energie nemění). Pokud bychom posčítali všechny maličké změny vnitřní energie, ke kterým během cyklu dochází, dostali bychom nulu.

Rovnice 4.21 nám říká, že podobně jako vnitřní energie se chová i poměr Q/T . Rovnici 4.21 si můžeme přepsat do tvaru

$$\frac{|Q_2|}{T_2} = \frac{|Q_1|}{T_1}, \quad (4.23)$$

ze kterého vyplývá, že teplo dodané v první části vydělené teplotou, kterou v této části udržujeme, je stejné, jako teplo odebrané ve třetí části vydělené teplotou, kterou udržujeme během třetí části. Pokud si tedy dodané teplo dělené teplotou označíme ΔS a odebrané teplo dělené teplotou $-\Delta S$, získáme na konci cyklu nulovou změnu veličiny S , pomocí které jsme si teplo vydělené teplotou popsali

$$\Delta S - \Delta S = \frac{|Q_2|}{T_2} - \frac{|Q_1|}{T_1} = 0. \quad (4.24)$$

4.5 Práce vykonaná při isotermální expanzi ideálního plynu

Úvahy, kterými jsme došli k definici teploty a entropie, nijak nezávisely na tom, jakými molekulami byl tepelný stroj naplněn. To je velká výhoda, protože nám to zaručuje, že naše definice platí pro jakoukoli látku. Na druhou stranu bude užitečné, když dokážeme práci W vykonanou během jednoho cyklu, vypočítat pro nějakou konkrétní náplň tepelného stroje. Nejjednodušší volbou je ideální plyn. Pro něj víme, jak tlak závisí na objemu a kterou funkci potřebujeme během částí pracovního cyklu integrovat.

Zkusme nejdříve spočítat práci vykonanou a dodanou vratným tepelným strojem v první a třetí části pracovního cyklu, který jsme si popsali v části 4.3. V těchto částech pracovního cyklu jsme udržovali konstantní teplotu kouzelné skříňky, takže šlo o děj *isotermální*. Pokud by byla kouzelná skříňka naplněna ideálním, velmi zředěným jednoatomovým plynem, byla by vnitřní energie rovna celkové kinetické energii molekul $N\bar{\epsilon}_{\text{kin}}$ a při konstantní teplotě by se neměnila. Pravá strana rovnice 4.14 by se tak rovnala konstantě $K = \frac{2}{3}N\bar{\epsilon}_{\text{kin}}$ a závislost P na V by tak byla hyperbolická.

²Všimněme si, že stejný podíl v rovnici 4.21 dostaneme, když T_1 i T_2 vynásobíme jakýmkoli nenulovým číslem. To, že v rovnici 4.21 máme podíl teplot, znamená, že definice nám dává volnost ve volbě *jednotky*. S touto definicí se teplota stává stejně dobře popsanou fyzikální veličinou, jako délka. Každý ví, co to znamená nulová délka, ale musíme se domluvit, jestli za jednotku délky budeme považovat stopu, metr, nebo něco jiného. Podobně je jasné, co je to nulová teplota, ale musíme se domluvit, co budeme považovat za jednotku teploty. Ve fyzice používáme jednotku pojmenovanou po lordu Kelvinovi, která byla zvolena tak, aby číselně vyšel rozdíl dvou teplot přibližně tak, jako na českém teploměru.

$$P = \frac{K}{V} = KV^{-1}. \quad (4.25)$$

Kdybychom se naivně snažili hledat funkci w ve tvaru $c_n V^n$ s využitím rovnice 3.26, museli bychom předpokládat, že $n = 0$, abychom po derivování získali objem V umocněný na $n - 1 = -1$. To by však funkce w byla konstantní, a my víme, že derivací konstantní funkce je funkce nulová, ne hyperbolická. Jak vidíme, hyperbolická závislost musí být derivací nějaké jiné funkce. V příští části si ukážeme, že touto funkcí je funkce logaritmická.

4.6 Derivace logaritmické funkce

S logaritmy jsme se setkali při porovnávání pravděpodobností a energií. V části 2.2 jsme si také řekli, že logaritmy jsou užitečné pro počítání s velkými počty molekul. Když se domluvíme na nějakém čísle a (kterému říkáme základ), pak můžeme nějaké velké číslo t vyjádřit

$$t = a^x \quad (4.26)$$

a místo s velkým číslem t počítat s malou mocninou x , o které říkáme, že je *logaritmem* t . Pojďme se podívat, jak se počítají směrnice tečen k funkci, která logaritmus popisuje. Obecně je zvykem označovat takovou funkci jednoduše zkratkou \log , za kterou píšeme, z jakého čísla logaritmus počítáme:

$$x = \log_a(t) \quad (4.27)$$

Protože číselná hodnota závisí na tom, na jakém základu a jsme se domluvili, píše se hodnota a ke zkratce.³ Dosazením za x do rovnice 4.26 získáme obecný tvar vzorečku 2.44

$$t = a^{\log_a(t)}, \quad (4.28)$$

který se nám bude za chvíli hodit.

Zkusme teď spočítat tečnu k funkci logaritmus pro libovolnou hodnotu proměnné t . Začneme jako obvykle výpočtem rozdílu pro t a $t + \Delta t$:

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\log_a(t + \Delta t) - \log_a(t)}{\Delta t}. \quad (4.29)$$

S využitím vzorečku 4.28 a známého pravidla pro počítání s mocninami $a^{b-c} = a^b/a^c$ můžeme výraz s logaritmy trochu přeskádat:

$$t + \Delta t = a^{\log_a(t + \Delta t)}, \quad t = a^{\log_a(t)}, \quad (4.30)$$

$$\frac{t + \Delta t}{t} = \frac{a^{\log_a(t + \Delta t)}}{a^{\log_a(t)}} = a^{\log_a(t + \Delta t) - \log_a(t)}, \quad (4.31)$$

z čehož vyplývá

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\log_a\left(\frac{t + \Delta t}{t}\right)}{\Delta t} = \frac{\log_a\left(1 + \frac{\Delta t}{t}\right)}{\Delta t}. \quad (4.32)$$

Dalším krokem je jako obvykle zmenšování Δt .

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta x}{\Delta t} \right) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\log_a\left(1 + \frac{\Delta t}{t}\right)}{\Delta t} \right). \quad (4.33)$$

³Pokud nenapišeme ke zkratce \log žádnou hodnotu a , obvykle předpokládáme, že jako základ používáme číslo 10.

Ted' konečně využijeme naší znalosti magického čísla e . Podle rovnice 2.20 je

$$e = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(1 + \frac{\Delta t}{t} \right)^{\frac{t}{\Delta t}}. \quad (4.34)$$

V rovnici 4.33 máme logaritmus velmi podobného výrazu, chybí jen umocnit na $t/\Delta t$. Anebo to můžeme říci naopak. Výraz v logaritmu v rovnici 4.33 je číslo e odmocněné číslem $t/\Delta t$:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta x}{\Delta t} \right) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\log_a \left(1 + \frac{\Delta t}{t} \right)}{\Delta t} \right) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\log_a \left(e^{\frac{\Delta t}{t}} \right)}{\Delta t} \right) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\log_a \left(e^{\frac{\Delta t}{t}} \right)}{\Delta t} \right). \quad (4.35)$$

Díky vzorečku 4.28 si můžeme hodnotu e napsat způsobem

$$e = a^{\log_a(e)}, \quad (4.36)$$

který je na první pohled kostrbatý, ale který nám pomůže vyjádřit si lépe hodnotu v logaritmu v rovnici 4.35. Hodnotu $e^{\Delta t/t}$ si totiž můžeme přepsat podobně na

$$e^{\frac{\Delta t}{t}} = a^{\log_a \left(e^{\frac{\Delta t}{t}} \right)}. \quad (4.37)$$

Do levé strany této rovnice můžeme za e dosadit z předchozí rovnice

$$e^{\frac{\Delta t}{t}} = \left(a^{\log_a(e)} \right)^{\frac{\Delta t}{t}}. \quad (4.38)$$

Podle dalšího pravidla pro počítání s mocninami $a^{b^c} = a^{b \cdot c}$ si můžeme pravou stranu přepsat

$$e^{\frac{\Delta t}{t}} = \left(a^{\log_a(e)} \right)^{\frac{\Delta t}{t}} = a^{\frac{\Delta t}{t} \cdot \log_a(e)}. \quad (4.39)$$

A teď si tuto rovnici porovnáme s rovnicí 4.37. Vidíme, že

$$a^{\frac{\Delta t}{t} \cdot \log_a(e)} = a^{\log_a \left(e^{\frac{\Delta t}{t}} \right)}. \quad (4.40)$$

Protože na levé i pravé straně umocňujeme stejné číslo a , můžeme přímo porovnat mocniny

$$\log_a \left(e^{\frac{\Delta t}{t}} \right) = \frac{\Delta t}{t} \cdot \log_a(e). \quad (4.41)$$

Odtud můžeme do rovnice 4.35 dosadit za $\log_a \left(e^{\Delta t/t} \right)$. Získáme

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta x}{\Delta t} \right) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\log_a \left(e^{\frac{\Delta t}{t}} \right)}{\Delta t} \right) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\frac{\Delta t}{t} \cdot \log_a(e)}{\Delta t} \right) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta t}{t} \cdot \frac{\log_a(e)}{\Delta t} \right). \quad (4.42)$$

Δt v posledním výrazu můžeme vykrátit. Tím nám ale všechna Δt z rovnice zmizela! V rovnici pak nezbude, co bychom ještě měli zmenšovat, takže už nemá smysl počítat žádné limity. Výsledkem je přímo

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta x}{\Delta t} \right) = \frac{1}{t} \cdot \log_a(e). \quad (4.43)$$

A teď poslední kouzlo. Co se stane, když počítáme logaritmus z čísla, které jsme použili jako základ? Naposledy použijeme vzoreček 4.28:

$$a = a^{\log_a(a)}. \quad (4.44)$$

Opět máme rovnici, kde na levé i pravé straně umocňujeme stejné číslo a . Na levé straně máme pouze a , to znamená, že a umocňujeme na prvou. Na pravé straně umocňujeme na náš logaritmus. To ale znamená, že se tento logaritmus rovná jedničce! Jaké poučení si z toho vezmeme? Základ a je číslo, na kterém se musíme dohodnout, ale je úplně jedno, jaké číslo si zvolíme. Jaké číslo by bylo nejšikovnější zvolit, aby se nám směrnice tečny počítaly nejlépe? Přece číslo e . Pokud bude $a = e$, tak bude logaritmus v rovnici 4.43 roven jedné a rovnice se zjednoduší na

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta x}{\Delta t} \right) = \frac{1}{t}. \quad (4.45)$$

Vidíme, že i když máme deset prstů, není nejpřirozenější používat jako základ deset, ale číslo e . Proto také logaritmu se základem e říkáme *přirozený* a označujeme \ln (*logarithmus naturalis*). Předpis pro směrnici tečny k funkci popsané přirozeným logaritmem si tedy můžeme zapsat

$$\frac{d \ln(t)}{dt} = \frac{1}{t}. \quad (4.46)$$

Pro každou hodnotu proměnné t je směrnice tečny k funkci $\ln(t)$ rovna převrácené hodnotě t .

Derivace logaritmu nám umožní vypočítat práci pro hledaný tvar funkce $P(V)$, kdy tlak je nepřímo úměrný objemu. Z rovnice 4.46 víme, že funkci K/V získáme derivováním funkce logaritmické:

$$\frac{d \ln(V)}{dV} = \frac{1}{V}. \quad (4.47)$$

Z toho vidíme, že $w = -K \ln(V)$, aby

$$\frac{dw}{dV} = \frac{d \ln(-KV)}{dV} = -K \frac{d \ln(V)}{dV} = -\frac{K}{V}. \quad (4.48)$$

Práci tedy můžeme spočítat

$$-W = - \int_{w(V_1)}^{w(V_n)} dw = \int_{V_1}^{V_n} PdV = K \int_{V_1}^{V_n} \frac{1}{V} dV = K (\ln(V_n) - \ln(V_1)) = K \ln \left(\frac{V_n}{V_1} \right). \quad (4.49)$$

4.7 Práce vykonaná při adiabatické expanzi ideálního plynu

Zkusme teď vypočítat práci vykonanou a dodanou vratným tepelným strojem v druhé a čtvrté části pracovního cyklu, který jsme si popsali v části 4.3. V těchto částech pracovního cyklu jsme kouzelnou skříňku dokonale izolovali, takže nedocházelo k výměně tepla. Takovému ději se říká *adiabatický*. Bez tepelné výměny se vykonaná práce se přímo rovná změně vnitřní energie skříňky

$$-W = P\Delta V = -\Delta U. \quad (4.50)$$

Pro velmi malou změnu objemu se vnitřní energie změní o

$$dU = -PdV. \quad (4.51)$$

Pokud by byla kouzelná skříňka naplněna ideálním plynem a pravá strana rovnice 4.14 by se tak rovnala $\frac{2}{3}U$, platilo by zároveň

$$dU = \frac{3}{2}d(PV). \quad (4.52)$$

Na pravé straně máme diferenciál součinu tlaku a objemu. Tlak i objem jsou funkcemi teploty, která se při adiabatickém ději mění. Výpočet takového diferenciálu souvisí s derivováním součinu dvou funkcí.

4.8 Derivace součinu

Jak se změní součin tlaku a objemu, když maličko změňme teplotu?

$$\Delta(PV) = (P + \Delta P) \cdot (V + \Delta V) - P \cdot V = P \cdot V + P\Delta V + V\Delta P + \Delta P\Delta V - P \cdot V = P\Delta V + V\Delta P + \Delta P\Delta V. \quad (4.53)$$

Pokud se budou změny teploty blížit nule, budou se nule blížit i výsledné změny tlaku a objemu. Potom budeme k malým číslům $P\Delta V$ a $V\Delta P$ přičítat ještě mnohem menší součin nepatrných změn $\Delta P\Delta V$. Pro nekonečně malý diferenciál $d(PV)$ můžeme součin $dPdV$ bezpečně zanedbat a psát

$$d(PV) = PdV + VdP. \quad (4.54)$$

Vydělením nekonečně malou změnou teploty bychom získali derivaci součinu PV

$$\frac{d(PV)}{dT} = P \frac{dV}{dT} + V \frac{dP}{dT}. \quad (4.55)$$

Nám ovšem stačí dosadit do rovnice přímo diferenciál

$$dU = \frac{3}{2}VdP + \frac{3}{2}PdV. \quad (4.56)$$

Porovnáním pravých stran rovnic 4.51 a 4.56 získáme vztah mezi tlakem a objemem

$$-PdV = \frac{3}{2}VdP + \frac{3}{2}PdV, \quad (4.57)$$

$$0 = \frac{3}{2}VdP + \frac{5}{2}PdV, \quad (4.58)$$

$$0 = \frac{3}{2} \frac{dP}{P} + \frac{5}{2} \frac{dV}{V}. \quad (4.59)$$

K dalšímu postupu využijeme předpis pro derivaci logaritmické funkce. Když vynásobíme obě strany vzorečku 4.46 změnou proměnné dt , získáme výraz

$$d \ln(t) = \frac{dt}{t}, \quad (4.60)$$

podle kterého můžeme přepsat rovnici 4.59

$$\frac{3}{2}d \ln P + \frac{5}{2}d \ln V = 0. \quad (4.61)$$

Závislost tlaku na objemu získáme po vynásobení obou stran dvěma třetinami pomocí neurčitého integrálu

$$\int d \ln P + \int \frac{5}{3}d \ln V = 0. \quad (4.62)$$

$$\ln P + \frac{5}{3} \ln V = \ln(C), \quad (4.63)$$

kde $\ln(C)$ na pravé straně píšeme proto, že výsledná funkce není integrováním určena jednoznačně a se může od levé strany lišit o nějakou konstantu. Protože na levé straně máme logaritmické funkce tlaku a objemu, je výhodné psát také konstantu na pravé straně jako logaritmus nějakého (zatím neznámého) čísla C . Po odlogaritmování

$$PV^{\frac{5}{3}} = C \Rightarrow P = CV^{-\frac{5}{3}}. \quad (4.64)$$

Konečně se můžeme pustit do počítání vykonané práce

$$-W = - \int_{w(V_1)}^{w(V_n)} dw = \int_{V_1}^{V_n} P dV = C \int_{V_1}^{V_n} V^{-\frac{5}{3}} dV. \quad (4.65)$$

Opět narážíme na integrál proměnné umocněné na něco jiného, než celé kladné číslo. Zkušenost s mocninou -1 nás naučila opatrnosti. Místo slepého požití vztahů pro derivování polynomiálních funkcí si odvodíme, čemu se rovná derivace proměnné umocněné na jakékoli reálné číslo. K tomu budeme nejprve potřebovat vědět, jak se logaritmují exponenciální funkce.

4.9 Derivace exponenciální funkce

Jako další z užitečných derivací si spočítáme směrnici funkce e^t vzhledem k proměnné t . Budeme postupovat jako obvykle. Vezme funkci pro proměnnou t a pro hodnotu proměnné větší o nepatrný kousek Δt , spočítáme

$$\frac{e^{t+\Delta t} - e^t}{\Delta t} = \frac{e^t e^{\Delta t} - e^t}{\Delta t} = e^t \frac{e^{\Delta t} - 1}{\Delta t} \approx e^t \frac{\Delta t}{\Delta t} = e^t, \quad (4.66)$$

kde jsme v předposledním kroku využili přibližného vztahu popsaného rovnicí 2.35. Vidíme tak další pozoruhodnou vlastnost čísla e : směrnice funkce e^t má stejnou hodnotu, jako funkce sama:

$$\frac{de^t}{dt} = e^t. \quad (4.67)$$

4.10 Derivace složené funkce

Dále se potřebujeme naučit, jak derivovat kombinace více funkcí. Vezměme si například exponenciální funkci, která v exponentu ukrývá polynomiální funkci g

$$e^g = e^{c_0 + c_1 t + c_2 t^2 + \dots}. \quad (4.68)$$

Jak bychom spočítali derivaci této *složené funkce*? Podle obecného postupu potřebujeme spočítat

$$\frac{de^g}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{e^{g+\Delta g} - e^g}{\Delta t}. \quad (4.69)$$

kde jsme si pro jednoduchost označili

$$\Delta g = c_0 + c_1(t + \Delta t) + c_2(t + \Delta t)^2 + \dots - (c_0 + c_1 t + c_2 t^2 + \dots). \quad (4.70)$$

Maličkou změnu Δt můžeme rozšířit výrazem Δg

$$\Delta t = \frac{\Delta t}{\Delta g} \Delta g. \quad (4.71)$$

a dosadit do rovnice 4.69

$$\frac{de^g}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{e^{g+\Delta g} - e^g}{\Delta g} \cdot \frac{\Delta g}{\Delta t} \right) = \frac{dg}{dt} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{e^{g+\Delta g} - e^g}{\Delta g}. \quad (4.72)$$

Výraz v limitě má teď stejný tvar, se kterým jsme se setkali v rovnici 4.66 popisující odvození derivace exponenciální funkce. Pouze písmenko t je nahrazeno písmenkem g . Můžeme proto využít závěru předchozí části a místo limity psát $de^g/dg = e^g$.

Derivaci dg/dt jsme se naučili počítat v části 3.7. Hledaná derivace naší složené funkce tedy bude

$$\frac{de^g}{dt} = \frac{de^g}{dg} \frac{dg}{dt} = e^g \frac{dg}{dt} = e^{c_0+c_1t+c_2t^2+\dots} (c_1 + 2c_2t + \dots). \quad (4.73)$$

Tento výsledek můžeme zobecnit. Pokud v sobě nějaká funkce $f(t)$ ukrývá další *vnitřní funkci* $g(t)$, je derivace $f(t)$ podle t rovna

$$\frac{df}{dt} = \frac{df}{dg} \frac{dg}{dt}. \quad (4.74)$$

4.11 Derivace obecné mocniny

Umění derivovat složenou funkci využijeme k tomu, abychom předpis pro derivování polynomiální funkce rozšířili na *jakoukoli* mocninu proměnné t . Ve výrazu t^n nahradíme proměnnou t nějakou funkcí f a celé číslo n jinou funkcí g . Funkci f přepíšeme pomocí vzorečku 4.28, abychom obě funkce dostali do exponentu

$$f = e^{\ln(f)}. \quad (4.75)$$

Derivaci f^g pak vypočítáme

$$\frac{d(f^g)}{dt} = \frac{de^{g \cdot \ln(f)}}{dt} = \frac{de^{g \cdot \ln(f)}}{d(g \cdot \ln(f))} \cdot \frac{d(g \cdot \ln(f))}{dt} = e^{g \cdot \ln(f)} \frac{d(g \cdot \ln(f))}{dt} = f^g \cdot \frac{d(g \cdot \ln(f))}{dt}. \quad (4.76)$$

V dalším kroku musíme použít pravidlo pro derivaci součinu. Do vzorečku 4.55 dosadíme za x funkci g , za y logaritmus funkce f a za T obecnou proměnnou t . S využitím pravidel o derivování složené funkce (rovnice 4.74) a vztahu 4.60 získáme

$$\frac{d(f^g)}{dt} = f^g \left(\frac{dg}{dt} \ln(f) + g \frac{d \ln(f)}{dt} \right) = f^g \left(\frac{dg}{dt} \ln(f) + g \frac{d \ln(f)}{df} \frac{df}{dt} \right) = f^g \left(\frac{dg}{dt} \ln(f) + \frac{g}{f} \frac{df}{dt} \right). \quad (4.77)$$

Výsledný vztah vypadá možná příliš komplikovaně, ale pro počítání derivací a integrálů je užitečný. Jeho poněkud zjednodušená verze nám umožní vypočítat práci vykonanou a dodanou vratným tepelným strojem v druhé a čtvrté části pracovního cyklu, který jsme si popsali v části 4.3. Pro náš případ se vztah 4.77 hodně zjednoduší, protože funkce f je v rovnici 4.65 přímo rovná proměnné V (objemu) a funkce g je konstanta.

$$\frac{d(V^g)}{dV} = V^g \left(\frac{dg}{dV} \ln(V) + \frac{g}{V} \frac{dV}{dV} \right). \quad (4.78)$$

Protože derivace konstanty g je nula, zůstane v rovnici jenom druhý člen, kde se navíc vykrátí dV . Výsledkem derivace tedy je

$$\frac{d(V^g)}{dV} = V^g \frac{g}{V} = gV^{g-1}. \quad (4.79)$$

Získáváme tedy stejnou závislost, jako v případě celočíselné mocniny. Mocnina v naší funkci w v rovnici 4.65 musí být $g = -\frac{5}{3} + 1 = -\frac{2}{3}$, abychom po zderivování získali $V^{-\frac{5}{3}}$. Vykonaná práce je tedy rovna

$$-W = C \int_{V_1}^{V_n} V^{-\frac{5}{3}} dV = -\frac{2}{3} C \left(V_n^{-\frac{2}{3}} - V_1^{-\frac{2}{3}} \right), \quad (4.80)$$

kde hodnotu C udává okrajová podmínka. Pokud by například počáteční hodnotě $p_1 V_1 = K_1 = 2500 \text{ J}$ (teď už nejde o konstantu!) odpovídal počáteční objem $V_1 = 27$ litrů, byla by podle rovnice 4.64

$$C = P_1 V_1^{\frac{5}{3}} = (P_1 V_1) \cdot V_1^{\frac{2}{3}} = 2500 \cdot (27 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3)^{\frac{2}{3}} \text{ J} = 225 \text{ kg m}^4 \text{ s}^{-2}. \quad (4.81)$$

4.12 Exaktní diferenciál

Zatím jsme pomocí integrálu počítali práci. Ještě více než vykonaná či dodaná práce nás zajímá vnitřní energie. Změnu vnitřní energie při zahřátí či ochlazení a stlačení nebo zvětšení objemu popisuje první věta termodynamiky

$$\Delta U = Q + W. \quad (4.82)$$

Pokud sledujeme, jak se vnitřní energie postupně mění, můžeme celkové zvýšení poskládat z maličkých postupných změn neboli diferenciálů dU

$$\Delta U = \int_{U_1}^{U_n} dU. \quad (4.83)$$

Stejně tak celkové teplo a práci můžeme poskládat z maličkých příspěvků dq a dw

$$Q = \int_{q(T_1)}^{q(T_n)} dq, \quad (4.84)$$

$$W = \int_{w(V_1)}^{w(V_n)} dw. \quad (4.85)$$

Poslední tři rovnice vypadají velmi podobně. Jejich spojením získáme zápis první věty termodynamiky v diferenciálním tvaru

$$dU = dq + dw. \quad (4.86)$$

Příspěvky dq a dw se ale od dU liší v něčem velmi důležitém. Ukážeme si to na příkladu vratného stroje z části 4.3. Tento stroj pracuje v cyklech. To znamená, že se na konci každého cyklu vrací do počátečního stavu, se stejnou vnitřní energií jako na počátku. Změna vnitřní energie během cyklického děje musí být nutně nulová. Matematicky to můžeme zapsat

$$\Delta U = \oint dU = 0. \quad (4.87)$$

Kroužek kolem znaku integrálu zdůrazňuje, že sčítáme diferenciály během jednoho cyklu. Naopak meze nemusíme vyznačovat, protože změna vnitřní energie je nulová pro jakékoli počáteční podmínky a pro jakýkoli průběh pracovního cyklu. Diferenciálu, jehož integrál je během cyklického děje nulový, říkáme *exaktní diferenciál* nebo *úplný (totální) diferenciál*. Funkce, jejíž diferenciál je exaktní, se nazývá *stavová funkce*, protože popisuje stav zkoumaného systému. Pokud je děj opravdu cyklický, musí systém nakonec dorazit do stejného stavu, v jakém byl na počátku, a každá funkce, která závisí jen na stavu systému, se musí vrátit ke své původní hodnotě. Kromě vnitřní energie jsou stavové funkce například objem, teplota, tlak, entropie.

Diferenciály dq a dw ale exaktní nejsou, protože jejich součty (integrály) během cyklického děje nejsou nulové. Stroj z části 4.3 v každém cyklu spotřeboval teplo $Q_2 + Q_1 > 0$ a vykonal práci $-W_1 - W_2 > 0$. Diferenciálům dq a dw se říká *neexaktní diferenciály* nebo *neúplné diferenciály* a někdy se pro ně používá i zvláštní symbol (například δ nebo \dot{d}). Práce ani teplo nejsou stavové veličiny, nezávisí jen na stavu systému, ale také na průběhu děje. Funkci, která není stavová, je ale možné na stavovou funkci převést. Příklad jsme viděli v části 4.4. Teplo, které není stavovou funkcí, jsme převedli na entropii, která je stavovou funkcí, tím, že jsme teplo vydělili termodynamickou teplotou T . Matematické funkci, jejímž vynásobením se nestavová funkce změní na stavovou, se říká *integrační faktor*. V části 4.4 tedy byla integračním faktorem převrácená hodnota teploty $1/T$.

Zkusme se teď zamyslet nad tím, co pracovní cyklus vratného stroje určuje. V části 4.3 jsme mluvili jen o teplotách θ_2 a θ_1 (které jsme později nahradili termodynamicky definovanými teplotami T_2 a T_1). Stroj ale také koná práci, takže se mění objem V . Během pracovního cyklu se mění i tlak, ale v části 4.2 jsme si řekli, že tlak P závisí pouze na objemu a teplotě. Proto je průběh pracovního cyklu jednoznačně popsán, když uvedeme teplotu a objem v každém okamžiku cyklu. Vnitřní energii měnící se během pracovního cyklu bude tedy nejlépe popsat jako funkci dvou proměnných, teploty a objemu.

Změny vnitřní energie během pracovního cyklu budou dány změnami teploty a objemu. Graficky si můžeme závislost vnitřní energie na teplotě a objemu znázornit jako plochu nad rovinou určenou souřadnicemi T a V . Pracovní cyklus bude odpovídat okružní jízdě po této ploše. Pokud bychom se na T a V dívali jako na souřadnice na mapě a na U jako na nadmořskou výšku, odpovídal by diferenciál dU změně nadmořské výšky při maličkém posunutí na mapě. Pokud by se souřadnice při každém posunutí změnilo o stejné maličké hodnoty dT a dV , byla by velikost dU dána těmito hodnotami a sklonem plochy podél souřadnic T a V . K určení dU tedy potřebujeme znát směrnice dvou tečen k ploše. Směrnici tečny můžeme spočítat jako derivaci. V našem případě půjde o *parciální derivace* $\partial U/\partial T$ a $\partial U/\partial V$. Název parciální a odlišný symbol (∂ místo d) říkájí, že derivujeme jen podle jedné proměnné a druhou ignorujeme, protože nás zajímá vždy sklon jen ve směru jedné souřadnice. Souřadnici, kterou ignorujeme, někdy zvýrazňujeme spodním indexem. Hodnota dU je tak dána

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV. \quad (4.88)$$

První člen nám říká, o kolik vzroste U při změně teploty o dT (při konstantním tlaku), druhý člen říká, o kolik vzroste U při změně objemu o dV (při konstantní teplotě). Pokud lze diferenciál napsat v tomto tvaru, tedy jako součet diferenciálů proměnných vynásobených příslušnými směrnici, jde o diferenciál exaktní. To například neplatí pro vztah $dW = -PdV$. Práce obecně závisí i na teplotě, ale člen se směrnici $\partial W/\partial T$ ve vztahu chybí.

Kapitola 5

Rovnováhy

There is, essentially, only one problem in statistical thermodynamics: the distribution of a given amount of energy \mathcal{E} over \mathcal{N} identical systems. . . . We assume that each of them has identically the same "mechanism" attached to it, screws, pistons and what not, which we can handle and thereby change its nature.

Erwin Schrödinger

Matematika: Exaktní diferenciál, integrační faktor, diferenciál součinu, exponenciální funkce a jejich přibližné hodnoty pro malý exponent, entropie v informatice.

5.1 Mikrokanonické a kanonické soubory

V kapitole 2.7 jsme si odvodili tvar Boltzmannova zákona, schází nám pouze odhalit význam zatím neznámého parametru β . Při odvozování jsme přitom používali počty jednotlivých molekul. Jak se můžeme na tento postup dívat z pohledu kouzelných skříněk? Naše odvození Boltzmannova zákona odpovídá analýze obrovského (teoreticky nekonečného) počtu vzájemně izolovaných skříněk, které všechny mají stejný objem V , obsahují stejný počet molekul N a mají stejnou celkovou energii $\mathcal{E} = N\bar{\varepsilon}$. Takovému sbírce kouzelných skříněk se říká *mikrokanonický soubor*.

Tajemství konstanty β můžeme odhalit tak, že pohled na kouzelné skříněky trochu změníme. Dovolíme jim, aby si vzájemně vyměňovaly teplo. Všechny kouzelné skříněky budou mít opět stejný objem V a obsahovat stejný počet molekul N . Mohou se ale lišit celkovou energií, kterou si pro skříněku číslo i označíme \mathcal{E}_i . Místo energie budou mít všechny skříněky stejnou teplotu T . Také energie celého souboru bude konstantní. Pokud se bude soubor skládat z \mathcal{N} skříněk, bude celková energie rovna $\mathcal{N}U$, kde *vnitřní energie* U je střední hodnota energií \mathcal{E}_i jednotlivých skříněk. Takové sadě kouzelných skříněk se říká *kanonický soubor*.

V kanonickém souboru se jednotlivé skříněky vlastně chovají jako tepelné stroje, které jsou schopny vnitřní energii měnit a tedy konat práci. Dává to smysl i fyzikálně. To, že je fruktóza v určitém isomerním stavu, neznamená ještě, že má její molekula pevně danou energii. Všelijaké deformování, stlačování, natahování a kroucení molekuly každého isomeru energii této molekuly změní. Takového zvýšení vnitřní energie můžeme dosáhnout tím, že kouzelnou skříněku s fruktózou zahřejeme nebo stlačíme. Půvab termodynamiky tkví v tom, že přitom vůbec nemusíme vědět, co přesně se s molekulou děje, stačí nám analyzovat celkové změny vnitřní energie, teploty, objemu a tlaku.

Kouzelné skříněky v kanonickém souboru můžeme analyzovat úplně stejně jako jednotlivé molekuly v mikrokanonickém souboru skříněk se stejnou energií. Energie molekul ε_i nahradíme energiemi skříněk

\mathcal{E}_i , celkový počet molekul ve skřínce N nahradíme celkovým počtem skříněk \mathcal{N} , a počet skříněk s energií \mathcal{E}_i pro nejpravděpodobnější rozdělení energií všech skříněk se bude rovnat

$$\nu_i = \mathcal{N} \cdot \frac{e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_i}}{Z}, \quad (5.1)$$

kde

$$Z = \sum_{i=0}^{\mathcal{N}} e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_i}, \quad (5.2)$$

je *kanonická partiční funkce*.

Co se stane, když maličko zvýšíme teplotu kouzelné skříňky s našimi molekulami? Hodnoty v exponentech našich rovnic, tedy β a energie, se přitom také maličko změní (při změně teplot to už nebudou konstanty). To, co se skrývá za hodnotou β , zjistíme, když budeme pečlivě sledovat, jak se maličké změny β a energií odrazí na hodnotě logaritmu výrazu Z .

5.2 Boltzmannova konstanta

Pátrání po hodnotě β začneme tím, že prozkoumáme, jak se při maličké změně teploty změní $\ln(Z)$. Uvědomíme si, že když změním teplotu, změním také maličko součiny $\beta \cdot \mathcal{E}_i$. Zvýšení teploty změní β o velmi malou hodnotu $\Delta\beta$ a každou z energií o velmi malou hodnotu $\Delta\mathcal{E}_i$. Jednotlivé součiny $\beta \cdot \mathcal{E}_i$ v exponenciálních členech se tedy změní o hodnotu

$$\begin{aligned} \Delta(\beta \cdot \mathcal{E}_i) &= (\beta + \Delta\beta) \cdot (\mathcal{E}_i + \Delta\mathcal{E}_i) - \beta \cdot \mathcal{E}_i = \beta \cdot \mathcal{E}_i + \Delta\beta \cdot \mathcal{E}_i + \beta \cdot \Delta\mathcal{E}_i + \Delta\beta \cdot \Delta\mathcal{E}_i - \beta \cdot \mathcal{E}_i \\ &= \Delta\beta \cdot \mathcal{E}_i + \beta \cdot \Delta\mathcal{E}_i + \Delta\beta \cdot \Delta\mathcal{E}_i. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Teď využijeme toho, že teplotu můžeme změnit o libovolně malou hodnotu, tak aby $\Delta\beta$ byla mnohem menší než původní hodnota β . Potom bude i každý výraz $\Delta\beta \cdot \Delta\mathcal{E}_i$ mnohem menší než $\beta \cdot \Delta\mathcal{E}_i$, takže změnu součinu $\beta \cdot \mathcal{E}_i$ můžeme nahradit diferenciálem $d(\beta\mathcal{E}_i)$

$$d(\beta\mathcal{E}_i) = \mathcal{E}_i d\beta + \beta d\mathcal{E}_i. \quad (5.4)$$

Při malé změně teploty se tedy ve výrazu Z každý z exponenciálních členů změní na

$$e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_i - d(\beta\mathcal{E}_i)} = e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_i - \mathcal{E}_i d\beta - \beta d\mathcal{E}_i}. \quad (5.5)$$

Znovu využijeme toho, že $d(\beta\mathcal{E}_i)$ je libovolně malé číslo. Můžeme tedy opět použít rovnici 2.35 a exponenciální výraz s maličko změněnými hodnotami β a energií vyjádřit jako

$$e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_i - d(\beta\mathcal{E}_i)} = e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_i - \mathcal{E}_i d\beta - \beta d\mathcal{E}_i} = e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_i} (1 - \mathcal{E}_i d\beta - \beta d\mathcal{E}_i) = e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_i} - \mathcal{E}_i e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_i} d\beta - \beta \cdot e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_i} d\mathcal{E}_i. \quad (5.6)$$

Součet výrazů $e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_i}$ ovšem není nic jiného, než hodnota Z před zvýšením β . Hodnota celého součtu Z po zvýšení β proto bude

$$Z - \left(\sum_i \mathcal{E}_i e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_i} \right) d\beta - \beta \sum_i \mathcal{E}_i e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_i} d\mathcal{E}_i. \quad (5.7)$$

Podle rovnice 2.99 je ale výraz v závorce rovný $U \cdot Z$. Ve druhé sumě můžeme zase podle rovnic 2.93–2.97 dosadit za exponenciální výrazy

$$e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_i} d\mathcal{E}_i = \frac{\nu_i \cdot Z}{N} d\mathcal{E}_i. \quad (5.8)$$

Co to znamená? Vzpomeňme, že energie je schopnost konat práci. Změna energie $-d\mathcal{E}_i$ je tedy práce, kterou vykoná skříňka číslo i v důsledku maličké změny teploty. Hodnota $-\nu_i \cdot d\mathcal{E}_i$ je pak práce, kterou vykonají všechny kouzelné skříňky s energií \mathcal{E}_i . Součet hodnot $-\nu_i \cdot d\mathcal{E}_i$ pro všechny stavy vydělený celkovým počtem skříňek je *průměrná* práce vykonaná jednou skříňkou při nepatrné změně teploty dT . Pokud si tuto maličkou průměrnou vykonanou práci označíme $-dw$, můžeme závorku na druhém řádku zapsat jednoduše jako Zdw .

Zjednodušení obou závorek nám říká, že při nepatrném zvýšení β a energií se součet exponenciálních členů snížil z hodnoty Z na hodnotu $Z \cdot (1 - Ud\beta - \beta dw)$. Jak se tedy při malé změně teploty změní $\ln(Z)$? Pokud si změnu označíme $\Delta \ln(Z)$, můžeme psát

$$\Delta \ln(Z) = \ln(Z \cdot (1 - Ud\beta - \beta dw)) - \ln(Z) = \ln \frac{Z \cdot (1 - Ud\beta - \beta dw)}{Z} = \ln(1 - Ud\beta - \beta dw). \quad (5.9)$$

Opět využijeme toho, že $d\beta$ je tak malé, že platí

$$1 - Ud\beta - \beta dw = e^{-Ud\beta - \beta dw}, \quad (5.10)$$

takže po dosažení do logaritmu

$$d \ln(Z) = \ln(e^{-Ud\beta - \beta dw}) = -Ud\beta - \beta dw. \quad (5.11)$$

Výraz na pravé straně trochu připomíná exaktní diferenciál $dU = dq + dw$ (rovnice 4.86). Abychom však mohli náš výsledek s tímto exaktním diferenciálem porovnat přímo, potřebovali bychom v našem výsledku βdU místo $Ud\beta$. Toho ale můžeme dosáhnout snadno, když si vzpomeneme jak se počítá diferenciál součinu $\beta \cdot \mathcal{E}_i$:

$$d(\beta \cdot U) = Ud\beta + \beta dU. \quad (5.12)$$

Místo $-Ud\beta$ tedy můžeme do rovnice 5.11 dosadit $\beta dU - d(\beta \cdot U)$ a $d(\beta \cdot U)$ převést s opačným znaménkem na levou stranu. Tak dostaneme

$$d \ln(Z) + d(\beta \cdot U) = d(\ln(Z) + \beta \cdot U) = \beta \cdot (dU - dw). \quad (5.13)$$

Podle rovnice 4.86 ale není $dU - dw$ nic jiného, než teplo dq . Vidíme tedy, že teplo přijaté kouzelnou skříňkou s naší molekulou se rovná

$$dq = \frac{1}{\beta} \cdot d(\ln(Z) + \beta \cdot U) = \frac{1}{\beta} \cdot dY, \quad (5.14)$$

kde jsme si výraz $\ln(Z) + \beta \cdot U$ pro jednoduchost označili písmenkem Y . V kapitole 4.4 jsme si dodané teplo vydělené teplotou označili ΔS . Podle toho tedy

$$dS = \frac{1}{T \cdot \beta} \cdot dY. \quad (5.15)$$

Součin teploty a dosud záhadného čísla β tedy spojuje naši novou veličinou Y s entropií S . Veledůležitá otázka v našem pátrání po významu β zní: závisí součin teploty a β na tom, jakou molekulu zkoumáme, nebo je to univerzální konstanta, stejná pro všechny látky? Abychom našli odpověď, podíváme se jak závisí S na Y pro různé molekuly. Pokud bude tato závislost různá, znamená to, že součin $T \cdot \beta$ je pro každou látku jiný. Pokud ale bude tato závislost stejná, je $T \cdot \beta$ univerzální konstanta. V tom případě bude dY exaktní diferenciál (protože se bude až na konstantu rovnat exaktnímu

diferenciálu dS) a β bude hrát roli *integračního faktoru*: po vynásobení β se z neexaktního diferenciálu dQ stane exaktní diferenciál dY .

Podíváme se na dva cukry, o kterých jsme si povídali, na fruktózu a glukózu. Přitom budeme zkoumat tři kouzelné skříňky. První s fruktózou, hodnoty Y na S v této skřínce označíme Y_f a S_f . Ve druhé skřínce bude glukóza. Hodnoty Y na S ve skřínce s glukózou označíme Y_g a S_g . Třetí skříňku vyrobíme tak, že spojíme první skříňku s druhou, tak, aby se vzájemně ovlivňovaly jen natolik, aby se udržely v tepelné rovnováze, ale nezměnily se přitom energie jednotlivých stavů kyselin. Hodnoty Y na S ve třetí skřínce označíme Y_{f+g} a S_{f+g} .

Čemu se rovnají hodnoty S a Y ve třetí skřínce? Entropie S je dodané teplo dělené teplotou. Třetí skříňka je postavená ze skřínek s entropiemi S_f a S_g , které jsou v tepelné rovnováze a mají tedy stejnou teplotu T . Proto entropii S_{f+g} spočítáme jednoduše jako součet tepla dodaného první a druhé skřínce, vydělený jejich společnou teplotou

$$S_{f+g} = \frac{Q_{f+g}}{T} = \frac{Q_f + Q_g}{T} = \frac{Q_f}{T} + \frac{Q_g}{T} = S_f + S_g. \quad (5.16)$$

Veličina Y se skládá z $\ln(Z)$ a $\beta \cdot U$. Pro výpočet Y_{f+g} musíme tedy především vypočítat $\ln(Z_{f+g})$. Třetí skříňka může mít jednu z 25 energií, daných kombinací pěti energií isomerních stavů fruktózy ($\mathcal{E}_0, \mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3, \mathcal{E}_4$) a pěti energií isomerních stavů glukózy (aby se nám nepletly s energiemi fruktózy, označíme je písmenkem \mathcal{D} : $\mathcal{D}_0, \mathcal{D}_1, \mathcal{D}_2, \mathcal{D}_3, \mathcal{D}_4$). Proto je Z_{f+g} je součet všech členů s různými energiemi $\mathcal{E}_i + \mathcal{D}_j$, kde i a j se rovnají 0, 1, 2, 3, 4:

$$\begin{aligned} Z_{f+g} = & e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_0 + \mathcal{D}_0)} + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_0 + \mathcal{D}_1)} + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_0 + \mathcal{D}_2)} + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_0 + \mathcal{D}_3)} + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_0 + \mathcal{D}_4)} \\ & + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_1 + \mathcal{D}_0)} + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_1 + \mathcal{D}_1)} + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_1 + \mathcal{D}_2)} + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_1 + \mathcal{D}_3)} + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_1 + \mathcal{D}_4)} \\ & + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_2 + \mathcal{D}_0)} + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_2 + \mathcal{D}_1)} + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_2 + \mathcal{D}_2)} + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_2 + \mathcal{D}_3)} + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_2 + \mathcal{D}_4)} \\ & + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_3 + \mathcal{D}_0)} + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_3 + \mathcal{D}_1)} + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_3 + \mathcal{D}_2)} + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_3 + \mathcal{D}_3)} + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_3 + \mathcal{D}_4)} \\ & + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_4 + \mathcal{D}_0)} + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_4 + \mathcal{D}_1)} + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_4 + \mathcal{D}_2)} + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_4 + \mathcal{D}_3)} + e^{-\beta \cdot (\mathcal{E}_4 + \mathcal{D}_4)}. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Členy se stejnou energií isomerních stavů fruktózy můžeme vytknout

$$\begin{aligned} Z_{f+g} = & e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_0} (e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_0} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_1} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_2} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_3} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_4}) \\ & + e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_1} (e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_0} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_1} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_2} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_3} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_4}) \\ & + e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_2} (e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_0} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_1} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_2} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_3} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_4}) \\ & + e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_3} (e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_0} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_1} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_2} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_3} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_4}) \\ & + e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_4} (e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_0} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_1} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_2} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_3} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_4}) \\ = & (e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_0} + e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_1} + e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_2} + e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_3} + e^{-\beta \cdot \mathcal{E}_4}) \cdot (e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_0} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_1} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_2} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_3} + e^{-\beta \cdot \mathcal{D}_4}) \\ = & Z_f \cdot Z_g. \end{aligned} \quad (5.18)$$

Když spočítáme logaritmus $Z_{f+g} = Z_f \cdot Z_g$, získáme

$$\ln(Z_{f+g}) = \ln(Z_f \cdot Z_g) = \ln(Z_f) + \ln(Z_g). \quad (5.19)$$

K logaritmům přičteme vnitřní energie vynásobené β . Protože zatím nevíme, jestli je β stejné pro různé látky, budeme raději rozlišovat β_f a β_g :

$$\ln(Z_{f+g}) = \ln(Z_f) + \ln(Z_g) + \beta_f \cdot U_f + \beta_g \cdot U_g. \quad (5.20)$$

Ať už se β liší nebo ne, vidíme, že veličina Y se sčítá (podobně, jako se sčítá entropie S)

$$Y_{f+g} = Y_f + Y_g. \quad (5.21)$$

Ted' už máme všechno, co potřebujeme k porovnání závislostí S na Y . Podíváme se, co se stane s entropií třetí skříňky, když změníme nejdříve jenom Y_f a potom jenom Y_g .

Když budeme měnit jenom Y_f , tak bude změna $\Delta Y_g = 0$. Proto platí, že změna $\Delta Y_{f+g} = Y_f$. Změnu entropie třetí skříňky spočítáme

$$\Delta S_{f+g} = \Delta S_f + \Delta S_g = \frac{1}{T \cdot \beta_f} \cdot Y_f + \frac{1}{T \cdot \beta_g} \cdot Y_g. \quad (5.22)$$

Protože ted' neměníme Y_g , můžeme za ΔY_g dosadit nulu a místo ΔY_f psát ΔY_{f+g}

$$\Delta S_{f+g} = \frac{1}{T \cdot \beta_f} \cdot Y_{f+g}. \quad (5.23)$$

Když budeme naopak měnit jenom Y_g , tak bude zase změna $\Delta Y_f = 0$. Proto bude změna $\Delta Y_{f+g} = Y_g$ a změnu entropie třetí skříňky spočítáme

$$\Delta S_{f+g} = \Delta S_f + \Delta S_g = \frac{1}{T \cdot \beta_f} \cdot Y_f + \frac{1}{T \cdot \beta_g} \cdot Y_g. \quad (5.24)$$

Tentokrát dosadíme nulu místo ΔY_f a ΔY_{f+g} místo ΔY_g

$$\Delta S_{f+g} = \frac{1}{T \cdot \beta_g} \cdot Y_{f+g}. \quad (5.25)$$

Porovnání rovnic 5.23 a 5.25 jasně ukazuje, že β_f a β_g musí mít stejnou hodnotu. Z toho vyplývá, že $T \cdot \beta$ musí být univerzální konstanta, stejná pro všechny látky (nazvěme ji univerzální konstantou R):

$$\Delta S = \frac{1}{T \cdot \beta} \cdot \Delta Y = R \cdot \Delta Y. \quad (5.26)$$

Takto jsme zjistili, že záhadné číslo β se rovná

$$\beta = \frac{1}{R \cdot T}. \quad (5.27)$$

Naše výpočty neříkají, jaká je číselná hodnota konstanty R . To totiž závisí pouze na tom, jaké jednotky používáme a kolik molekul je v kouzelné skříňce. Pokud energii měříme v jednotkách J (joule), teplotu v jednotkách K (kelvin) a ve skříňce je 602 214 076 000 biliónů (1 mol) molekul, je hodnota R rovna $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pokud by jednotky energie a teploty byly stejné, ale místo skříňek bychom se bavili o jednotlivých molekulách, byla by hodnota této konstanty $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Toto číslo se obvykle zkracuje k_B nebo jen k a nazývá se *Boltzmannova konstanta*.

5.3 Boltzmannův zákon jako vztah energií a teploty

Odhalení významu čísla β bylo poslední, co nám scházelo k určení počtů molekul v jednotlivých stavech pro nejpravděpodobnější makrostav za tepelné rovnováhy.

Když si za β v rovnicích 2.93–2.97 dosadíme z rovnice 5.27, vidíme, že počty molekul v jednotlivých isomerních stavech závisejí pouze na jejich energiích a teplotě

$$\frac{n_0}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_0}{RT}}}{e^{-\frac{\varepsilon_0}{RT}} + e^{-\frac{\varepsilon_1}{RT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{RT}} + e^{-\frac{\varepsilon_3}{RT}} + e^{-\frac{\varepsilon_4}{RT}}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_0}{RT}}}{Z} \quad (5.28)$$

$$\frac{n_1}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_1}{RT}}}{e^{-\frac{\varepsilon_0}{RT}} + e^{-\frac{\varepsilon_1}{RT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{RT}} + e^{-\frac{\varepsilon_3}{RT}} + e^{-\frac{\varepsilon_4}{RT}}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_1}{RT}}}{Z} \quad (5.29)$$

$$\frac{n_2}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_2}{RT}}}{e^{-\frac{\varepsilon_0}{RT}} + e^{-\frac{\varepsilon_1}{RT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{RT}} + e^{-\frac{\varepsilon_3}{RT}} + e^{-\frac{\varepsilon_4}{RT}}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_2}{RT}}}{Z} \quad (5.30)$$

$$\frac{n_3}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_3}{RT}}}{e^{-\frac{\varepsilon_0}{RT}} + e^{-\frac{\varepsilon_1}{RT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{RT}} + e^{-\frac{\varepsilon_3}{RT}} + e^{-\frac{\varepsilon_4}{RT}}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_3}{RT}}}{Z} \quad (5.31)$$

$$\frac{n_4}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_4}{RT}}}{e^{-\frac{\varepsilon_0}{RT}} + e^{-\frac{\varepsilon_1}{RT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{RT}} + e^{-\frac{\varepsilon_3}{RT}} + e^{-\frac{\varepsilon_4}{RT}}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_4}{RT}}}{Z}. \quad (5.32)$$

Získali jsme tedy *Boltzmannův zákon* jako vztah mezi energiemi jednotlivých stavů a teplotou. Říká nám, že poměry počtů molekul v jednotlivých stavech závisí na rozdílů energií tímto způsobem:

$$\frac{n_i}{n_0} = e^{-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{R \cdot T}} \quad (5.33)$$

neboli

$$\Delta \mathcal{E} = \varepsilon_i - \varepsilon_0 = -R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{n_i}{n_0} \right). \quad (5.34)$$

Stejný vztah platí i pro kanonické soubory, kde vnitřní energie je

$$U = \frac{\sum_0^N \mathcal{E}_i \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i}{RT}}}{\sum_0^N e^{-\frac{\varepsilon_i}{RT}}}. \quad (5.35)$$

Odhalení významu β nám navíc prozradilo, jak souvisí s energiemi jednotlivých stavů entropie. Po dosazení za β do rovnice 5.14

$$d \left(\ln(Z) + \frac{U}{R \cdot T} \right) = \frac{dS}{R} \quad (5.36)$$

neboli

$$dU - T \cdot dS = -R \cdot T \cdot d \ln(Z). \quad (5.37)$$

5.4 Entropie a statistika

V našem hledání nejpravděpodobnějších počtů molekul v různých stavech jsem začínali úvahou, že s nejvyšší pravděpodobností najdeme molekuly v takovém *makrostavu*, který se skládá z největšího počtu *mikrostavů*. Nejvyšší počet mikrostavů, označený písmenkem Ω , pochopitelně znamená také nejvyšší hodnotu logaritmu $\ln(\Omega)$. Zkusme se teď k hledané nejvyšší hodnotě $\ln(\Omega)$ vrátit.

Podařilo se nám najít takové počty kouzelných skříněk n_0, n_1 , atd., pro které je $\ln(\Omega)$ nejvyšší. Tyto hodnoty můžeme dosadit do rovnice 2.53, ze které jsme vycházeli. Pro jednoduchost se omezíme na tři stavy 0, 1, 2, ale naše úvahy bychom mohli lehce rozšířit na jakýkoli počet stavů. Nejprve dosadíme do rovnice 2.53 hodnotu N z rovnice 2.54 (tedy $N = n_0 + n_1 + n_2$):

$$\begin{aligned}\ln(\Omega) &\approx N \cdot \ln(N) - N - n_0 \cdot \ln(n_0) + n_0 - n_1 \cdot \ln(n_1) + n_1 - n_2 \cdot \ln(n_2) + n_2 \\ &= N \cdot \ln(N) - n_0 \cdot \ln(n_0) - n_1 \cdot \ln(n_1) - n_2 \cdot \ln(n_2).\end{aligned}\quad (5.38)$$

Podle Boltzmannova zákona (rovnice 2.84–2.88) je počet molekul ve stavu číslo i

$$n_i = N \frac{e^{-\frac{\mathcal{E}_i}{RT}}}{Z}.\quad (5.39)$$

V rovnici 2.53 potřebujeme také logaritmus tohoto čísla

$$\ln(n_i) = \ln(N) - \frac{\mathcal{E}_i}{RT} - \ln(Z).\quad (5.40)$$

Do rovnice 5.38 dosadíme nejdříve jen za tyto logaritmy

$$\ln(\Omega) \approx N \cdot \ln(N) - (n_0 + n_1 + n_2) \cdot \ln(N) + n_0 \frac{\mathcal{E}_0}{RT} + n_1 \frac{\mathcal{E}_1}{RT} + n_2 \frac{\mathcal{E}_2}{RT} + (n_0 + n_1 + n_2) \cdot \ln(Z).\quad (5.41)$$

Když opět dosadíme $n_0 + n_1 + n_2 = N$, členy s $\ln(N)$ se odečtou

$$\ln(\Omega) \approx n_0 \frac{\mathcal{E}_0}{RT} + n_1 \frac{\mathcal{E}_1}{RT} + n_2 \frac{\mathcal{E}_2}{RT} + N \cdot \ln(Z)\quad (5.42)$$

a za součet členů s energiemi můžeme dosadit z rovnice 2.90

$$\ln(\Omega) \approx \frac{N \cdot U}{RT} + N \cdot \ln(Z) = N \cdot \left(\frac{U}{RT} + \ln(Z) \right).\quad (5.43)$$

Podle rovnice 5.36 se změna výrazu v závorce na pravé straně rovnice rovná změně entropie vydělené konstantou R , takže můžeme psát

$$\ln(\Omega) \approx N \cdot \frac{S}{R}.\quad (5.44)$$

Po vydělení obou stran rovnice celkovým počtem molekul N a vynásobením konstantou k

$$\frac{R \cdot \ln(\Omega)}{N} \approx S.\quad (5.45)$$

Až dosud jsme si veličinu zvanou *entropie* spojovali pouze se změnou tepla (vydělenou teplotou) za tepelné rovnováhy. Teď ale vidíme, že entropie je přímo úměrná $\ln(\Omega)$. Připomeňme si, že Ω nám říká, kolikrát se v souboru molekul vyskytne jeden určitý *makrostav*, tedy jedna určitá kombinace molekul ve svých různých stavech. Entropie tedy přímo souvisí s počty molekul v jednotlivých stavech.

Vraťme se teď úplně na začátek našeho povídání, kdy jsme místo molekul počítali koně. Začínali jsme tím, že jsme počítali kolika způsoby lze zapojit čtyři koně do čtyřspřeží. Došli jsme k číslu $4!$, což je šestnáct¹. V případě molekul by tomu odpovídala otázka, kolika způsoby lze uspořádat N molekul, pokud každá molekula představuje zvláštní, rozlišitelný stav, který se nemění. Jaké je číslo Ω v tomto případě? Počet stavů je stejně velký, jako počet molekul a v každém stavu je právě jedna molekula: $n_0 = n_1 = \dots = n_N = 1$. Podle vzorce 5.38

$$\begin{aligned}\ln(\Omega) &\approx N \cdot \ln(N) - N - n_0 \cdot \ln(n_0) + n_0 - n_1 \cdot \ln(n_1) + n_1 - \dots - n_N \cdot \ln(n_N) + n_N \\ &= N \cdot \ln(N) - n_0 \cdot \ln(n_0) - n_1 \cdot \ln(n_1) - \dots - n_N \cdot \ln(n_N) = N \cdot \ln(N),\end{aligned}\quad (5.46)$$

¹Stejnou odpověď bychom ovšem dostali, i kdybychom se ptali, kolika způsoby lze rozdělit čtyři koně do čtyř ohrad.

protože $n_0 = n_1 = \dots = n_N = 1$ a logaritmus jedničky je nula. Entropie takového souboru molekul je

$$S \approx \frac{R \cdot \ln(\Omega)}{N} = \frac{R \cdot N \cdot \ln(N)}{N} = R \cdot \ln(N). \quad (5.47)$$

Tento vztah má zajímavou obdobu v informatice. Počítač pracuje s čísly ve dvojkové soustavě. Každé číslo si ukládá jako kombinaci určitého počet nul a jedniček, neboli *bitů*. Kdyby počítač pracoval s čísly skládajícími se ze čtyř bitů, tedy 0000, 0001, 0010, 0011 atd., mohl by rozlišit jen 2^4 neboli 16 různých čísel. Když bude počítač pracovat s 32-bitovými čísly, rozliší jich už $2^{32} = 4,3$ miliardy. Různých 64-bitových čísel je 2^{64} , přibližně stokrát méně, než molekul v kapce vody. K tomu, abychom číslo jednoznačně určili, stačilo by nám položit tolik otázek, s kolika bitů se číslo skládá. V případě čtyř bitů stačí čtyři otázky: „je první bit jednička?“, „je druhý bit jednička?“, „je třetí bit jednička?“ a „je čtvrtý bit jednička?“. Jeden bit tedy můžeme považovat za základní jednotku informace: počet bitů nám říká, kolik „kousků informace“ nám schází, abychom se dozvěděli informaci celou (přesnou hodnotu čísla). Pokud si počet čísel, která dokážeme rozlišit, označíme N a počet bitů b , tak platí

$$N = 2^b, \quad (5.48)$$

$$\ln(N) = b \cdot \ln(2) \quad (5.49)$$

a konečně

$$b = \frac{1}{\ln(2)} \cdot \ln(N). \quad (5.50)$$

Počet bitů má tedy k $\ln(N)$ podobný vztah, jako entropie. Pouze místo konstanty R , srovnávající jednotky entropie s jednotkami teploty a energie, máme bezrozměrné číslo: převrácenou hodnotu $\ln(2)$.²

5.5 Samovolné děje

Souvislost entropie s počtem mikrostavů nám také pomůžeme lépe porozumět rovnici 5.37 z minulé kapitoly. Co můžeme očekávat od souboru molekul? Že jej nejspíše najdeme v nejpravděpodobnějším *makrostavu*, tedy v takové kombinaci molekul v různých stavech, pro které je číslo Ω (počet *mikrostavů*) nejvyšší. Teď vidíme, že číslo Ω můžeme popsat veličinou zvanou *entropie*. Můžeme tedy čekat, že samovolně budou probíhat děje, při kterých Ω a entropie rostou. Co nám k tomu říká termodynamika?

Analýza tepelných strojů ukazuje, že nejvíce práce vykonají kouzelné skřínky při vratných neboli reverzibilních dějích. Pro změnu funkce w popisující příspěvek k vykonané práci můžeme psát

$$-dw \geq -dw_{\text{rev}}, \quad (5.51)$$

kde $-dw_{\text{rev}}$ je příspěvek pro vratný (reverzibilní) děj. Změna vnitřní energie dU ovšem musí být pro vratný i nevratný děj stejná, protože U je stavová funkce

$$dU = dw + dq = dw_{\text{rev}} + dq_{\text{rev}} \quad (5.52)$$

Z toho vyplývá

$$dq_{\text{rev}} - dq = -dw_{\text{rev}} + dw \geq 0. \quad (5.53)$$

Protože změna entropie je definovaná jako

²Kdybychom měřili teplotu v násobcích jednotky energie, tak by konstanta k bylo také bezrozměrné číslo.

$$dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}, \quad (5.54)$$

musí také platit *Clausiova nerovnost*

$$dS - \frac{dq}{T} \geq 0. \quad (5.55)$$

Pokud budeme dodávat teplo a zároveň udržovat konstantní objem, nebude se konat žádná práce a všechno dodané teplo se přemění na vnitřní energii

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0 \Rightarrow dU - TdS \leq 0. \quad (5.56)$$

Rozdíl na levé straně už známe z rovnice 5.37. Pokud si označíme

$$U - TS = -R \cdot T \cdot \ln(Z) = A \quad (5.57)$$

a spočítáme diferenciál

$$dA = dU - TdS - SdT, \quad (5.58)$$

zjistíme, že za konstantní teploty ($dT = 0$)

$$dA = dU - TdS. \quad (5.59)$$

Vidíme, že pokud je diferenciál (změna) nově zavedené funkce A záporný, probíhá děj za konstantní teploty a konstantního objemu samovolně a pokud je nulový, nachází se systém v rovnováze. Pokud se přitom nemění vnitřní energie, entropie zkoumaného systému, například naší kouzelné skříňky, roste (diferenciál dS je kladný). Tou je v souladu s naším očekáváním, že Ω a tedy i entropie se budou při samovolných dějích zvyšovat. Co ale, když se entropie systému (kouzelné skříňky) měnit nebude? Pak podle rovnice 5.66 musí klesat vnitřní energie systému (diferenciál dU je záporný). Mohlo by se zdát, že zvyšování entropie není nutnou podmínkou samovolných procesů. Že krom entropie rozhoduje o samovolnosti také vnitřní energie. Ale i v tomto případě je samovolnost děje určena zvýšením entropie. Musíme si však uvědomit, že požadavek růstu entropie se vztahuje na celý vesmír. Pokud zafixujeme entropii systému samotného, musí nutně růst entropie okolí. K tomu ale může systém přispět pouze tím, že dodává okolí teplo. A protože mluvíme o systému za konstantního objemu, nekoná se žádná práce a odevzdání tepla musí vést ke snížení vnitřní energie. V rovnici 5.66 je tedy dS změna entropie systému a dU tepelný příspěvek ke změně entropie okolí.

Co když udržujeme konstantní tlak, zatímco se objem kouzelné skříňky může měnit? Odpovědět nám pomůže, když si zavedeme novou funkci H , zvanou *entalpie* a definovanou

$$H = U + PV \quad (5.60)$$

Diferenciál dH je pak

$$dH = dU + PdV - VdP, \quad (5.61)$$

což je za konstantního tlaku ($dP = 0$)

$$dH = dU + PdV. \quad (5.62)$$

Za konstantního tlaku odpovídá dH tepelné změně dq :

$$dH = dU + PdV = dq + dw + PdV = dq - PdV + PdV. \quad (5.63)$$

Diferenciál entalpie nám tak říká, jaká část změny vnitřní energie odpovídá tepelnému přenosu. Protože systém dodává okolí entropii právě prostřednictvím předaného tepla ($dS = Tdq$), je celková změna entropie dána kombinací $dH - TdS$, kde dS je změna entropie systému a dH tepelný příspěvek ke změně entropie okolí. Když si označíme

$$H - TS = G \quad (5.64)$$

a spočítáme diferenciál

$$dG = dH - TdS - SdT, \quad (5.65)$$

uvidíme, že za konstantní teploty ($dT = 0$) můžeme rovnici 5.66 nahradit vztahem

$$dG = dH - TdS. \quad (5.66)$$

5.6 Volná energie

Funkce A a G nám také říkají, kolik práce lze v nejlepším případě při daném ději za konstantní teploty získat. Když dosadíme do rovnice 5.55 za příspěvek k teplu z první věty termodynamiky ($dU = dw + dq$),

$$dS - \frac{dq}{T} = dS - \frac{dU - dw}{T} \geq 0, \quad (5.67)$$

získáme informaci o maximální práci, kterou může systém vykonat

$$dw \geq dU - TdS = dA \quad (5.68)$$

Proto se funkce A nazývá *volná energie*, tedy část energie, která je k dispozici pro konání práce. Přesněji jde o *Helmholtzovu volnou energii*, která popisuje rovnováhu za konstantního objemu a teploty.

Za konstantního tlaku a teploty hraje stejnou roli *Gibbsova volná energie* G , která zahrnuje objemové změny tím, že nahrazuje vnitřní energii U entalpií H (vybírám z vnitřní energie tu část, která se za konstantního tlaku přemění na teplo dodané okolí)

$$dG = dH - TdS = dU - PdV - TdS = dA - PdV. \quad (5.69)$$

Mezi volnými energiemi je tedy vztah

$$G = A + PV. \quad (5.70)$$

Součin PV , kterým se volné energie liší, mívá pro plyny nezanedbatelnou hodnotu. Objem pevných a kapalných látek, což zahrnuje i roztoky molekul ve vodě, je ale za běžných podmínek tak malý, že je součin PV zanedbatelný a hodnoty Helmholtzovy a Gibbsovy volné energie se liší jen nepatrně.

Kapitola 6

Rychlosti

The actual science of logic is conversant at present only with things either certain, impossible, or entirely doubtful, none of which (fortunately) we have to reason on. Therefore the true logic for this world is the calculus of Probabilities, which takes account of the magnitude of the probability which is, or ought to be, in a reasonable man's mind.

James Clerk Maxwell

Matematika: Gaussův integrál, L'Hospitalovo pravidlo, integrování *per partes*, střední hodnota, hustotní a kumulativní distribuční funkce, derivace při hledání extrémů.

6.1 Kinetická energie ideálního plynu

V našem zkoumání fruktózy jsme se zabývali isomerními stavu. Energii molekuly ale ovlivní také ledacos jiného. Energii můžeme zvýšit tím, že budeme molekulu natahovat, ohýbat, kroutit. Energie závisí na tom, v jakých stavech jsou elektrony a jádra atomů, ze kterých se molekula skládá. A energie závisí také na tom, jak se celá molekula pohybuje. Vidíme, že ve skutečnosti se molekuly mohou nacházet v obrovském množství stavů s různými energiemi. Síla Boltzmanova zákona je v tom, že platí nejen pro isomery, ale pro jakékoli stavu.¹ Abychom si ukázali příklad využití Boltzmannova zákona pro případ, kdy možných stavů molekuly je nekonečně mnoho, podíváme se na vliv *kinetické energie* molekuly.

Na zkoumání vlivu kinetické energie je fruktóza příliš složitá molekula. Proto budeme postupovat podobně, jako když jsme zkoumali tepelné stroje. Podíváme se na molekuly jednodušší, pro které platí *zákon zachování hybnosti*, tedy na *ideální plyn*.

Kinetická energie jedné molekuly je rovná

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2, \quad (6.1)$$

kde m je hmotnost a v^2 je druhá mocnina rychlosti molekuly. Již v kapitole 4.1 jsme zmínili, že rychlost molekuly je veličina, která má velikost a směr, můžeme ji tedy popsat vektorem

$$\vec{v} = [v_x; v_y; v_z], \quad (6.2)$$

kde v_x, v_y, v_z jsou složky rychlosti ve směru osy x, y, z . Druhá mocnina rychlosti bude podle Pythagorovy věty rovná

¹Učtá úprava je potřebná, aby Boltzmannův zákon vyhovoval *kvantové teorii*, kterou musíme použít pro zkoumání tak malých částic, jako jsou elektrony.

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2. \quad (6.3)$$

Představme si, že máme obrovské množství molekul ideálního plynu. Každá z nich může mít jinou kinetickou energii. Pokud nebudou na molekuly působit žádné síly zvenci, budou se molekuly se stejnou pravděpodobností pohybovat všemi směry. Proto budou k celkové energii stejnou měrou přispívat v_x^2 , v_y^2 i v_z^2 . Abychom získali celkovou průměrnou energii, stačí nám spočítat příspěvek rychlosti v jednom směru (třeba x), a výsledek vynásobit třemi.

Při výpočtu se budeme nejdříve muset vypořádat s tím, že v případě kinetické energie ideálního plynu máme nepředstavitelně velký počet stavů. Když bychom si chtěli pro takový soubor molekul napsat rovnici obdobnou 2.99, měli bychom v čitateli na pravé straně součet obrovského počtu členů typu

$$\frac{mv_x^2}{2} \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}}, \quad (6.4)$$

kde jsme konstantu R nahradili konstantou k_B , vztaženou na jednu molekulu. Podobně i Z ve jmenovateli bude obrovský součet exponenciálních výrazů $e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$. Energie jednotlivých molekul se liší podle toho, jakou mají molekuly rychlost. Zkusme si nejdříve spočítat průměrnou energii přibližně. Určitý počet molekul, který si označíme n_1 , se bude ve směru x pohybovat rychlostí větší než nula, ale menší, než nějaké malé číslo Δv_x . Tyto rychlosti přispějí k celkové energii hodnotou o něco menší než $\frac{m \cdot 1 \cdot \Delta v_x^2}{2}$. Přibližně stejný počet molekul (n_1) se pohybovat stejně rychle, ale opačným směrem ($-x$). Tyto molekuly přispějí stejně, protože kinetická energie závisí na druhé mocnině rychlosti. Počet molekul n_2 bude mít rychlost mezi Δv_x a $2 \cdot \Delta v_x$ a stejný počet molekul se bude touto rychlostí pohybovat v opačném směru. Jejich příspěvek bude o něco nižší než $\frac{m \cdot (2 \cdot \Delta v_x)^2}{2}$ (ale vyšší než $\frac{m \cdot (1 \cdot \Delta v_x)^2}{2}$). Tak můžeme pokračovat pro vyšší a vyšší rychlosti (v obou směrech). Obdobu rovnice 2.99 tedy můžeme zapsat jako

$$U = 3 \cdot \frac{\frac{m}{2}(1 \cdot \Delta v_x)^2 \cdot e^{-\frac{m}{2k_B T}(1 \cdot \Delta v_x)^2} + \frac{m}{2}(2 \cdot \Delta v_x)^2 \cdot e^{-\frac{m}{2k_B T}(2 \cdot \Delta v_x)^2} + \frac{m}{2}(3 \cdot \Delta v_x)^2 \cdot e^{-\frac{m}{2k_B T}(3 \cdot \Delta v_x)^2} + \dots}{e^{-\frac{m}{2k_B T}(1 \cdot \Delta v_x)^2} + e^{-\frac{m}{2k_B T}(2 \cdot \Delta v_x)^2} + e^{-\frac{m}{2k_B T}(3 \cdot \Delta v_x)^2} + \dots}. \quad (6.5)$$

Celý zlomek jsme vynásobili třikrát,² protože stejně přispívá i pohyb ve směrech y a z . Připomeňme si, že rovnice je pouze přibližná, protože všechny energie v rozmezí mezi $\frac{m \cdot (i \cdot \Delta v_x)^2}{2}$ a $\frac{m \cdot ((i+1) \cdot \Delta v_x)^2}{2}$ jsme si nahradili vyšší hodnotou $\frac{m \cdot ((i+1) \cdot \Delta v_x)^2}{2}$. Tato chyba bude tím menší, čím menší Δv_x použijeme. Pokud si označíme

$$\epsilon_i = \frac{m}{2}(i \cdot \Delta v_x)^2 \cdot e^{-\frac{m}{2k_B T}(i \cdot \Delta v_x)^2} \quad (6.6)$$

a

$$\zeta_i = e^{-\frac{m}{2k_B T}(i \cdot \Delta v_x)^2}, \quad (6.7)$$

můžeme rovnici zapsat přehledněji

$$U = 3 \cdot \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \dots}{\zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3 + \dots}. \quad (6.8)$$

²Pokud tři tečky za posledním plus znamenají, že sčítáme od nulové v_x až po nekonečně velké rychlosti v kladném směru osy x , tak bychom měli čitatele i jmenovatele vynásobit ještě dvojkou, abychom zahrnuli i příspěvky rychlostí v záporném směru osy x . Tyto dvojky se ale ve zlomku zkrátí, proto jsme je v rovnici nepsali.

Jak jsme viděli v kapitole 3.5, takové součty velkého počtu téměř spojitě se měnících hodnot se s výhodou dají považovat za *integrály*. Tou výhodou je, že pro počítání s integrály umíme najít pravidla, která platí, i když se počet členů blíží nekonečnu.

Přepis na integrály začneme tím, že jmenovatele i čitatele vynásobíme hodnotou Δv_x

$$U = 3 \cdot \frac{(\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \dots) \Delta v_x}{(\zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3 + \dots) \Delta v_x}. \quad (6.9)$$

Teď se čísel i jmenovatel podobají pravé straně rovnice 3.5, kterou jsme si v rovnicích 3.8 a 3.9 zapísali jako integrál. Stejným způsobem si teď zapíšeme našeho čitatele a jmenovatele:

$$U = 3 \cdot \frac{\int_0^{\infty} \epsilon dv_x}{\int_0^{\infty} \zeta dv_x} = 3 \cdot \frac{\int_0^{\infty} \frac{mv_x^2}{2} \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} \cdot dv_x}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} \cdot dv_x}. \quad (6.10)$$

V zápisu mezi integrály jsme zdůraznili, že hodnoty ϵ a ζ sčítáme pro všechny rychlosti, od nulové až po nekonečně velkou. Abychom neměli v mocninách tak složitý výraz, zavedeme si novou proměnnou

$$r = \sqrt{\frac{m}{2k_B T}} v_x \quad (6.11)$$

Potom nám v mocnině zůstane pouze r^2 , v čitateli před exponenciálním výrazem číslo $\frac{m}{2} \cdot \frac{2k_B T}{m} \cdot r^2$, a místo dv_x dostaneme $d\left(\sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \cdot r\right) = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \cdot dr$:

$$U = 3 \cdot \frac{\int_0^{\infty} \frac{mv_x^2}{2} \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} dv_x}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} dv_x} = 3 \cdot \frac{\int_0^{\infty} \frac{m}{2} \cdot \frac{2k_B T}{m} \cdot r^2 \cdot e^{-r^2} \cdot \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \cdot dr}{\int_0^{\infty} e^{-r^2} \cdot \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \cdot dr} = 3k_B T \frac{\int_0^{\infty} r^2 \cdot e^{-r^2} \cdot dr}{\int_0^{\infty} e^{-r^2} \cdot dr}. \quad (6.12)$$

Získali jsme, po čem jsme toužili, zlomek se dvěma poměrně jednoduše vypadajícími integrály. Jediný problém je, že ačkoli na první pohled vypadají získané integrály nevinně, jejich výpočet není vůbec jednoduchý, protože $r^2 \cdot e^{-r^2}$ ani e^{-r^2} nejsou derivacemi žádné funkce, kterou již známe.

6.2 Gaussův integrál

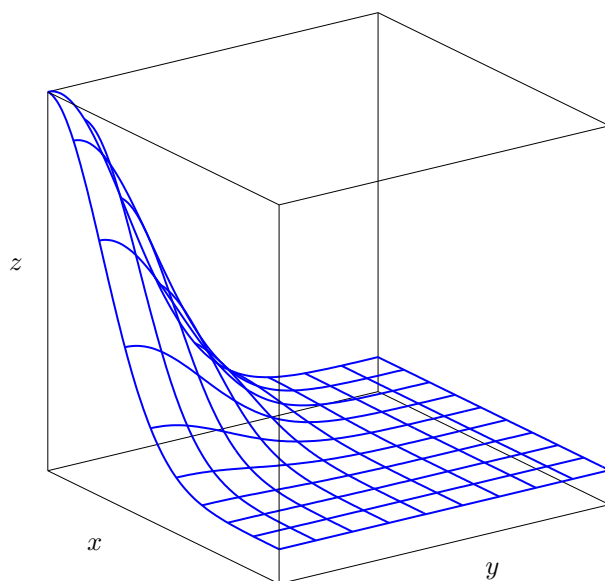
Hledání vztahu pro vnitřní energii začneme jednodušším integrálem ve jmenovateli rovnice 6.12, který obsahuje *Gaussovu funkci* e^{-r^2} . Pomůže nám geometrie. Místo toho, abychom se ponořili do výpočtů, nakreslíme si graf funkce e^{-r^2} . Na první pohled by bylo nejjednodušší si na osu x vynášet hodnotu r a na osu y hodnotu e^{-r^2} . Výhodnější je ale udělat něco zdánlivě složitějšího. Proměnnou r budeme považovat za poloměr kruhu v rovině xy . Podle Pythagorovy věty je pro každý bod, který leží na kružnici v rovině xy , druhá mocnina poloměru této kružnice součtem druhých mocnin souřadnic daného bodu

$$r^2 = x^2 + y^2, \quad (6.13)$$

takže

$$e^{-r^2} = e^{-(x^2+y^2)}. \quad (6.14)$$

Místo dvourozměrného grafu tedy budeme kreslit trojrozměrný a na jednotlivé osy budeme vynášet hodnoty x , y a $z = e^{-(x^2+y^2)}$ (obrázek 6.1). A teď si položíme trochu překvapivou otázku: Jak velký



Obrázek 6.1: Graf závislosti $z = e^{-(x^2+y^2)}$ na x a y .

je objem prostoru pod plochou grafu na obrázku 6.1? Se vzorečky pro počítání objemů tak podivných těles se pochopitelně na střední škole nesetkáme. Ale můžeme si pomoci tím, co umíme už z mateřské školky. Představme si, že máme za úkol postavit z kostek dětské stavebnice model tělesa z obrázku 6.1. Výsledek nemůže být samozřejmě dokonalý, plocha na obrázku 6.1 je hladká a náš model z kostek bude nutně hranatý. Pokud ale budou kostičky dostatečně malé, můžeme tvar přibližně vystihnout.

Stavbu modelu začneme zjištěním výšky nejvyššího bodu našeho grafu. Obrázek 6.1 ukazuje, že z je nejvyšší pro $x = y = 0$. Dosazením nul do $z = e^{-(x^2+y^2)}$ snadno zjistíme, že nejvyšší $z = 1$. Potom postavíme první patro našeho modelu, které bude tvořit jedna vrstva kostek tvořící přibližně čtvrtkruh. Pokud budeme chtít, aby náš model byl vysoký jeden metr a naše kostičky budou mít hranu jeden decimetr, výška prvního patra bude odpovídat hodnotě $z = 0,1$ m. Pak budeme pokračovat dalšími patry, až po nejvyšší bod. Objem modelu bychom mohli získat snadno tak, že bychom prostě spočítali, kolik kostiček jsme použili a tento počet vynásobili objemem jedné kostky (v našem případě decimetr krychlový, neboli litr). K nalezení vzorečku pro výpočet integrálu $\int_0^\infty e^{-r^2} dr$ nás ale dovede jiný postup.

Celkový objem budeme počítat tak, že nejdříve spočítáme objemy jednotlivých *svislých vrstev* kostek v modelu. Začneme první svislou vrstvou, ve které bude jen jedna kostka ve směru x . Pokud si označíme rozměry kostek Δx , Δy a Δz , bude tloušťka první vrstvy Δx . Jakou plochu bude mít svislá stěna první vrstvy? Bude to součet ploch jednotlivých sloupečků kostek, které první stěnu tvoří. Plocha každého sloupečku je rovná šířce sloupečku Δy vynásobené výškou sloupečku z . Plocha stěny σ_1 je proto rovná

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= e^{-(1 \cdot \Delta x^2 + 1 \cdot \Delta y^2)} \cdot \Delta y + e^{-(1 \cdot \Delta x^2 + 2 \cdot \Delta y^2)} \cdot \Delta y + e^{-(1 \cdot \Delta x^2 + 3 \cdot \Delta y^2)} \cdot \Delta y + \dots = \\ &= e^{-(1 \cdot \Delta x^2)} \cdot e^{-(1 \cdot \Delta y^2)} \cdot \Delta y + e^{-(1 \cdot \Delta x^2)} \cdot e^{-(2 \cdot \Delta y^2)} \cdot \Delta y + e^{-(1 \cdot \Delta x^2)} \cdot e^{-(3 \cdot \Delta y^2)} \cdot \Delta y + \dots = \\ &= e^{-(1 \cdot \Delta x^2)} \cdot \left(e^{-(1 \cdot \Delta y^2)} + e^{-(2 \cdot \Delta y^2)} + e^{-(3 \cdot \Delta y^2)} + \dots \right) \cdot \Delta y. \end{aligned} \quad (6.15)$$

Pokud se bude Δy blížit nule, tak můžeme součet na posledním řádku nahradit integrálem, tak, jak jsme součet z rovnice 3.5 nahradili integrálem v rovnici 3.8

$$\sigma_1 = e^{-(1 \cdot \Delta x)^2} \cdot \left(\int_0^{\infty} e^{-y^2} dy \right). \quad (6.16)$$

Objem první vrstvy bude proto

$$V_1 = \sigma_1 \cdot \Delta x = e^{-(1 \cdot \Delta x)^2} \cdot \left(\int_0^{\infty} e^{-y^2} dy \right) \cdot \Delta x. \quad (6.17)$$

Podobně bude objem druhé vrstvy

$$V_2 = \sigma_2 \cdot \Delta x = e^{-(2 \cdot \Delta x)^2} \cdot \left(\int_0^{\infty} e^{-y^2} dy \right) \cdot \Delta x, \quad (6.18)$$

objem třetí vrstvy

$$V_3 = \sigma_3 \cdot \Delta x = e^{-(3 \cdot \Delta x)^2} \cdot \left(\int_0^{\infty} e^{-y^2} dy \right) \cdot \Delta x, \quad (6.19)$$

a tak dále. Celkový objem

$$\begin{aligned} V &= V_1 + V_2 + V_3 + \dots = \\ &= (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \dots) \cdot \Delta x = \left(\int_0^{\infty} e^{-y^2} dy \right) \cdot \left(e^{-(1 \cdot \Delta x)^2} + e^{-(2 \cdot \Delta x)^2} + e^{-(3 \cdot \Delta x)^2} + \dots \right) \cdot \Delta x. \end{aligned} \quad (6.20)$$

Součet v závorce opět nahradíme integrálem

$$V = \left(\int_0^{\infty} e^{-y^2} dy \right) \cdot \left(\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx \right). \quad (6.21)$$

Ve výsledné rovnici máme dva podobné integrály, jeden s x a druhý s y . Když se podíváme na obrázek 6.1, uvidíme, že závislost na x a y je úplně stejná. To znamená, že integrály jsou nejen podobné, ale přímo *stejné*.

$$\int_0^{\infty} e^{-y^2} dy = \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx. \quad (6.22)$$

Ve vzorečku pro výpočet objemu máme vlastně závislost jen na *jedné proměnné*, a je úplně jedno, jestli si ji označíme písmenkem x , y nebo nějakým jiným. Protože v integrálu, který hledáme (integrál ze jmenovatele rovnice 6.12), jsme použili r , tak v rovnici 6.21 nahradíme x i y písmenkem r

$$V = \left(\int_0^{\infty} e^{-r^2} dr \right)^2. \quad (6.23)$$

Tak jsme zjistili, že hledaný integrál se rovná druhé odmocnině objemu našeho podivného tělesa

$$\int_0^{\infty} e^{-r^2} dy = \sqrt{V}. \quad (6.24)$$

Pokud najdeme nějaký způsob, jak objem V vypočítat, dozvíme se zároveň, čemu se rovná integrál ze jmenovatele rovnice 6.12.

Způsob, kterým můžeme spočítat objem tělesa na obrázku 6.1, je následující. Těleso si rozřežeme na tenké vodorovné vrstvičky. Když se na vrstvičky podíváme shora nebo zdola, uvidíme, že mají tvar čtvrtkruhu. Spodní čtvrtkruh je o maličko větší, než horní. Pokud budou čtvrtkruhy velmi tenké, bude poloměr horního čtvrtkruhu skoro stejný jako poloměr spodního čtvrtkruhu. Objemy takových vrstviček se blíží čtvrtině objemu tenkého kotouče, jehož tloušťka je rozdíl souřadnic z , který si označíme Δz , a poloměr se pro vrstvičku číslo i rovná $r = i \cdot \Delta r$. Objem celého kotouče (vlastně válce o poloměru $i \cdot \Delta r$ a výšce Δz) je $\pi \cdot (i \cdot \Delta r)^2 \cdot \Delta z$ a proto objem vrstvičky číslo i (čtvrtiny kotouče) je

$$V_i = \frac{1}{4} \cdot \pi \cdot (i \cdot \Delta r)^2 \cdot \Delta z. \quad (6.25)$$

Celkový objem bude součet objemů všech vrstviček

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots = \frac{1}{4} \cdot \pi \cdot ((1 \cdot \Delta r)^2 + (2 \cdot \Delta r)^2 + (3 \cdot \Delta r)^2 + \dots) \cdot \Delta z. \quad (6.26)$$

Součet si opět nahradíme integrálem. Meze tohoto integrálu určíme podle obrázku 6.1, kde je nejnižší hodnota z rovná nule a nejvyšší jednička

$$V = \frac{1}{4} \cdot \pi \cdot \int_0^1 r^2 \cdot dz. \quad (6.27)$$

Abychom viděli, jestli tento integrál umíme spočítat, podíváme se, jak závisí poloměr r na výšce z . Závislost z na r^2 dobře známe

$$z = e^{-r^2}. \quad (6.28)$$

Podle vzorečku 4.28

$$-r^2 = \ln(z), \quad (6.29)$$

takže počítáme integrál

$$V = -\frac{1}{4} \cdot \pi \cdot \int \ln(z) dz. \quad (6.30)$$

Když si uvědomíme, že hodnota z se pro $dz \rightarrow 0$ rovná $z + dz$, tak integrovaná funkce nápadně připomíná $\delta n_i \cdot \ln(n_i + \delta n_i)$ z rovnice 2.66. Podle rovnice 2.66 tedy víme, že

$$\ln(z) \cdot dz = \ln(z + dz) \cdot dz = d(z \cdot \ln(z)) - dz \Rightarrow \ln(z) = \frac{d(z \cdot \ln(z))}{dz} - 1, \quad (6.31)$$

takže

$$V = -\frac{1}{4} \cdot \pi \cdot \int_0^1 \left(\frac{d(z \cdot \ln(z))}{dz} - 1 \right) dz = -\frac{1}{4} \cdot \pi \cdot \left(\int_0^1 d(z \cdot \ln(z)) - \int_0^1 dz \right). \quad (6.32)$$

Tímto máme vyhráno, protože v obou integrálech v závorce nemáme před diferenciálem žádnou funkci. Jak již víme z rovnice 3.12, k výpočtu takový integrálů nám stačí znáte mezní hodnoty integrovaných funkcí. V závorce v rovnici 6.33 máme dva integrály. Ten druhý ($\int dz$) je jednoduchý. Výsledkem integrace je přímo rozdíl mezi

$$\int_0^1 dz = 1 - 0 = 1. \quad (6.33)$$

Druhý integrál je trochu složitější, musíme spočítat počáteční a konečnou hodnotu $z \cdot \ln(z)$. Výpočet konečné hodnoty je snadný: $z = 1$, $\ln(z) = \ln(1) = 0$, takže $z \cdot \ln(z) = 1 \cdot 0 = 0$. Výpočet počáteční hodnoty je ale oříšek: $z = 0$, ale $\ln(0)$ spočítat neumíme. Logaritmus čísla blížícího se nule klesá do nekonečně velkých záporných hodnot. Čemu se tedy rovná součin $z \cdot \ln(z)$ pro z blízké nule?

Abychom dobře viděli, v čem je problém, je výhodné si $z \cdot \ln(z)$ zapsat trochu jinak:

$$z \cdot \ln(z) = \frac{\ln(z)}{\frac{1}{z}}. \quad (6.34)$$

Užitečnost tohoto na první pohled zbytečně komplikovaného zápisu uvidíme, když si uvědomíme, že jakékoli konečné číslo dělené nekonečně velkým číslem bude nekonečně malé, tedy nulové. Z toho vyplývá, že když se z blíží nule, tak se $\frac{1}{z}$ blíží k nekonečnu. K čemu je nám to dobré? Vždyť v upraveném výrazu nemůžeme dosadit nulu ani za jedno z . Ale můžeme se podívat, co se bude dít, když se z k nule blíží, neboli počítat limitu

$$\lim_{z \rightarrow 0} \frac{\ln(z)}{\frac{1}{z}} = -\frac{\infty}{\infty}. \quad (6.35)$$

Ted' vidíme, v čem je problém. Jde vlastně o boj dvou nekonečných výrazů. Pokud se bude čísel zlomku v limitě blížit k nekonečnu rychleji, než jmenovatel, celý zlomek bude nekonečně velký (se záporným znaménkem). V opačném případě bude celý zlomek nekonečně malý, tedy rovný nule. Tato úvaha je v matematice známá jako L'Hospitalovo pravidlo.³

Jak poznáme, která funkce se blíží k nekonečnu rychleji? Nejlépe tak, že zjistíme, jaké jsou směrnice funkcí $\ln(z)$ a $\frac{1}{z}$ pro $z = 0$. Podle vzorečku 4.46 je

$$\frac{d \ln(z)}{dz} = \frac{1}{z} = z^{-1}. \quad (6.36)$$

K výpočtu derivace funkce ve jmenovateli pravé strany rovnice 6.34 můžeme použít předpis 4.77 pro derivování obecné mocniny, který ve své zjednodušené formě (pro konstantní mocninu g a funkci f rovnou proměnné, zde z) říká

$$\frac{dz^g}{dz} = gz^{g-1}. \quad (6.37)$$

Pro $g = -1$ je tedy

$$\frac{dz^{-1}}{dz} = -z^{-2}. \quad (6.38)$$

Ted' se můžeme vrátit k rovnici 6.34. Zjistili jsme, že směrnice v čitateli je $\frac{1}{z} = z^{-1}$ a směrnice ve jmenovateli $-z^{-2} = -\left(\frac{1}{z}\right)^2$. Pro velmi malá z je $\frac{1}{z}$ velké číslo a $\left(\frac{1}{z}\right)^2$ pochopitelně ještě větší číslo.

³Guillaume François Antoine, Marquis de l'Hôpital uvedl toto pravidlo roku 1696 ve své knize o diferenciálním počtu, nejspíš mu je ale ukázal o dva roky dříve Johann Bernoulli.

Vidíme, že pro z blížící se nule jmenovatel roste rychleji než čítec, takže celá limita se blíží k nule. Složitější integrál je tedy roven nule. Po dosazení do rovnice 6.33

$$V = -\frac{1}{4} \cdot \pi \cdot \left(\int d(z \cdot \ln(z)) - \int dz \right) = -\frac{1}{4} \cdot \pi \cdot (0 - 1) = \frac{1}{4}\pi. \quad (6.39)$$

Konečně můžeme dosadit za objem do rovnice 6.40 a spočítat integrál ve jmenovateli rovnice 6.12

$$\int_0^{\infty} e^{-r^2} dr = \sqrt{V} = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}. \quad (6.40)$$

6.3 Integrovaní per partes

Ještě nám zbývá spočítat složitější integrál v čitateli rovnice 6.12. Integrály tohoto typu, ve kterých násobíme exponenciální funkci funkcí mocninnou, je obvykle vhodné počítat metodou *per partes* (česky „po částech“), kterou teď použijeme. Zkusme si spočítat derivaci výrazu $r \cdot e^{-r^2}$. Derivace součinu již počítat umíme (vztah 4.55 v kapitole 4.8)

$$\frac{d(r \cdot e^{-r^2})}{dr} = r \cdot \frac{de^{-r^2}}{dr} + e^{-r^2} \cdot \frac{dr}{dr} = r \cdot \frac{de^{-r^2}}{dr} + e^{-r^2}. \quad (6.41)$$

Derivaci na pravé straně spočítáme jako derivaci složené funkce (kapitola 4.10) tak, že si $-r^2$ nahradíme proměnnou t a čitatele i jmenovatele vynásobíme dt

$$\frac{de^{-r^2}}{dr} = \frac{dt}{dt} \cdot \frac{de^t}{dr} = \frac{d(-r^2)}{dr} \cdot \frac{de^t}{dt} = -2 \cdot r \cdot e^{-r^2}. \quad (6.42)$$

Po dosazení do rovnice 6.41 získáme

$$\frac{d(r \cdot e^{-r^2})}{dr} = -2 \cdot r^2 \cdot e^{-r^2} + e^{-r^2}. \quad (6.43)$$

Teď si e^{-r^2} převedeme na levou stranu a obě strany rovnice vynásobíme dr a vydělíme -2 :

$$\frac{1}{2}e^{-r^2} \cdot dr - \frac{1}{2}d(r \cdot e^{-r^2}) = r^2 \cdot e^{-r^2} \cdot dr. \quad (6.44)$$

Když vložíme výsledek do integrálu a přehodíme levou a pravou stranu rovnice, uvidíme, proč bylo užitečné počítat derivaci součinu $r \cdot e^{-r^2}$:

$$\int_0^{\infty} r^2 \cdot e^{-r^2} \cdot dr = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-r^2} \cdot dr - \frac{1}{2} \int_0^{\infty} d(r \cdot e^{-r^2}). \quad (6.45)$$

Integrál z čitatele rovnice 6.12, který nám vyšel na levé straně, se rovná rozdílu polovin dvou integrálů. Prvním z nich je integrál ze jmenovatele rovnice 6.12. Před chvílí jsme spočítali, že se rovná $\sqrt{\pi}$. Druhý integrál můžeme přímo vypočítat jako rozdíl mezních hodnot, protože před diferenciálem nemáme žádnou další funkci. Za počáteční hodnotu integrované funkce budeme považovat součin $r \cdot e^{-r^2}$ pro nulovou v_x a tedy nulové r . Tento součin se rovná nule:

$$0 \cdot e^{-0^2} = 0 \cdot 1 = 0. \quad (6.46)$$

Protože chceme zahrnout všechny možné rychlosti, budeme za konečné s považovat součin $r \cdot e^{-r^2}$ pro v_x jdoucí do nekonečna. Tady si opět budeme musit poradit s poměrem dvou nekonečných čísel. Součin $r \cdot e^{-r^2}$ si přepíšeme jako zlomek

$$r \cdot e^{-r^2} = \frac{r}{e^{r^2}}, \quad (6.47)$$

ve kterém budeme r zvyšovat do nekonečna. Již na první pohled je jasné, že funkce ve jmenovateli roste exponenciálně, tedy mnohem rychleji, než lineární závislost v čitateli. I bez počítání vidíme, že výsledek bude nula. Pokud bychom chtěli k tomuto závěru dojít výpočtem, spočítali bychom si směrnicе čitatele a jmenovatele, jak jsme to udělali pro rovnici 6.34. Směrnicе čitatele $\frac{dr^2}{dr}$ je jedna. Směrnicе jmenovatele je

$$\frac{de^{r^2}}{dr} = \frac{dr^2}{dr} \cdot \frac{de^{r^2}}{dr^2} = 2 \cdot r \cdot e^{r^2} \quad (6.48)$$

a pro r jdoucí do nekonečna také poroste do nekonečna, takže celý zlomek se bude blížit nule.

Zjistili jsme tedy, že obě mezní hodnoty jsou nulové, takže celý druhý integrál z rovnice 6.45 se rovná nule. Integrál ve jmenovateli rovnice 6.12 se tedy rovná přesně polovině integrálu z čitatele.

$$U = 3k_B T \frac{\int_0^\infty r^2 \cdot e^{-r^2} \cdot dr}{\int_0^\infty e^{-r^2} \cdot dr} = 3k_B T \frac{\frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-r^2} \cdot dr}{\int_0^\infty e^{-r^2} \cdot dr} = 3k_B T \cdot \frac{1}{2}. \quad (6.49)$$

Po dlouhém počítání jsme tedy dospěli k závěru, že střední energie ideálního plynu souvisí s teplotou velmi jednoduchým vztahem

$$U = \frac{3}{2} k_B T. \quad (6.50)$$

Zkusme se po získání konečného výsledku podívat na rovnici 6.12 trochu obecněji. Můžeme ji považovat za příklad úkolu, se kterým se setkáme v chemii často: spočítat průměrnou hodnotu nějaké veličiny. Zamysleme se nad tím, co takový úkol vlastně znamená.

6.4 Počítání průměru

S počítáním průměru jsme se setkali už v kapitole 4.1, kdy nás zajímala průměrná rychlost ve směru pístu. Obecně můžeme průměrnou hodnotu nějaké veličiny f spočítat

$$\bar{f} = \frac{f_1 + f_2 + \dots + f_N}{N} = \frac{\sum_{j=1}^N f_j}{N} = \frac{\sum_{j=1}^N f_j}{\sum_{j=1}^N 1}. \quad (6.51)$$

Pokud f je funkce proměnné t (například času) a hodnoty f měříme pro pravidelně rozložené hodnoty t (například po pravidelných časových krocích Δt), můžeme spočítat průměrnou hodnotu f v intervalu mezi t_0 a $t_N = t_0 + N\Delta t$ jako

$$\overline{f(t_j)} = \frac{\sum_{j=1}^N f(t_j)}{N} = \frac{\sum_{j=1}^N f(t_j)}{\sum_{j=1}^N 1}. \quad (6.52)$$

Stejný výsledek získáme, když vynásobíme čitatele i jmenovatele Δt :

$$\overline{f(t_j)} = \frac{\sum_{j=1}^N f(t_j)\Delta t}{\sum_{j=1}^N \Delta t}. \quad (6.53)$$

Zkracování časového kroku $\Delta t \rightarrow 0$ nám umožní vypočítat průměrnou hodnotu spojitě se měnící funkce $f(t)$ integrováním

$$\overline{f(t)} = \frac{\int_{t_0}^{t_N} f(t)dt}{\int_{t_0}^{t_N} dt} = \frac{\int_{t_0}^{t_N} f(t)dt}{t_N - t_0}. \quad (6.54)$$

6.5 Distribuční funkce

V předchozí kapitole jsme si popsali výpočet průměru hodnot, z nichž každá k výsledku přispívá stejnou měrou. Například v kapitole 4.1 k průměrné rychlosti přispívala rychlost každé molekuly. V kapitole 2.6 v rovnici 2.55 jsme ale narazili na jiný typ výpočtu. Počítali jsme průměrnou energii $\bar{\varepsilon}$ ne z energií jednotlivých molekul, ale z energií molekul v jednotlivých stavech. Přitom v každém stavu byl počet molekul různý. Každá hodnota (energie molekul ve stavu i) přispívala k průměru různou měrou, podle toho, kolik molekul v daném stavu bylo. Při výpočtu průměrné energie $\bar{\varepsilon}$ jsme proto museli brát počty molekul do úvahy

$$N \cdot \bar{\varepsilon} = n_0 \cdot \varepsilon_0 + n_1 \cdot \varepsilon_1 + n_2 \cdot \varepsilon_2 \quad (6.55)$$

neboli

$$\bar{\varepsilon} = \frac{n_0}{N} \cdot \varepsilon_0 + \frac{n_1}{N} \cdot \varepsilon_1 + \frac{n_2}{N} \cdot \varepsilon_2 = \rho_0 \cdot \varepsilon_0 + \rho_1 \cdot \varepsilon_1 + \rho_2 \cdot \varepsilon_2. \quad (6.56)$$

Hodnoty $\frac{n_i}{N}$ představují *váhy*, se kterými energie jednotlivých stavů molekul k průměrné energii přispívají.

V případě, že k průměru \bar{f} přispívá každá hodnota f_i s váhou ρ_i , musíme výpočet průměru upravit na

$$\bar{f} = \frac{\rho_1 f_1 + \rho_2 f_2 + \dots + \rho_N f_N}{\rho_1 + \rho_2 + \dots + \rho_N} = \frac{\sum_{i=1}^N \rho_i f_i}{\sum_{i=1}^N \rho_i} = \frac{\sum_{i=1}^N \rho_i f_i}{1} = \sum_{i=1}^N \rho_i f_i, \quad (6.57)$$

kde váha ρ_i udává *pravděpodobnost*, že při měření veličiny f narazíme právě na hodnotu f_i . Jednička ve jmenovateli říká, že pravděpodobnost, že při měření narazíme na jednu z možných hodnot, je rovná jedné (100%).

Pro spojitou funkci $f(t)$, kde t se může měnit od $-\infty$ do $+\infty$, mluvíme o takzvané *hustotě pravděpodobnosti* popsané *hustotní (distribuční) funkcí* $\rho(t)$, jejíž integrál přes všechny možné hodnoty t je jedna

$$\overline{f(t)} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(t)f(t)dt}{\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(t)dt} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(t)f(t)dt}{1} = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(t)f(t)dt. \quad (6.58)$$

Jako příklad si můžeme vzít výpočet průměrné kinetické energie v rovnici 6.10. Omezíme se na to, jak přispívá ke kinetické energii pohyb v jednom směru (podél osy x). Z rovnice 6.10 tak zmizí násobení třemi. Také důsledně vezmeme do úvahy, že se molekuly mohou pohybovat podél osy x oběma směry, takže do průměru zahrneme všechny rychlosti od $-\infty$ do $+\infty$. Přitom můžeme stále využít výsledků výpočtů, kde jsme integrovali od 0 do $+\infty$. Průměr kinetických energií je pro rychlosti v jednom směru (od nuly do $+\infty$) stejný jako v opačném směru (od $-\infty$ do nuly) a integrál od $-\infty$ do $+\infty$ je proto prostě dvojnásobek dříve spočítaného integrálu od nuly do $+\infty$. Rovnice 6.10 tak bude mít tvar

$$U(v_x) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{mv_x^2}{2} \cdot e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} \cdot dv_x}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} \cdot dv_x}. \quad (6.59)$$

V této rovnici je hustotní funkcí

$$\rho(v_x) = \frac{e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}}}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} dv_x} = \frac{e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}}}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-r^2} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} dr} = \frac{e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}}}{\sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \cdot 2 \int_0^{\infty} e^{-r^2} dr} = \frac{e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}}}{\sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \sqrt{\pi}} = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}}. \quad (6.60)$$

Tato funkce, známá jako *jednorozměrné Maxwelllovo–Boltzmannovo rozložení rychlostí* popisuje hustotu pravděpodobnosti, tedy s jakou relativní pravděpodobností se molekula ideálního plynu pohybuje ve směru x kterou rychlostí. Pokud se budeme ptát, s jakou pravděpodobností nalezneme složku rychlosti v_x v intervalu od $v_{x,1}$ do $v_{x,2}$, získáme odpověď integrací $\rho(v_x)$ v mezích od $v_{x,1}$ do $v_{x,2}$

$$\int_{v_{x,1}}^{v_{x,2}} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}}. \quad (6.61)$$

Zvláštním případem takového úkolu je zjistit, jaká frakce molekul se ve směru x nebo $-x$ pohybuje maximálně rychlostí $v_{x,0}$ (nebo jinými slovy, má kinetickou energii menší než trojnásobek $\frac{mv_{x,0}^2}{2}$). Obecně výsledek popisuje *kumulativní distribuční funkce*

$$\int_{-v_{x,0}}^{v_{x,0}} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} dv_x = \int_{-v_{x,0}}^{v_{x,0}} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} dv_x = 2 \int_0^u \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-r^2} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} dr = \frac{2}{\pi} \int_0^u e^{-r^2} dr, \quad (6.62)$$

kde $u = \sqrt{\frac{m}{2k_B T}}$. Tento integrál bohužel nemá analytické řešení. Setkáváme se s ním ale v přírodních vědách a statistice tak často, že má svoje jméno. Výsledná funkce se nazývá *error function* a značí $\text{erf}(u)$.

6.6 Rozdělení rychlostí

Hustotní funkci z rovnice 6.60, která popisuje s jakou pravděpodobností má molekula složku rychlosti v_x , můžeme použít i k počítání průměrů jiných veličin, než kinetické energie. Výpočet průměru v_x^2 bude velmi podobný

$$\overline{v_x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \cdot \rho(v_x) \cdot dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} \cdot dv_x. \quad (6.63)$$

Po zavedení r jako v rovnici 6.12 a převedení integrálu od $-\infty$ do $+\infty$ na dvojnásobek integrálu od 0 do ∞

$$\begin{aligned}\overline{v_x^2} &= \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \cdot 2 \int_0^\infty \frac{2k_B T}{m} r^2 e^{-r^2} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} dr = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{4k_B T}{m} \int_0^\infty r^2 e^{-r^2} dr = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{4k_B T}{m} \cdot \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-r^2} dr \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{4k_B T}{m} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{k_B T}{m}.\end{aligned}\quad (6.64)$$

Protože pohyb ve směru y a z přispívá ke kinetické energii stejně,

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2} = \frac{3k_B T}{m}.\quad (6.65)$$

Střední kvadratická rychlost $(\overline{v^2})^{\frac{1}{2}}$ se pak rovná

$$(\overline{v^2})^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}.\quad (6.66)$$

Ale pozor, tato hodnota se liší od *střední (arimetické) rychlosti* molekul, kterou bychom spočítali

$$\bar{v} = \int_0^\infty v \cdot \rho(v) \cdot dv,\quad (6.67)$$

kde v je velikost rychlosti (bez ohledu na směr). Protože velikost vektoru rychlosti nemůže být záporné číslo, začínáme počítat integrál od nulové hodnoty v . V rovnici 6.67 ovšem máme jinou hustotní funkci $\rho(v)$, funkci, jejíž proměnnou je velikost rychlosti v . Jak ji zjistíme? K tomu si musíme uvědomit, co nám vlastně hustotní distribuční funkce říká.

Počet molekul s rychlostí vyšší než $v_{x,0}$ a nižší než $v_{x,0} + \Delta v_x$ můžeme spočítat

$$n(v_x \in (v_{x,0}; v_{x,0} + \Delta v_x)) = N \int_{v_{x,0}}^{v_{x,0} + \Delta v_x} \rho(v_x) \cdot dv_x,\quad (6.68)$$

kde N je celkový počet molekul. Hustotní funkce pro hodnotu v_x udává, jaká část molekul $dn(v_{x,0})/N$ se bude pohybovat ve směru x rychlostí v nekonečně úzkém rozmezí mezi v_x a $v_x + dv_x$. Tuto část můžeme spočítat tak, že Δv_x v rovnici 6.68 zmenšíme na nekonečně malé dv_x

$$\frac{dn(v_{x,0})}{N} = \int_{v_{x,0}}^{v_{x,0} + dv_x} \rho(v_x) \cdot dv_x.\quad (6.69)$$

V úzkém intervalu $(v_{x,0}; v_{x,0} + dv_x)$ je hodnota $\rho(v_x)$ prakticky konstantní, rovná $\rho(v_{x,0})$, a můžeme ji tedy vytknout z integrálu

$$\frac{dn(v_{x,0})}{N} = \rho(v_x) \int_{v_{x,0}}^{v_{x,0} + dv_x} dv_x = \rho(v_x) dv_x,\quad (6.70)$$

čímž jsme získali, na první pohled zbytečně krkolomně, zpátky definici

$$\rho(v_x) = \frac{dn(v_{x,0})}{Ndv_x} = \frac{dn(v_{x,0})}{N \int_{v_{x,0}}^{v_{x,0}+dv_x} dv_x}. \quad (6.71)$$

Graficky bychom si integrál v rovnici 6.70 mohli znázornit jako rozdíl vektorů $[v_x + dv_x; 0; 0] - [v_x; 0; 0]$.

Jak bude vypadat hustotní funkce, popisující současně hustotu pravděpodobnosti pro v_x , v_y a v_z ? Tedy funkce která nám řekne, s jakou pravděpodobností najdeme v_x v nekonečně úzkém rozmezí mezi v_x a $v_x + dv_x$, v_y v nekonečně úzkém rozmezí mezi v_y a $v_y + dv_y$ a v_z zároveň v nekonečně úzkém rozmezí mezi v_z a $v_z + dv_z$? Pravděpodobnost nezávislého splnění tří podmínek zároveň je rovna součinu pravděpodobností splnění každé podmínky zvlášť. Frakci molekul s v_x v nekonečně úzkém rozmezí mezi v_x a $v_x + dv_x$ popisuje $\rho(v_x)$. Mezi těmito molekulami hledáme ty, které mají navíc v_y v nekonečně úzkém rozmezí mezi v_y a $v_y + dv_y$. Tento ještě menší zlomek z celkového počtu molekul je dán $\rho(v_x) \cdot \rho(v_y)$. A z tohoto zlomku nás zajímá jen malá část molekul s v_z nekonečně úzkém rozmezí mezi v_z a $v_z + dv_z$. Z celkového počtu takových molekul bude

$$\begin{aligned} \rho(v_x) \cdot \rho(v_y) \cdot \rho(v_z) dv_y dv_x dv_z &= \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} \cdot \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv_y^2}{2k_B T}} \cdot \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv_z^2}{2k_B T}} dv_y dv_x dv_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv_x^2 + mv_y^2 + mv_z^2}{2k_B T}} dv_y dv_x dv_z = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv_y dv_x dv_z. \end{aligned} \quad (6.72)$$

Graficky bychom si toto rozmezí mohli znázornit jako malou krychličku vymezenou rozdílly vektorů $[v_x + dv_x; v_y; v_z] - [v_x; v_y; v_z]$, $[v_x; v_y + dv_y; v_z] - [v_x; v_y; v_z]$ a $[v_x; v_y; v_z + dv_z] - [v_x; v_y; v_z]$. Nazvěme si objem jedné takové krychličky $dV(v_x, v_y, v_z)$.

Součin $\rho(v_x) \cdot \rho(v_y) \cdot \rho(v_z)$ ale ještě není hustotní funkce, kterou hledáme. Nás zajímá hustota pravděpodobnosti, že vektor \vec{v} má velikost v bez ohledu na směr. Pro velikost $v = v_0$ tomu odpovídá pravděpodobnost nalezení velikosti v v nekonečně úzkém rozmezí mezi v_0 a $v_0 + dv$. Toto rozmezí si můžeme graficky představit jako nekonečně tenkou slupku pomeranče o poloměru v_0 . Objem této slupky je roven součtu objemů $dV(v_x, v_y, v_z)$ těch krychliček, jejichž hodnoty v_x, v_y, v_z odpovídají polohám uvnitř slupky. Součet diferenciálů jako $dV(v_x, v_y, v_z)$ je zvykem zapisovat jako integrál

$$V_{\text{slupka}} = \int_{\text{slupka}} dV(v_x, v_y, v_z) = \int_{\text{slupka}} dv_x dv_y dv_z. \quad (6.73)$$

V tomto integrálu jsme výběr krychliček, které sčítáme, označili pouze obecně slovem „slupka“. Matematický popis toho, pro která v_x, v_y, v_z leží krychlička uvnitř slupky, není jednoduchý a my se k takovým úlohám dostaneme později. Teď si vystačíme s následující úvahou.

Objem slupky je vlastně maličký rozdíl objemů neoloupaného pomeranče o poloměru $v_0 + dv$ a oloupaného pomeranče o poloměru v_0 . Se znalostí vzorce pro objem koule⁴ můžeme tento rozdíl spočítat

$$V_{\text{slupka}} = \frac{4}{3}\pi(v_0 + dv)^3 - \frac{4}{3}\pi v_0^3 = \frac{4}{3}\pi(v_0^3 + 3v_0^2 dv + 3v_0 dv^2 + dv^3) - \frac{4}{3}\pi v_0^3, \quad (6.74)$$

kde vyšší mocniny maličkého dv můžeme bezpečně zanedbat

$$V_{\text{slupka}} = \frac{4}{3}\pi(v_0^3 + 3v_0^2 dv) - \frac{4}{3}\pi v_0^3 = 4\pi v_0^2 dv. \quad (6.75)$$

Výsledek můžeme ovšem zapsat také

⁴Tento vzorec můžeme odvodit pomocí integrálů podobným postupem, jakým jsme počítali objem tělesa z obrázku 6.1.

$$V_{\text{slupka}} = 4\pi v_0^2 dv = 4\pi v_0^2 \int_{v_0}^{v_0+dv} dv = \int_{v_0}^{v_0+dv} 4\pi v^2 dv, \quad (6.76)$$

protože v_0 je zároveň hodnota v uvnitř slupky.

Počet molekul ve slupce udává integrál hustotní funkce $\rho(v_x)\rho(v_y)\rho(v_z)$ přes celý objem slupky, obdobně tomu, jak jsme počítali počet molekul v intervalu $(v_{x,0}; v_{x,0} + dv_x)$,

$$dn_{\text{slupka}} = N \int_{\text{slupka}} \rho(v_x)\rho(v_y)\rho(v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (6.77)$$

Uvnitř slupky je hodnota $\rho(v_x)\rho(v_y)\rho(v_z)$ prakticky konstantní, rovná hodnotě pro všechny kombinace, pro které platí $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v_0^2$. Proto můžeme $\rho(v_x)\rho(v_y)\rho(v_z)$ vytknout před integrál jako v rovnici 6.70

$$\frac{dn_{\text{slupka}}}{N} = \rho(v_x)\rho(v_y)\rho(v_z) \int_{\text{slupka}} dv_x dv_y dv_z = \rho(v_x)\rho(v_y)\rho(v_z) \cdot V_{\text{slupka}}. \quad (6.78)$$

Za objem slupky můžeme dosadit z rovnice 6.76

$$\frac{dn_{\text{slupka}}}{N} = \rho(v_x)\rho(v_y)\rho(v_z) \int_{v_0}^{v_0+dv} 4\pi v^2 dv = \int_{v_0}^{v_0+dv} \rho(v_x)\rho(v_y)\rho(v_z) \cdot 4\pi v^2 dv. \quad (6.79)$$

Počet molekul ve slupce ale můžeme vyjádřit také pomocí hledané hustotní funkce $\rho(v)$

$$\frac{dn_{\text{slupka}}}{N} = \int_{\text{slupka}} \rho(v) dv. \quad (6.80)$$

Porovnání posledních dvou rovnic nám tak poskytne hledaný tvar hustotní funkce $\rho(v)$

$$\rho(v) = \rho(v_x)\rho(v_y)\rho(v_z) \cdot 4\pi v^2 = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}. \quad (6.81)$$

Tato funkce je známá jako *Maxwellovo–Boltzmannovo rozložení velikostí rychlostí*. Na rozdíl od $\rho(v_x)$ nezačíná od minus nekonečna, ale od nuly, a pro $v = 0$ nemá maximum, ale je rovna nule.

Konečně se tedy můžeme vrátit k rovnici 6.67 a spočítat střední aritmetickou velikost rychlosti

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v \cdot \rho(v) \cdot dv = \int_0^{\infty} v \cdot 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \cdot dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \cdot dv. \quad (6.82)$$

Jako v případě rovnice 6.10 si zavedeme proměnnou

$$r = \sqrt{\frac{m}{2k_B T}} v \quad (6.83)$$

V mocnině nám tak zbude pouze r^2 , před exponenciálním výrazem r^3 vynásobené číslem $\left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{\frac{3}{2}}$, které se zkrátí s výrazem před integrálem, a místo dv dostaneme $d\left(\sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \cdot r\right) = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \cdot dr$:

$$\bar{v} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \int_0^{\infty} r^3 e^{-r^2} \cdot dr. \quad (6.84)$$

K výpočtu tohoto integrálu použijeme opět metodu *per partes*. Při počítání integrálu $r^2 e^{-r^2}$ v rovnici 6.45 se nám hodilo začít derivací výrazu $r e^{-r^2}$, s mocninou r před exponenciálním výrazem o jedničku menší, než v integrálu. Zkusme tedy podobně začít derivací výrazu $r^2 e^{-r^2}$

$$\frac{d(r^2 \cdot e^{-r^2})}{dr} = r^2 \cdot \frac{de^{-r^2}}{dr} + e^{-r^2} \cdot \frac{dr^2}{dr} = -2 \cdot r^3 \cdot e^{-r^2} + 2 \cdot r \cdot e^{-r^2}. \quad (6.85)$$

Po dosazení do integrálu získáme

$$\int_0^{\infty} r^3 \cdot e^{-r^2} \cdot dr = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} 2 \cdot r \cdot e^{-r^2} \cdot dr - \frac{1}{2} \int_0^{\infty} d(r^2 \cdot e^{-r^2}). \quad (6.86)$$

Podle rovnice 6.42 můžeme $2 \cdot r \cdot e^{-r^2}$ nahradit derivací $-\frac{de^{-r^2}}{dr}$ a na pravé straně získáme v obou integrálech pouze diferenciály

$$\int_0^{\infty} r^3 \cdot e^{-r^2} \cdot dr = -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} d(e^{-r^2}) - \frac{1}{2} \int_0^{\infty} d(r^2 \cdot e^{-r^2}). \quad (6.87)$$

Hodnota prvního integrálu na pravé straně je $0 - 1 = -1$. Při vyčíslování druhého integrálu si budeme muset poradit s neurčitým výrazem po dosazení nekonečna za r ve výrazu

$$r^2 \cdot e^{-r^2} = \frac{r^2}{e^{r^2}}. \quad (6.88)$$

Spočítáme si směrnice čitatele a jmenovatele, jak jsme to udělali pro rovnici 6.34. Směrnice čitatele $\frac{dr^2}{dr}$ je $2 \cdot r$. Směrnice jmenovatele je

$$\frac{de^{r^2}}{dr} = \frac{dr^2}{dr} \cdot \frac{de^{r^2}}{dr^2} = 2 \cdot r \cdot e^{r^2} \quad (6.89)$$

V poměru směrnic se nám $2 \cdot r$ vykrátí a zbývajícím výraz $\frac{1}{e^{r^2}}$ se pro $r \rightarrow \infty$ blíží nule. Integrály se tak rovnají

$$\int_0^{\infty} r^3 \cdot e^{-r^2} \cdot dr = -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} d(e^{-r^2}) - \frac{1}{2} \int_0^{\infty} d(r^2 \cdot e^{-r^2}) = -\frac{1}{2}(0 - 1) - \frac{1}{2}(0 - 0) = \frac{1}{2}. \quad (6.90)$$

Po dosazení do vztahu pro střední aritmetickou velikost rychlosti

$$\bar{v} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \int_0^{\infty} r^3 e^{-r^2} dr = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \cdot \frac{1}{2} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}. \quad (6.91)$$

Spočítali jsme střední kvadratickou i střední aritmetickou hodnotu velikosti rychlosti ideálního plynu. Jaké hodnoty rychlosti je nejpravděpodobnější? Odpověď pro složku rychlosti v_x (a vlastně pro jakoukoli složku a tedy i celý vektor rychlosti \vec{v}) je jednoduchá. Funkce $\rho(v_x)$ má maximum v nule (pro nulové složky a tedy in pro nulový vektor). To nepřekvapí, protože se molekula může pohybovat oběma směry se

stejnou pravděpodobností, takže průměr všech možných rychlostí je nula. Co je ale nejpravděpodobnější velikost vektoru rychlosti? Bude to hodnota v , pro kterou je hodnota $\rho(v)$ nejvyšší. A funkce $\rho(v)$ nemá maximum pro nulovou velikost rychlosti v . Jak víme z kapitoly 3.6, v maximu funkce je její derivace nulová. Spočítejme si tedy

$$\frac{d\rho(v)}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{d \left(v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \right)}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \left(2v e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} - 2 \frac{m}{2k_B T} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \right) \quad (6.92)$$

Kdy se tato derivace rovná nule? Když je rozdíl v poslední závorce nulový. Nejpravděpodobnější velikost rychlosti v^* je tedy řešením rovnice

$$\left(2v^* e^{-\frac{m(v^*)^2}{2k_B T}} - 2 \frac{m}{2k_B T} (v^*)^3 e^{-\frac{m(v^*)^2}{2k_B T}} \right) = 0, \quad (6.93)$$

$$2v^* e^{-\frac{m(v^*)^2}{2k_B T}} = \frac{m}{k_B T} (v^*)^3 e^{-\frac{m(v^*)^2}{2k_B T}}, \quad (6.94)$$

$$2 = \frac{m}{k_B T} (v^*)^2, \quad (6.95)$$

$$v^* = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}. \quad (6.96)$$

Kapitola 7

Rotace

Post hæc memorabimus corporum cælestium motum esse circularem. Mobilitas enim Sphæræ, est in circulum volvi, ipso actu formam suam exprimentis in simplicissimo corpore, ubi non est reperire principium, nec finem, nec unum ab altero secernere, dum per eadem in seipsam movetur.

Nicolaus Copernicus

Matematika: Rotace bodu a vektoru v rovině, goniometrické funkce, vektorový součin, součtové vzorce, lineární algebra, matice, nulová, jednotková, inverzní matice, komplexní čísla, derivace goniometrických funkcí, exponenciální tvar komplexního čísla, Eulerův vztah, rotace v prostoru.

7.1 Rotace bodu v rovině

Boltzmannův zákon nás učí, jak důležitou roli hraje energie v souborech molekul. Potenciální energie může významně záviset na tom, kde se v prostoru molekula nachází (*poloha těžiště*), ale také na tom, jak je natočena (*orientace*). Změnu polohy těžiště beze změny orientace (posunutí všech atomů molekuly stejným směrem o stejný úsek) nazýváme *translace*, naopak změnu orientace při zachování těžiště (kruhový pohyb jednotlivých atomů) nazýváme rotace. V této kapitole si budeme povídat o rotaci. Můžeme se na ni dívat dvěma způsoby. Za prvé se můžeme snažit popsat rotaci jako jednorázovou událost, definující určitou orientaci. Za druhé můžeme chtít popsat rotaci jako plynulý děj. Ve většině této kapitoly zůstaneme u prvního pohledu. Protože popis rotace není matematicky jednoduchý, začneme analýzou rotace v rovině.

Při popisu rotace molekuly si do značné míry vystačíme s popisem rotace jednotlivých bodů představujících jádra atomů. Polohu bodu v rovině můžeme popsat dvěma čísly, souřadnicemi x a y (obrázek 7.1)

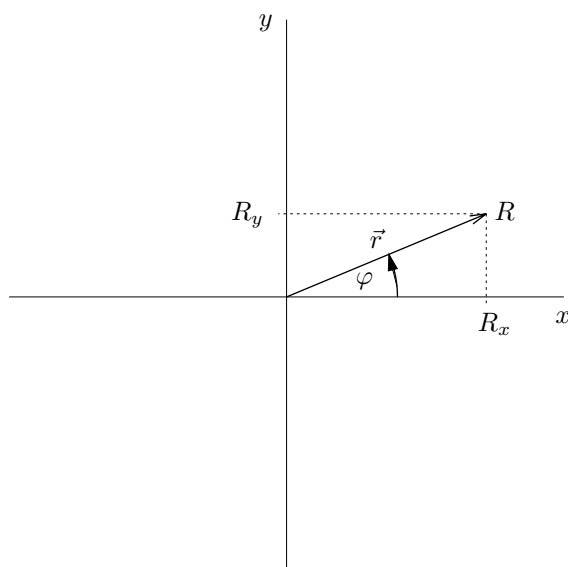
$$R = [R_x; R_y]. \quad (7.1)$$

Například polohu bodu R vzdáleného od počátku souřadné soustavy o čtyři jednotky ve směru osy x a o tři jednotky ve směru osy y můžeme zapsat¹

$$R = [4; 3]. \quad (7.2)$$

Polohu bodu si můžeme také popsat pomocí *polohového vektoru*, který začíná v počátku souřadné soustavy (v průsečíku os) a končí v našem bodě. Číselně si tento vektor (říkejme mu \vec{r}) můžeme zapsat

¹Správně bychom měli uvádět za čísla také jednotku, například metr, ale pro jednoduchost jednotky psát nebudeme.



Obrázek 7.1: Různé způsoby popisu rotace bodu.

$$\vec{r} = [r_x; r_y] = [4; 3]. \quad (7.3)$$

Jak uvidíme za chvíli, někdy je šikovnější psát souřadnice do sloupečku

$$\vec{r} = \begin{bmatrix} 4 \\ 3 \end{bmatrix}. \quad (7.4)$$

Polohu bodu si ale můžeme stejně dobře popsat pomocí *jiných* dvou čísel, pomocí délky vektoru \vec{r} a úhlu φ , o který musíme otočit stejně dlouhý vektor ležící ve směru osy x (a začínající v počátku souřadné soustavy), aby mířil do bodu R . S trochou trigonometrie snadno najdeme vztah mezi souřadnicemi bodu a čísly $r \equiv |\vec{r}|$ (délka vektoru) a φ :

$$R_x = r \cos \varphi = |\vec{r}| \cos \varphi, \quad (7.5)$$

$$R_y = r \sin \varphi = |\vec{r}| \sin \varphi, \quad (7.6)$$

neboli

$$\vec{r} = \begin{bmatrix} r \cos \varphi \\ r \sin \varphi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} |\vec{r}| \cos \varphi \\ |\vec{r}| \sin \varphi \end{bmatrix}. \quad (7.7)$$

Do třetice můžeme zapsat polohu bodu pomocí *jednotkových vektorů*, tedy vektorů, které míří ve směru jednotlivých os a jejichž délka je rovna jedné. Takové vektory se značí například \vec{u}_x, \vec{u}_y , nebo \vec{i}, \vec{j}

$$\vec{u}_x = \vec{i} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (7.8)$$

$$\vec{u}_y = \vec{j} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (7.9)$$

Pomocí nich polohu našeho bodu zapíšeme

$$\vec{r} = \begin{bmatrix} 4 \\ 3 \end{bmatrix} = 4 \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} + 3 \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = 4\vec{u}_x + 3\vec{u}_y = 4\vec{i} + 3\vec{j}. \quad (7.10)$$

Jaký má smysl zapisovat totéž různými způsoby? Každý způsob zápisu má nějakou výhodu. Souřadnice x, y si umíme snadno představit a jsou nejjednodušší pro kreslení grafů. Použití vektorů nám umožní využít všech pravidel pro počítání s vektory (*vektorová algebra*), které matematika nabízí. Zápisem pomocí vzdálenosti a úhlu φ nejjednodušěji popíšeme případ, kdy víme, že bod se otočil o určitý úhel. Navíc nám pěkně oddělí popis posuvného pohybu (*translace*) a otáčivého pohybu (*rotace*).

7.2 Počítání s vektory

Pokud chceme při popisu rotace využít vektory, musíme samozřejmě vědět, jak se s vektory počítá. Pravidla pro počítání s vektory jsou jednoduchá a dobře známá, je ale dobré si uvědomit, odkud pocházejí. My si ukážeme pravidla na příkladu jednoduchém příkladu, kdy máme dva body A a B , popsané vektory \vec{a} a \vec{b} (obrázek 7.2). Úhly mezi těmito vektory a osou x si označíme α a β . Naše úvahy nás brzy dovedou mimo oblast kladných souřadnic vektorů. To vyžaduje malé upřesnění hodnot úhlů α a β . Matematika totiž zachází s úhly dvěma různými způsoby. První způsob chápe to, čemu říkáme sinus a kosinus, čistě jako poměry stran v pravouhlém trojúhelníku. Hodnoty úhlů jsou proto čísla mezi nulou a pravým úhlem. Druhý způsob chápe sinus a kosinus jako *funkce* proměnné, kterou je úhel. Hodnoty úhlu jako proměnné mohou být všechna reálná čísla od minus nekonečna do plus nekonečna. Tento druhý způsob je pro popis rotace mnohem šikovnější, protože dokáže rozlišit, jestli se bod otočil kolem středu dvakrát nebo třikrát, jestli se otáčí po směru nebo proti směru hodinových ručiček² a podobně. V této části budeme ale s úhly zacházet prvním způsobem. Abychom to zdůraznili, budeme hodnoty úhlů psát jako *absolutní hodnoty*, α a β , protože nemohou být záporné.

A teď již k pravidlům. Počítání je jako hra. Pro počítání s jakýmikoli matematickými objekty (čísla, vektory atd.) potřebujeme definovat hráče a pravidla hry. Nejdůležitější pravidla popisují základní kroky při počítání, sčítání a násobení. Součet vektorů je definován jednoduše součtem jednotlivých souřadnic:

$$\vec{a} + \vec{b} = [a_x + b_x; \quad a_y + b_y] \quad (7.11)$$

neboli

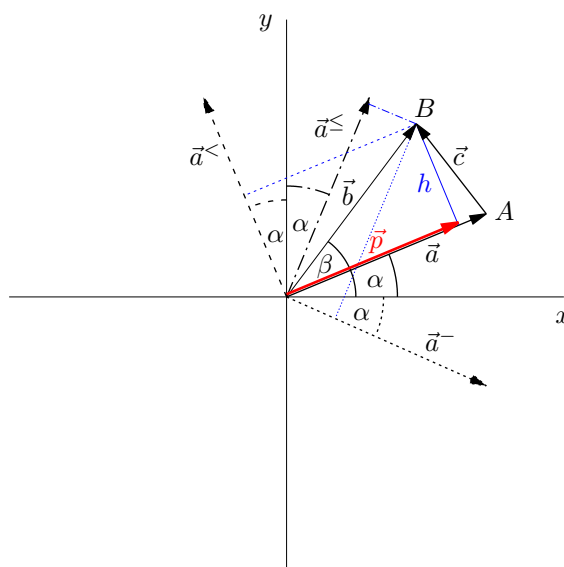
$$\vec{r} = \begin{bmatrix} a_x + b_x \\ a_y + b_y \end{bmatrix}. \quad (7.12)$$

Toto dává smysl. Pokud se náš bod několikrát posunul v prostoru, jeho výsledné souřadnice jsou součtem souřadnic všech vektorů, které jednotlivá posunutí popisovaly.

S násobením to je méně průhledné, u vektorů dokonce máme několik různých operací, kterým se říká „součin“. Jednou z nich je *skalární součin*, jejímž výsledkem je číslo (tedy skalární veličina, která má pouze velikost). Definice skalárního součinu má kořeny v Pythagorově větě. Podle ní je druhá mocnina délky vektoru rovna

$$r^2 = r_x^2 + r_y^2. \quad (7.13)$$

²Platí dohoda, že kladná hodnota úhlu znamená otáčení proti směru hodinových ručiček, tedy od kladného směru osy x ke kladnému směru osy y a dále.



Obrázek 7.2: Počítání s vektory.

Za druhou mocninu vektoru je považována druhá mocnina jeho délky. Tak jako druhá mocnina čísla není nic jiného, než násobení tohoto čísla sebou samým, tak definice druhé mocniny vektoru v sobě vlastně skrývá definici součinu

$$\vec{r} \cdot \vec{r} = |\vec{r}|^2 = r^2. \quad (7.14)$$

Jakousi definici součinu tedy máme, ale dost omezenou. Umíme násobit jenom vektor sebou samým. Pokud budeme chtít spočítat skalární součin dvou různých vektorů, které míří stejným směrem, nebude tak těžké najít řešení. Jeden z vektorů jednoduše vynásobíme poměrem délek

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \vec{a} \cdot \vec{a} \cdot \frac{b}{a} = |\vec{a}|^2 = a^2 \cdot \frac{b}{a} = ab \quad \text{pokud } \vec{a} \parallel \vec{b}. \quad (7.15)$$

Ale co, když vektory \vec{a} a \vec{b} míří různým směrem (obrázek 7.2)? Musíme skloubit dvě pravidla, která už známe: pravidlo pro součet a pravidlo pro druhou mocninu. Začneme součtem. Jak je vidět na obrázku 7.2, vektor \vec{b} získáme tak, že k vektoru \vec{a} přičteme nějaký rozdíllový vektor \vec{c} . Čemu se rovná druhá mocnina vektoru \vec{c} ? Spočítejme ji nejdřív stejně, jak jsme zvyklí násobit součty dvou čísel³

$$\vec{c} \cdot \vec{c} = \vec{c} \cdot (\vec{b} - \vec{a}) = \vec{c} \cdot \vec{b} - \vec{c} \cdot \vec{a} = (\vec{b} - \vec{a}) \cdot \vec{b} - (\vec{b} - \vec{a}) \cdot \vec{a} = \vec{b} \cdot \vec{b} + \vec{a} \cdot \vec{a} - 2 \cdot \vec{a} \cdot \vec{b} = b^2 + a^2 - 2 \cdot \vec{a} \cdot \vec{b}. \quad (7.16)$$

A podruhé spočítejme druhou mocninu podle Pythagorovy věty, tím že si dosadíme druhé mocniny souřadnic vektoru \vec{c}

$$\vec{c} \cdot \vec{c} = c_x^2 + c_y^2 = (b_x - a_x)^2 + (b_y - a_y)^2 = b_x^2 + a_x^2 + b_y^2 + a_y^2 - 2(a_x b_x + a_y b_y) = b^2 + a^2 - 2(a_x b_x + a_y b_y). \quad (7.17)$$

³Mlčky tím definujeme další pravidlo, že pro skalární součin součtu vektorů platí *distributivní zákon* $(\vec{a} + \vec{b}) \cdot \vec{c} = \vec{a} \cdot \vec{c} + \vec{b} \cdot \vec{c}$.

Porovnání posledních členů v obou rovnicích nám dává jednu definici skalárního součinu, pomocí souřadnic

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = a_x b_x + a_y b_y. \quad (7.18)$$

Je velmi užitečné vyjádřit si skalární součin také pomocí úhlu, který vektory svírají. Tentokrát si s různými směry vektorů poradíme pomocí *průmětu*. Na obrázku 7.2 je kromě vektorů \vec{a} a \vec{b} nakreslený ještě vektor \vec{p} , který je *průmětem vektoru \vec{b} do směru vektoru \vec{a}* . Nakreslením průmětu nám vznikly dva pravoúhlé trojúhelníky se společnou odvěsnou h (což je výška našeho původního trojúhelníku tvořeného vektory \vec{a} , \vec{b} , \vec{c}). Délku průmětu p spočítáme snadno, protože tvoří odvěsnu pravoúhlého trojúhelníku s přeponou b :

$$p = b \cdot \cos(|\beta| - |\alpha|). \quad (7.19)$$

Podle Pythagorovy věty platí

$$h^2 = b^2 - p^2 \quad (7.20)$$

a zároveň

$$h^2 = c^2 - (a - p)^2. \quad (7.21)$$

Dosazením z rovnice 7.20 do rovnice 7.22

$$c^2 = b^2 - p^2 + (a - p)^2 = b^2 + a^2 - 2ap. \quad (7.22)$$

Porovnáním s rovnicemi 7.16 a 7.17 a dosazením za p z rovnice 7.19 získáme definici skalárního součinu vyjádřenou pomocí souřadnic i úhlů

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = a_x b_x + a_y b_y = ab \cdot \cos(|\beta| - |\alpha|). \quad (7.23)$$

7.3 Součtové vzorce

Dosazením za souřadnice v definici 7.23 navíc získáme známé pravidlo pro kosinus rozdílu úhlů

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = a_x b_x + a_y b_y = a \cos |\alpha| \cdot b \cos |\beta| + a \sin |\alpha| \cdot b \sin |\beta| = ab \cdot \cos(|\beta| - |\alpha|) \quad (7.24)$$

a po vydělení ab

$$\cos(|\beta| - |\alpha|) = \cos |\alpha| \cos |\beta| + \sin |\alpha| \sin |\beta|. \quad (7.25)$$

Obdobné pravidlo pro kosinus součtu úhlů bychom získali pro vektor \vec{a}^- mířící pod osu x (\vec{a}^- by měl souřadnice $[a \cos |\alpha|; -a \sin |\alpha|]$), protože pak by byl mezi \vec{a}^- a \vec{b} úhel $|\beta| + |\alpha|$

$$\vec{a}^- \cdot \vec{b} = a_x b_x - a_y b_y = a \cos |\alpha| \cdot b \cos |\beta| - a \sin |\alpha| \cdot b \sin |\beta| = ab \cdot \cos(|\beta| + |\alpha|) \quad (7.26)$$

a po vydělení ab

$$\cos(|\beta| + |\alpha|) = \cos |\alpha| \cos |\beta| - \sin |\alpha| \sin |\beta|. \quad (7.27)$$

A odkud pocházejí pravidla pro sinus rozdílu a součtu úhlů? Pohled na obrázek 7.2 napovídá, že pro vyjádření sinu rozdílu úhlů musíme promítat \vec{b} do směru vektoru $\vec{a}^<$, který je oproti \vec{a} otočen proti směru hodinových ručiček o 90° (a jehož souřadnice jsou $[-a \sin |\alpha|; a \cos |\alpha|]$)

$$\vec{a}^< \cdot \vec{b} = -a_y b_x + a_x b_y = -a \sin |\alpha| \cdot b \cos |\beta| + a \cos |\alpha| \cdot b \sin |\beta| = ab \cdot \sin(|\beta| - |\alpha|) \quad (7.28)$$

a po vydělení ab

$$\sin(|\beta| - |\alpha|) = -\sin |\alpha| \cos |\beta| + \cos |\alpha| \sin |\beta|. \quad (7.29)$$

Konečně pravidlo pro sinus součtu úhlů odvodíme z průmětu \vec{b} do směru vektoru $\vec{a}^<$, který je oproti \vec{a}^- otočen proti směru hodinových ručiček o 90° (a jehož souřadnice jsou $[a \sin |\alpha|; a \cos |\alpha|]$)

$$\vec{a}^< \cdot \vec{b} = a_y b_x + a_x b_y = a \sin |\alpha| \cdot b \cos |\beta| + a \cos |\alpha| \cdot b \sin |\beta| = ab \cdot \sin(|\beta| + |\alpha|) \quad (7.30)$$

a po vydělení ab

$$\sin(|\beta| + |\alpha|) = \sin |\alpha| \cos |\beta| + \cos |\alpha| \sin |\beta|. \quad (7.31)$$

Pomocí pravidel (*součtových vzorců*), která jsme si právě uvedli, můžeme spočítat souřadnice bodu po otočení, když víme, o jaký úhel $\Delta\varphi$ se náš bod otočil a jaké byly jeho souřadnice před otočením. Pokud si bod před otočením označíme A a po otočení B , bude $\Delta\varphi = |\beta| - |\alpha|$ a $a = b = r$ (vzdálenost od středu a tedy délka vektoru popisujícího polohu bodu se rotací nemění). Dosazením do vzorečků 7.25 a 7.29 získáme soustavu rovnic

$$r^2 \cos(\Delta\varphi) = a_x b_x + a_y b_y \quad (7.32)$$

$$r^2 \sin(\Delta\varphi) = -a_y b_x + a_x b_y, \quad (7.33)$$

kde neznámými jsou souřadnice b_x, b_y .

Pohled na tuto soustavu rovnic nám může podsouvat nedůvěřivou otázku, zda opravdu potřebujeme obě rovnice. Vždyť se zdá, že už v prvním řádku máme všechny parametry. To je ale klam. Hodnota $\cos(\Delta\varphi)$ nám neřká, jestli se vektor otočil ze směru \vec{a} o hodnotu $\Delta\varphi$ po směru nebo proti směru hodinových ručiček, hodnotě $\cos(\Delta\varphi)$ proto mohou odpovídat dva různé směry vektoru \vec{b} . Pro jednoznačné nalezení směru \vec{b} opravdu potřebujeme obě rovnice.

7.4 Lineární algebra

Ač to nemusí být na první pohled zřejmé, popis rotace souvisí s *lineární algebrou*. Jednak zápis rotace pomocí soustavy lineární rovnic nutně vede k tomu, že tyto soustavy budeme budeme chtít řešit, a řešení takových soustav rovnic je důležitým úkolem lineární algebry. Navíc nás lineární algebra dovede k počítání s *maticemi*, a matice nám umožní provádět s popisem rotace učiněná kouzla.

Soustavu rovnic, kterou jsme si popsali rotací bodu z polohy A do polohy B (rovnice 7.32–7.33) můžeme zapsat následujícím způsobem

$$\begin{bmatrix} r^2 \cos(\Delta\varphi) \\ r^2 \sin(\Delta\varphi) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_x & a_y \\ -a_y & a_x \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_x \\ b_y \end{bmatrix}. \quad (7.34)$$

Tento zápis předpokládá, že každé číslo z prvního sloupceku v čtvercové tabulce (matici) vynásobíme první neznámou (zapsanou na prvním řádku v hranatých závorkách za maticí) a každé číslo z druhého sloupceku druhou neznámou (zapsanou na druhém řádku v hranatých závorkách za maticí). Způsob zápisu neznámých do sloupceku připomíná to, jak jsme si v rovnici 7.4 zapsali vektor \vec{r} , a skutečně to vektor \vec{b} je. Ten zápis do sloupceku je vlastně také matice. To že před něj píšeme čtvercovou matici s hodnotami známých souřadnic vektoru \vec{a} připomíná způsob, jakým v matematice zapisujeme násobení.

A opravdu o násobení jde. Vidíme, že matice mezi sebou můžeme násobit. Přesněji řečeno, násobit můžeme dvě matice, z nichž ta vlevo má tolik sloupců, kolik má ta vpravo řádků. Aby násobení matic vedlo ke stejnému výsledku jako původní zápis soustavy rovnic, musí platit následující pravidlo⁴

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21} & a_{11}b_{12} + a_{12}b_{22} \\ a_{21}b_{11} + a_{22}b_{21} & a_{21}b_{12} + a_{22}b_{22} \end{bmatrix}. \quad (7.35)$$

Pokud bude mít matice vpravo jen jeden sloupec, tak ze zápisu vynecháme sloupečky, ve kterých se vyskytují b_{12} a b_{22}

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} b_{11} \\ b_{21} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21} \\ a_{21}b_{11} + a_{22}b_{21} \end{bmatrix}. \quad (7.36)$$

pokud má naopak matice vlevo jen jeden řádek, tak ze zápisu vynecháme řádky, ve kterých se vyskytují a_{21} a a_{22}

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21} & a_{11}b_{12} + a_{12}b_{22} \end{bmatrix}. \quad (7.37)$$

Když použijeme předpis pro násobení na pravou stranu rovnice 7.34

$$\begin{bmatrix} a_x & a_y \\ -a_y & a_x \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} b_x \\ b_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_x b_x + a_y b_y \\ -a_y b_x + a_x b_y \end{bmatrix}, \quad (7.38)$$

tak získáme matici obsahující pravé strany rovnic 7.32–7.33. Všechno tedy pěkně funguje.

Pravidlo o násobení matic nám také napovídá, jak si pomocí matic můžeme zapsat skalární součin dvou vektorů. Trik je v tom, že první z vektorů píšeme jako řádkovou matici a druhý jako sloupcovou matici

$$\begin{bmatrix} a_x & a_y \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} b_x \\ b_y \end{bmatrix} = a_x b_x + a_y b_y \quad (7.39)$$

(výsledkem je skalár, který můžeme považovat za matici s jedním řádkem a jedním sloupcem). Z toho, co jsme si o násobení matic řekli, vyplývá jeden důležitý rozdíl od násobení čísel (a skalárního součinu vektorů): Násobení matic *není komutativní*, tedy nemůžeme libovolně přehodit pořadí matic, které násobíme (ani když jsou čtvercové).

Kromě násobení je další důležitou operací maticové algebry sčítání. To je, podobně jako ve vektorové algebře, definováno průhledně (a samozřejmě tak, aby odpovídalo původnímu zápisu soustavy rovnic). Sčítat můžeme matice stejných rozměrů a výsledkem je součet prvků na stejných místech v matici

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} + b_{11} & a_{12} + b_{12} \\ a_{21} + b_{21} & a_{22} + b_{22} \end{bmatrix}. \quad (7.40)$$

Vedle pravidel hry je dobré podívat se i na klíčové hráče. Pro sčítání má zvláštní postavení matice, která obsahuje samé nuly (*nulová matice*). Když ji přičteme k nějaké jiné matici, tak tím původní matici nijak nezměníme. Podobnou roli hraje pro násobení *jednotková matice*. Vypadá takto

⁴Zde si pravidlo zapisujeme pro náš konkrétní případ, ale platí obecně pro násobení dvou matic, z nichž ta vlevo má tolik sloupců, kolik má ta vpravo řádků. Pokud si matici s N sloupci označíme \hat{A} , matici s N řádky \hat{B} a výsledek násobení $\hat{C} = \hat{A} \cdot \hat{B}$, a pokud C_{lm} značí hodnotu matice \hat{C} na řádku l a ve sloupci m , pak platí

$$C_{lm} = \sum_{n=1}^N A_{ln} B_{nm}$$

$$\hat{\mathbf{i}} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (7.41)$$

a násobení touto maticí nijak nemění násobenou matici. Například

$$\hat{\mathbf{i}} \cdot \vec{a} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_x \\ a_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_x \\ a_y \end{bmatrix} = \vec{a}. \quad (7.42)$$

Pro nás bude velice důležitá ještě podobná matice

$$\hat{\mathbf{i}} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (7.43)$$

Zkusme touto maticí zleva vynásobit náš vektor \vec{a}

$$\hat{\mathbf{i}} \cdot \vec{a} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_x \\ a_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -a_y \\ a_x \end{bmatrix} = \vec{a}^{\perp}. \quad (7.44)$$

Vidíme, že matice $\hat{\mathbf{i}}$ otáčí vektory o 90° proti směru hodinových ručiček. Podobně

$$\hat{\mathbf{i}} \cdot \vec{i} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \vec{j}. \quad (7.45)$$

Na první pohled je také vidět, že kombinací matic $\hat{\mathbf{i}}$ a $\hat{\mathbf{i}}$ můžeme zapsat matici popisující známé parametry vektoru \vec{a} v naší soustavě rovnic

$$\begin{bmatrix} a_x - a_y \\ a_y \ a_x \end{bmatrix} = a_x \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} + a_y \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = a_x \hat{\mathbf{i}} + a_y \hat{\mathbf{i}}. \quad (7.46)$$

Zajímavé jsou i druhé mocniny matic $\hat{\mathbf{i}}$ a $\hat{\mathbf{i}}$

$$\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{i}} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \hat{\mathbf{i}}. \quad (7.47)$$

$$\hat{\mathbf{i}} \cdot \hat{\mathbf{i}} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = -\hat{\mathbf{i}}. \quad (7.48)$$

Místo sčítání a odčítání je někdy potřeba i odčítat a dělit. Pravidlo pro odčítání je jednoduché. Při počítání s čísly odčítání znamená přičíst opačné číslo (číslo s opačným, tedy záporným, znaménkem). Opačnou matici získáme tak, že všechny její prvky vynásobíme minus jedničkou. S dělením to ale tak jednoduché není. Při počítání s čísly je dělení vlastně násobení převrácenou hodnotou

$$a : b = a \cdot \frac{1}{b}. \quad (7.49)$$

Maticová algebra umí obdobu převrácené hodnoty (říká se jí *inverzní matice*) najít pro čtvercové matice. Výpočet není úplně jednoduchý, proto se pro začátek spokojíme se s nepřímou definicí

$$\hat{A} \hat{A}^{-1} = \hat{\mathbf{1}}, \quad (7.50)$$

kde \hat{A}^{-1} je matice inverzní k \hat{A} . Podle toho

$$\hat{\mathbf{i}}^{-1} = \hat{\mathbf{i}} \quad (7.51)$$

a

$$\hat{i}^{-1} = -\hat{i}, \quad (7.52)$$

protože $\hat{i} \cdot \hat{i} = \hat{1}$ a $\hat{i} \cdot \hat{i} = -\hat{1}$.

Jako další krůček použijeme $\hat{1}$ a \hat{i} k sestavení matic, které mají podobný tvar jako čtvercová matice z rovnice 7.34.

$$a\hat{1} + b\hat{i} = a \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} + b \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & -b \\ b & a \end{bmatrix}. \quad (7.53)$$

a

$$a\hat{1} - b\hat{i} = a \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} - b \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & b \\ -b & a \end{bmatrix}. \quad (7.54)$$

To, co víme o násobení a druhých mocninách matic $\hat{1}$ a \hat{i} nám napovídá, že při hledání inverzní matice nám pomůže tyto dvě matice vynásobit

$$(a\hat{1} + b\hat{i})(a\hat{1} - b\hat{i}) = a^2 \cdot \hat{1} \cdot \hat{1} - ab \cdot \hat{1} \cdot \hat{i} + ab \cdot \hat{i} \cdot \hat{1} - b^2 \cdot \hat{i} \cdot \hat{i} = a^2 \cdot \hat{1} - ab \cdot \hat{i} + ab \cdot \hat{i} + b^2 \cdot \hat{1} = (a^2 + b^2) \cdot \hat{1}. \quad (7.55)$$

Vidíme, že k matici

$$a\hat{1} + b\hat{i} = \begin{bmatrix} a & -b \\ b & a \end{bmatrix} \quad (7.56)$$

je inverzní matice

$$\frac{a\hat{1} + b\hat{i}}{a^2 + b^2} = \frac{1}{a^2 + b^2} \begin{bmatrix} a & b \\ -b & a \end{bmatrix} \quad (7.57)$$

a k matici

$$a\hat{1} - b\hat{i} = \begin{bmatrix} a & b \\ -b & a \end{bmatrix} \quad (7.58)$$

je inverzní matice

$$\frac{a\hat{1} + b\hat{i}}{a^2 + b^2} = \frac{1}{a^2 + b^2} \begin{bmatrix} a & -b \\ b & a \end{bmatrix}. \quad (7.59)$$

Hledání inverzních matic je veskrze užitečné, protože nalézt inverzní matici k matici popisující soustavu rovnic je totéž, jako soustavu rovnic vyřešit. Ukážeme si to na naší soustavě rovnic 7.32–7.33 zapsané pomocí maticové rovnice 7.34. Podle posledních dvou vztahů je k matici z rovnice 7.34 inverzní matice

$$\frac{1}{r^2} \begin{bmatrix} a_x & -a_y \\ a_y & a_x \end{bmatrix}. \quad (7.60)$$

Když touto maticí vynásobíme zleva obě strany rovnice 7.34, získáme

$$\frac{1}{r^2} \begin{bmatrix} a_x & -a_y \\ a_y & a_x \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} r^2 \cos(\Delta\varphi) \\ r^2 \sin(\Delta\varphi) \end{bmatrix} = \frac{1}{r^2} \begin{bmatrix} a_x & -a_y \\ a_y & a_x \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_x & a_y \\ -a_y & a_x \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} b_x \\ b_y \end{bmatrix}, \quad (7.61)$$

$$\begin{bmatrix} a_x \cos(\Delta\varphi) - a_y \sin(\Delta\varphi) \\ a_y \cos(\Delta\varphi) + a_x \sin(\Delta\varphi) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_x \\ b_y \end{bmatrix}, \quad (7.62)$$

$$\begin{bmatrix} a_x \cos(\Delta\varphi) - a_y \sin(\Delta\varphi) \\ a_x \sin(\Delta\varphi) + a_y \cos(\Delta\varphi) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_x \\ b_y \end{bmatrix}, \quad (7.63)$$

$$\begin{bmatrix} \cos(\Delta\varphi) & -\sin(\Delta\varphi) \\ \sin(\Delta\varphi) & \cos(\Delta\varphi) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_x \\ a_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_x \\ b_y \end{bmatrix}. \quad (7.64)$$

Na posledním řádku máme velmi důležitý vztah, další způsob popisu rotace. Vektor \vec{b} , popisující polohu bodu po rotaci, získáme tak, že vektor \vec{a} , popisující polohu bodu před rotací, vynásobíme takzvanou *rotační maticí*, obsahující siny a kosiny úhlu $\Delta\varphi$, o který se bod otočil.

7.5 Matice a komplexní čísla

Je důležité si uvědomit, že jedna rovnice s maticí je vlastně zápis soustavy *několika* rovnic s (reálnými) čísly. Rovnice s maticemi proto může mít řešení i tehdy, když obdobně vypadající rovnice s (reálnými) čísly je neřešitelná. Například neexistují žádná dvě různá reálná čísla p a q , pro která by existovalo řešení rovnice

$$t^2 \cdot p^2 = -q^2, \quad (7.65)$$

kde t je neznámá (reálné číslo).

Obdobná rovnice s maticemi \hat{P} a \hat{Q} ale řešení mít může. Pokud $\hat{P} = \hat{1}$ a $\hat{Q} = \hat{i}$, tak

$$t^2 \cdot \hat{P}^2 = -\hat{Q}^2 \quad (7.66)$$

$$t^2 \cdot \hat{1} \cdot \hat{1} = -\hat{i} \cdot \hat{i} \quad (7.67)$$

$$t^2 \cdot \hat{1} = -(-\hat{1}) = \hat{1}, \quad (7.68)$$

což na první pohled platí, když $t^2 = 1$, takže řešení jsou $t = 1$ a $t = -1$. Není na tom nic magického, rovnice 7.66 prostě popisuje něco jiného, než rovnice 7.65. Přepišme si rovnici 7.66 jako zápis soustav dvou rovnic, která popisuje, jak se z vektoru \vec{a} stane vektor \vec{b}

$$\begin{bmatrix} t & 0 \\ 0 & t \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} t & 0 \\ 0 & t \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_x \\ a_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_x \\ b_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_x \\ a_y \end{bmatrix}. \quad (7.69)$$

Rovnice nám říká, že když obě souřadnice vektoru \vec{a} dvakrát vynásobíme číslem t (dvojnásobení jednotkovou maticí vynásobenou číslem t), tak dostaneme ten samý vektor \vec{b} , jako když vektor \vec{a} dvakrát otočíme o devadesát stupňů proti směru hodinových ručiček (dvojnásobení maticí \hat{i}). Řešení rovnice nám říká, že stejný vektor dostaneme jen tehdy, když číslo t je jedna nebo minus jedna (to znamená buď s oběma souřadnicemi dvakrát neuděláme nic, nebo dvakrát změníme jejich směr). Jednoduchá geometrie, žádná kouzla.

Jak jsme si řekli, maticové rovnice obsahují důležité informace, které nemůžeme zahodit. Počítání s maticemi je ale někdy trochu těžkopádné. Zkusme se teď zamyslet, jestli je možné maticové rovnice přepsat nějak jinak, bez matic. Vezměme si dvě různé matice popisující rotaci, řekněme jim třeba \hat{P} a \hat{Q} . Každá z nich obsahuje dvě různá čísla (sinus a kosinus úhlu otočení), označme si jejich pozice v maticích různou barvou (sinus červeně, kosinus modře)

$$\hat{P} = \hat{a} \cdot \hat{1} + \hat{b} \cdot \hat{i} = \begin{bmatrix} a & -b \\ b & a \end{bmatrix}, \quad \hat{Q} = \hat{c} \cdot \hat{1} + \hat{d} \cdot \hat{i} = \begin{bmatrix} c & -d \\ d & c \end{bmatrix} \quad (7.70)$$

Pro tyto matice si napíšeme základní početní operace, sčítání, násobení a inverzi:

$$\hat{P} + \hat{Q} = (a + c) \cdot \hat{1} + (b + d) \cdot \hat{i} = \begin{bmatrix} a + c & -b - d \\ b + d & a + c \end{bmatrix} \quad (7.71)$$

$$\hat{P} \cdot \hat{Q} = (ac) \cdot \hat{1} \cdot \hat{1} + (bd) \cdot \hat{i} \cdot \hat{i} + (bc) \cdot \hat{i} \cdot \hat{1} + (ad) \cdot \hat{1} \cdot \hat{i} = (ac - bd) \cdot \hat{1} + (bc + ad) \cdot \hat{i} = \begin{bmatrix} ac - bd & -bc - ad \\ bc + ad & ac - bd \end{bmatrix} \quad (7.72)$$

$$\hat{P}^{-1} = (a^2 + b^2)^{-1} (a \cdot \hat{1} - b \cdot \hat{i}) = (a^2 + b^2)^{-1} \begin{bmatrix} a & b \\ -b & a \end{bmatrix}. \quad (7.73)$$

Jakou roli hrají matice $\hat{1}$ a \hat{i} v těchto operacích? Především fungují jako *rozlišovače* modrých a červených čísel (kosinových a sinových prvků rotačních matic). U sčítání a počítání inverzní matice se nic dalšího neděje, ale při násobení narazíme na *součiny rozlišovačů*. Násobení jednotkovou maticí se chová stejně jako násobení jedničkou při počítání s čísly. Ale při násobení dvou matic \hat{i} platí $\hat{i} \cdot \hat{i} = -\hat{1}$ (tak nám z $(ac) \cdot \hat{1} \cdot \hat{1} + (bd) \cdot \hat{i} \cdot \hat{i}$ vznikne $(ac - bd) \cdot \hat{1}$). Při počítání čísly by to znamenalo, že druhá mocnina nějakého čísla se rovná minus jedné. Toto číslo bychom si mohli tedy zapsat $\sqrt{-1}$. Takové reálné číslo ale neexistuje.

Z našeho průzkumu výpočtů s maticemi \hat{P} a \hat{Q} vyplývají následující postřehy

1. Při počítání jde o to, co se děje s (reálnými) čísly a, b, c, d .
2. Matice $\hat{1}, \hat{i}$ fungují jako rozlišovače (stejně pro jakékoli číselné hodnoty a, b, c, d).
3. Pro matici (rozlišovač) $\hat{1}$ platí stejná početní pravidla jako pro číslo 1.
4. Pro matici (rozlišovač) \hat{i} platí početní pravidlo, jaké by platilo pro číslo $\sqrt{-1}$, které není v oboru reálných čísel definované.

Na základě těchto postřehů můžeme místo maticových rovnic použít zápis podobný počítání s reálnými čísly (vždyť o reálná čísla a, b, c, d koneckonců v našich výpočtech jde), kde matici $\hat{1}$ nahradíme číslem 1 a matici \hat{i} výrazem $\sqrt{-1}$. Protože mezi reálnými čísly není definováno, co $\sqrt{-1}$ znamená, nemůžeme s ním provádět žádné početní operace. Kdykoli v našich rovnicích na $\sqrt{-1}$ narazíme, tak to prostě opíšeme, protože nevíme, co s tím dělat. Ale to je vlastně výhoda, protože tak se nám čísla násobená $\sqrt{-1}$ (červená čísla) nikdy nepomíchají s obyčejnými reálnými čísly (modrými čísly), což je přesně to, co chceme. Jedinou výjimkou je, když dojde k násobení dvou výrazů $\sqrt{-1}$. V tom případě si my budeme definovat, že se rozlišovač $\sqrt{-1}$ chová stejně, jako rozlišovač \hat{i} , tedy $(\sqrt{-1})^2 = -1$. Pro jednoduchost místo $\sqrt{-1}$ píšeme v rovnicích písmenko „i“. Tomuto rozlišovači se v matematice říká *imaginární jednotka* a našemu upravenému zápisu rotačních matic se říká *komplexní číslo*.

S použitím *komplexních čísel* $p = a + bi$, $q = c + di$ si můžeme naše početní pravidla zapsat

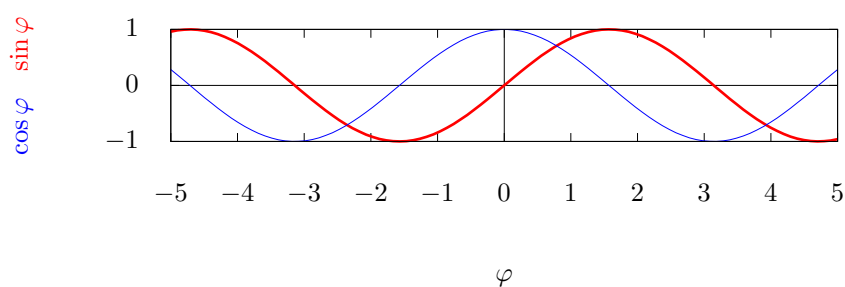
$$p + q = (a + c) + (b + d)i \quad (7.74)$$

$$pq = (ac - bd) + (bc + ad)i \quad (7.75)$$

$$p^{-1} = \frac{1}{p} = (a^2 + b^2)^{-1} (a - bi). \quad (7.76)$$

7.6 Goniometrické funkce a jejich derivace

Přejdeme teď od popisu sinů a kosinů jako poměrů stran pravoúhlých trojúhelníků k výhodnějšímu popisu sinů a kosinů jako funkcí. Grafy těchto funkcí jsou nakresleny na obrázku 7.3. Proto, abychom mohli graf nakreslit, jsme se museli rozhodnout, v jakých jednotkách budeme na vodorovnou osu vynášet hodnoty úhlu. My máme sklon považovat volbu jednotek za nedůležitou formalitu. Do určité míry to je pravda, ale vhodná volba jednotek může značně zjednodušit pravidla pro počítání. Úhly se asi nejčastěji vyjadřují ve stupních. Matematici ale mají rádi jiné jednotky. Úhly s oblibou vyjadřují pomocí oblouku, který ramena úhlu vyseknu z kružnice o vcelku libovolném poloměru r . Velikost úhlu s použitím této jednotky⁵ se rovná *délce oblouku vydělené poloměrem* r .



Obrázek 7.3: Sinus a kosinus jako funkce.

Stejně jako pro jiné funkce, pro funkce sinus a kosinus můžeme počítat *derivace*, neboli směrnice tečny, pro všechny hodnoty φ . Na první pohled může počítání derivací působit dojmem nudného a trochu odtaziťého cvičení. V případě otáčivého pohybu je to ale zbraň, která míří přímo na komoru. Pravidla pro výpočet směrnice sinu a kosinu jsou velmi jednoduchá a najdeme je už ve středoškolských učebnicích. Opět bude ale dobré se zamyslet, odkud pocházejí.

Obrázek 7.4 ukazuje geometrickou úvahu, která k pravidlu pro výpočet derivace sinu a kosinu vede. Pro jakoukoli funkci f , která závisí na jedné proměnné, spočítáme derivaci neboli směrnici tečny velmi jednoduše. Řekněme, že hodnota proměnné v místě tečny je rovna číslu t . Spočítáme hodnotu funkce v noto bodě, pak zvýšíme proměnnou o malou hodnotu Δt a spočítáme, o kolik se změnila hodnota funkce. Tuto změnu nazveme Δf a budeme se dívat, k jakému číslu se blíží poměr $\frac{\Delta f}{\Delta t}$, když zmenšujeme Δt k nule. Pro sinus a kosinus pro úhel φ hodnota Δt rovná změně úhlu $\Delta\varphi$ a změna funkce (funkcemi jsou pro nás souřadnice bodu určeného vektorem \vec{r} podle obrázku 7.4) rovná Δx nebo Δy . Co se stane, když budeme brát menší a menší $\Delta\varphi$? Úhel vyznačený na obrázku zeleným obloukem bude blíží a blíží pravému úhlu, takže délka zelené úsečky se bude více a více blížit délce odvěsny pravoúhlého trojúhelníka vyznačeného tečkovanou čarou. Zároveň se bude délce zelené úsečky blížit délka oblouku nakresleného čárkovanou čarou.

Jakou roli hraje délka čárkovaného oblouku ve výpočtu derivace? Naprosto zásadní. Pokud vyjadřujeme úhel φ a jeho změnu $\Delta\varphi$ v jednotkách, které jsme si před chvilkou popsali (v *obloukové míře* neboli v radiánech), tak se pro velmi malá $\Delta\varphi$ blíží délka zelené úsečky hodnotě $r\Delta\varphi$. Protože změna souřadnice x je r krát změna kosinu $\Delta \cos \varphi$ a změna souřadnice y je r krát změna sinu $\Delta \sin \varphi$, můžeme pro naše funkce poměr $\frac{\Delta f}{\Delta t}$ vypočítat jako poměry modré (pro kosinus) a červené (pro sinus) odvěsny k zelené přeponě v trojbarevném pravoúhlém trojúhelníku na obrázku 7.4

⁵Říká se jí radián, ale je to jednotka bezrozměrná.

$$\frac{\Delta f}{\Delta t} = \frac{\Delta x}{r\Delta\varphi} = \frac{-r\Delta\cos\varphi}{r\Delta\varphi} = \frac{-\Delta\cos\varphi}{\Delta\varphi} \rightarrow -\frac{d\cos\varphi}{d\varphi} \quad (7.77)$$

pro kosinus⁶ a

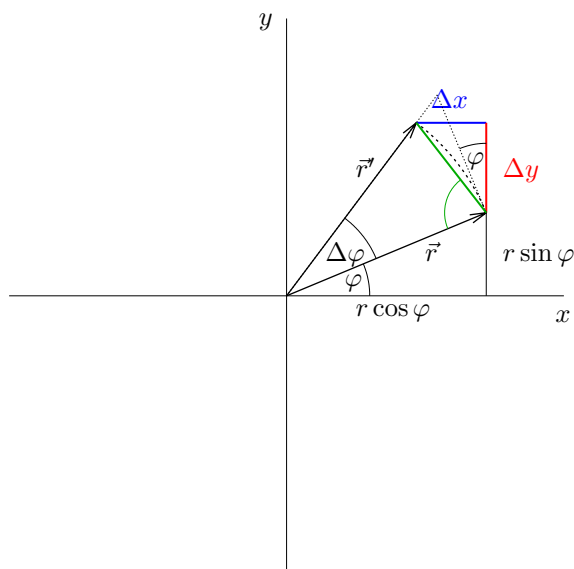
$$\frac{\Delta f}{\Delta t} = \frac{\Delta y}{r\Delta\varphi} = \frac{r\Delta\sin\varphi}{r\Delta\varphi} = \frac{\Delta\sin\varphi}{\Delta\varphi} \rightarrow \frac{d\sin\varphi}{d\varphi} \quad (7.78)$$

pro sinus (jak je v matematice zvykem, naznačili jsme v rovnicích to, že nás zajímají velmi malé změny tím, že jsme místo „ Δ “ napsali „ d “). A protože se pro velmi malá $\Delta\varphi$ blíží úhel mezi zelenou přeponou a červenou odvěsnou hodnotě φ , můžeme snadno spočítat $\Delta x = r\Delta\varphi \sin\varphi$ a $\Delta y = r\Delta\varphi \cos\varphi$. Po dosazení do rovnic 7.77 a 7.78 získáme hledané derivace

$$\frac{d\cos\varphi}{d\varphi} = -\sin\varphi \quad (7.79)$$

a

$$\frac{d\sin\varphi}{d\varphi} = \cos\varphi. \quad (7.80)$$



Obrázek 7.4: Derivace sinu a kosinu.

7.7 Exponenciální tvar komplexního čísla

Znalost derivací funkcí sinus, kosinus a exponenciální funkce nám umožní dojít k nahrazení rotačních matic něčím, s čím se počítá ještě lépe, než s $\cos\varphi + i\sin\varphi$. Vztah mezi výrazem $\cos\varphi + i\sin\varphi$ a exponenciální funkcí začneme zkoumat tím, že spočítáme derivaci jejich podílu

⁶Záporné znaménko ukazuje, že souřadnice x se otočením o $r\Delta\cos\varphi$ zmenšila.

$$\frac{d \frac{\cos \varphi + i \sin \varphi}{e^{k\varphi}}}{d\varphi} = \frac{d(e^{-k\varphi}(\cos \varphi + i \sin \varphi))}{d\varphi} = \frac{d(e^{-k\varphi} \cos \varphi)}{d\varphi} + i \frac{d(e^{-k\varphi} \sin \varphi)}{d\varphi} = \quad (7.81)$$

$$\frac{de^{-k\varphi}}{d\varphi} \cos \varphi + e^{-k\varphi} \frac{d \cos \varphi}{d\varphi} + i \frac{de^{-k\varphi}}{d\varphi} \sin \varphi + ie^{-k\varphi} \frac{d \sin \varphi}{d\varphi} = \quad (7.82)$$

$$-ke^{-k\varphi} \cos \varphi + e^{-k\varphi}(-\sin \varphi) - ike^{-k\varphi} \sin \varphi + ie^{-k\varphi} \cos \varphi = e^{-k\varphi} [(i - k) \cos \varphi - (1 + ik) \sin \varphi]. \quad (7.83)$$

Co se stane, když v našich rovnicích bude místo konstanty k náš rozlišovač „ i “? Začneme výrazy v závorkách, kterými jsou vynásobeny sinus a kosinus. V závorce před kosinem bude $i - i$, což je samozřejmě nula. V závorce před sinem bude $1 + i \cdot i = 1 - 1$, což je také nula, takže v celá hranatá závorka bude rovná nule. Co znamená $e^{-i\varphi}$, zatím netušíme (protože $i = \sqrt{-1}$ není pro reálná čísla definováno), ale víme, že zápis komplexními čísly nahrazuje matice. Budeme proto předpokládat, že $e^{-i\varphi}$ je matice složená z reálných čísel,⁷ ze které vynásobením nulami udělá nulovou matici. Protože nulovou matici můžeme napsat jako jednotkovou matici vynásobenou nulou a jednotkovou matici nahrazujeme v zápisu pomocí komplexních čísel jedničkou, tak můžeme předpokládat, že $e^{-i\varphi} \cdot 0 = 0$.

Došli jsme k tomu, že derivace (směrnice tečny) poměru funkcí $\cos \varphi + i \sin \varphi$ a $e^{-i\varphi}$ je pro jakékoli φ nulová. Pokud je směrnice nulová, znamená to, že funkce je konstantní, má stále stejnou hodnotu. Když si tuto hodnotu označíme třeba H , tak můžeme náš závěr zapsat

$$\frac{d(e^{-i\varphi}(\cos \varphi + i \sin \varphi))}{d\varphi} = 0 \quad \Rightarrow \quad e^{-i\varphi}(\cos \varphi + i \sin \varphi) = H. \quad (7.84)$$

Protože hodnota H je stejná pro všechna φ , můžeme ji určit tak, že do rovnice 7.84 dosadíme za φ libovolnou hodnotu, například nulu

$$H = e^{i \cdot 0}(\cos 0 + i \sin 0) = e^{i \cdot 0}(1 + i \cdot 0) = e^0(1 + 0) = 1. \quad (7.85)$$

Využili jsme toho, že $0 \cdot \hat{i}$ je nulová matice, a proto $0 \cdot i = 0$. Dosazení za H do rovnice 7.84 nám dá

$$e^{-i\varphi}(\cos \varphi + i \sin \varphi) = 1. \quad (7.86)$$

Vidíme že rotační matici můžeme nahradit nejen komplexním číslem se sinem a kosinem, ale také výpočetně mnohem výhodnějším exponenciálním výrazem

$$e^{i\varphi} = \cos \varphi + i \sin \varphi. \quad (7.87)$$

Změna znaménka u φ vede k

$$e^{-i\varphi} = \cos \varphi - i \sin \varphi. \quad (7.88)$$

a kombinace vztahů 7.87 a 7.88 definuje sinus a kosinus pomocí komplexního exponentu

⁷Tento předpoklad podporuje například následující úvaha. Víme, že pro velmi malá Δu je $e^{\Delta u} = 1 + \Delta u$. Můžeme proto předpokládat, že pro velmi malá $\Delta \varphi$ platí $e^{-i\Delta \varphi} = 1 - i\Delta \varphi$, což nahrazuje matici $\hat{1} - \Delta \varphi \hat{i} = \begin{bmatrix} 1 & -\Delta \varphi \\ \Delta \varphi & 1 \end{bmatrix}$. Z $\Delta \varphi$ získáme φ vynásobením velmi velkým číslem C . Proto

$$e^{-i\varphi} = e^{-iC\Delta \varphi} = (e^{-i\Delta \varphi})^C = \lim_{\Delta \varphi \rightarrow 0} (1 - i\Delta \varphi)^C,$$

což nahrazuje součin C matic $\hat{1} - \Delta \varphi \hat{i}$

$$\begin{bmatrix} 1 & -\Delta \varphi \\ \Delta \varphi & 1 \end{bmatrix}^C = \begin{bmatrix} 1 & -\Delta \varphi \\ \Delta \varphi & 1 \end{bmatrix} \cdots C\text{-krát} \cdots \begin{bmatrix} 1 & -\Delta \varphi \\ \Delta \varphi & 1 \end{bmatrix},$$

což je zase nějaká matice.

$$\cos \varphi = \frac{1}{2}e^{-i\varphi} + \frac{1}{2}e^{i\varphi}, \quad \sin \varphi = -\frac{1}{2i}e^{-i\varphi} + \frac{1}{2i}e^{i\varphi} = \frac{i}{2}e^{-i\varphi} - \frac{i}{2}e^{i\varphi}. \quad (7.89)$$

7.8 Rotace v 3D

Popis rotace může být snadno rozšířen do 3D prostoru, protože kruhový pohyb se i tam koneckonců děje v rovině. Zatímco ale v rovině se body otáčely kolem středu, tedy jednoho konkrétního bodu, v 3D prostoru se otáčejí kolem přímky zvané osa rotace. Pokud si v kartézské souřadné soustavě zvolíme osu rotace jako souřadnici z ,

$$\begin{pmatrix} a_{x'} \\ a_{y'} \\ a_{z'} \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\text{rotace o úhel } -\varphi} \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\text{rotace o úhel } +\varphi} \begin{pmatrix} a_{x'} \\ a_{y'} \\ a_{z'} \end{pmatrix}. \quad (7.90)$$

Podobné vztahy můžeme odvodit i pro rotace kolem os x a y axes:

$$\begin{pmatrix} a_{x'} \\ a_{y'} \\ a_{z'} \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \vartheta_x & \sin \vartheta_x \\ 0 & -\sin \vartheta_x & \cos \vartheta_x \end{pmatrix}}_{\text{rotace o úhel } -\vartheta_x} \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \vartheta_x & -\sin \vartheta_x \\ 0 & \sin \vartheta_x & \cos \vartheta_x \end{pmatrix}}_{\text{rotace o úhel } +\vartheta_x} \begin{pmatrix} a_{x'} \\ a_{y'} \\ a_{z'} \end{pmatrix} \quad (7.91)$$

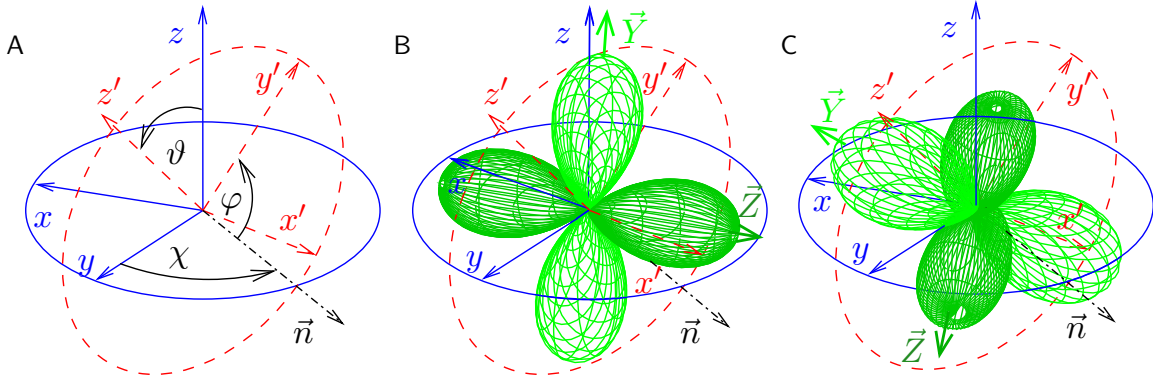
and

$$\begin{pmatrix} a_{x'} \\ a_{y'} \\ a_{z'} \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \cos \vartheta_y & 0 & -\sin \vartheta_y \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \vartheta_y & 0 & \cos \vartheta_y \end{pmatrix}}_{\text{rotace o úhel } -\vartheta_y} \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \cos \vartheta_y & 0 & \sin \vartheta_y \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \vartheta_y & 0 & \cos \vartheta_y \end{pmatrix}}_{\text{rotace o úhel } +\vartheta_y} \begin{pmatrix} a_{x'} \\ a_{y'} \\ a_{z'} \end{pmatrix}. \quad (7.92)$$

Ted' můžeme přistoupit k náročnějšímu popisu libovolné vzájemné orientace dvou souřadných soustav x, y, z and x', y', z' . Abychom popsali jakékoli vzájemné natočení, potřebujeme tři následné *aktivní rotace* soustavy x, y, z . Volba konkrétních rotací je do jisté míry na nás, ale musíme být při tom pozorní. Pokud změním volbu os rotací, nebo i jejich pořadí, číselné hodnoty úhlů rotace budou jiné. V různých vědeckých odvětvích se používají různé konvence, žádná z nich není univerzálním standardem. My budeme používat rotace znázorněné na obrázku 7.5A):

1. Otoč původní souřadnou soustavu kolem osy z tak, aby se osa y dostala do roviny $x'y'$ plane. Požadovaný úhel nazveme⁸ χ a vektor vyznačující nový směr osy y nazveme \vec{n} . Vektor \vec{n} leží v průsečce os xy a $x'y'$.
2. Dále otoč soustavu kolem \vec{n} tak, aby osa z splýnula se směrem z' . Tento úhel nazveme ϑ .
3. Nakonec otoč soustavu kolem z' tak, aby vektor \vec{n} splýnul se směrem y' . Tento úhel rotace nazveme φ .

⁸Our angles φ, ϑ, χ represent *Euler angles*, usually labeled $\alpha, \beta,$ and γ . As the Greek letters $\alpha, \beta,$ and γ are traditionally used for different purposes in NMR spectroscopy, we use other letters in our course.



Obrázek 7.5: Vzájemný vztah dvou kartézských souřadných soustav. A, červenou soustavu získáme následujícími třemi rotacemi modré: 1) rotací modré soustavy podle osy z až do chvíle, kdy modrá osa y splyne se směrem vektoru \vec{n} (úhel této rotace si označíme χ). 2) následnou rotací kolem \vec{n} o úhel ϑ . Takto získáme nový směr osy z , který označíme z' a budeme kreslit červeně. 3) poslední rotací kolem nové osy z' o úhel φ . Touto rotací získáme nový směr osy y , kterou si označíme y' budeme ji kreslit červeně. B grafické znázornění 3D objektu (zeleně) v popsáných souřadných soustavách. C, znázornění stejného objektu po rotaci 1) o úhel $-\varphi$ kolem z' , (ii) o úhel $-\vartheta$ kolem \vec{n} a 3) o úhel $-\chi$ kolem z . Objekt na obrázku C má po rotaci stejnou orientaci v modré soustavě, jako měl na obrázku B v červené soustavě.

Postup aktivní rotace měnící původní soustavu x, y, z na „čárkovanou“ x', y', z' můžeme popsat pomocí matic

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \vartheta & 0 & \sin \vartheta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \vartheta & 0 & \cos \vartheta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \chi & -\sin \chi & 0 \\ \sin \chi & \cos \chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} =$$

$$\begin{pmatrix} \cos \varphi \cos \vartheta \cos \chi - \sin \varphi \sin \chi & -\cos \varphi \cos \vartheta \sin \chi - \sin \varphi \cos \chi & \cos \varphi \sin \vartheta \\ \sin \varphi \cos \vartheta \cos \chi + \cos \varphi \sin \chi & -\sin \varphi \cos \vartheta \sin \chi + \cos \varphi \cos \chi & \sin \varphi \sin \vartheta \\ -\sin \vartheta \cos \chi & \sin \vartheta \sin \chi & \cos \vartheta \end{pmatrix}. \quad (7.93)$$

Pasivní rotaci, popisující, jak pozorovatel vidí vektor \vec{a} z různých souřadných soustav, provádíme v opačném pořadí:

$$\begin{pmatrix} a_{x'} \\ a_{y'} \\ a_{z'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \chi & \sin \chi & 0 \\ -\sin \chi & \cos \chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \vartheta & 0 & -\sin \vartheta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \vartheta & 0 & \cos \vartheta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} \quad (7.94)$$

$$\begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \vartheta & 0 & \sin \vartheta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \vartheta & 0 & \cos \vartheta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \chi & -\sin \chi & 0 \\ \sin \chi & \cos \chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{x'} \\ a_{y'} \\ a_{z'} \end{pmatrix} \quad (7.95)$$

Když matice roznásobíme,

$$\begin{pmatrix} a_{x'} \\ a_{y'} \\ a_{z'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \chi \cos \vartheta \cos \varphi - \sin \chi \sin \varphi & \cos \chi \cos \vartheta \sin \varphi + \sin \chi \cos \varphi & -\cos \chi \sin \vartheta \\ -\sin \chi \cos \vartheta \cos \varphi - \cos \chi \sin \varphi & -\sin \chi \cos \vartheta \sin \varphi + \cos \chi \cos \varphi & \sin \chi \sin \vartheta \\ \sin \vartheta \cos \varphi & \sin \vartheta \sin \varphi & \cos \vartheta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} \quad (7.96)$$

$$\begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \varphi \cos \vartheta \cos \chi - \sin \varphi \sin \chi & -\cos \varphi \cos \vartheta \sin \chi - \sin \varphi \cos \chi & \cos \varphi \sin \vartheta \\ \sin \varphi \cos \vartheta \cos \chi + \cos \varphi \sin \chi & -\sin \varphi \cos \vartheta \sin \chi + \cos \varphi \cos \chi & \sin \varphi \sin \vartheta \\ -\sin \vartheta \cos \chi & \sin \vartheta \sin \chi & \cos \vartheta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a'_x \\ a'_y \\ a'_z \end{pmatrix}. \quad (7.97)$$

Jazykem vektorové algebry nazýváme matici goniometrických funkcí úhlů φ , ϑ , χ is a *transformační matice*. Pokud si prvky této matice označíme $R_{k'k}$ pro rotaci z původní do „čárkované“ soustavy, a $R_{kk'}$ pro opačnou rotaci, můžeme změnu (*transformaci*) souřadných soustav popsat pomocí složek vektoru \vec{a} jako

$$a_{k'} = \sum_k R_{k'k}(-\varphi, -\vartheta, -\chi) a_k \quad a_k = \sum_{k'} R_{kk'}(\chi, \vartheta, \varphi) a_{k'}. \quad (7.98)$$

Matice složené z prvků $R_{k'k}(-\varphi, -\vartheta, -\chi)$ a $R_{kk'}(\chi, \vartheta, \varphi)$ jsou inverzní. Pokud si matice zapíšeme zkráceně pomocí stříšky \hat{R}^{-1} a \hat{R} , popis rotace se zjednoduší na

$$\vec{a}' = \hat{R}^{-1} \vec{a} \quad \vec{a} = \hat{R} \vec{a}'. \quad (7.99)$$

7.9 Rotace jako děj

Pojďme se teď na rotaci podívat ne jako na jednorázový akt, ale plynulý děj. Při tomto pohledu se rotující body neustále pohybují, mají rychlost. Jak ji spočítat? Okamžitou rychlost definujeme jako změnu polohy za nekonečně krátký časový okamžik. Pro jednoduchost opět začneme s rotací v rovině. Na obrázku 7.4 vyznačuje změnu polohy při rotaci o úhel $\Delta\varphi$ zelená úsečka. Pokud bude úhel rotace $\Delta\varphi$ velmi malý, bude se délka zelené úsečky blížit délce čárkovaného oblouku $r\Delta\varphi$ a zároveň délce tečkové úsečky kolmé k vektoru \vec{r} . Změny souřadnic, na obrázku 7.4 vyznačené modře a červeně, pak podle Pythagorovy věty budou

$$\Delta x \approx -r\Delta\varphi \sin \varphi = -r\Delta\varphi \frac{y}{r} = -y\Delta\varphi, \quad (7.100)$$

$$\Delta y \approx +r\Delta\varphi \cos \varphi = +r\Delta\varphi \frac{x}{r} = +x\Delta\varphi. \quad (7.101)$$

Složky okamžité rychlosti získáme jako limity $\Delta x/\Delta t$ a $\Delta y/\Delta t$ pro $\Delta t \rightarrow 0$

$$v_x = \frac{dx}{dt} = -y d\varphi = -\omega y, \quad (7.102)$$

$$v_y = \frac{dy}{dt} = +x d\varphi = +\omega x. \quad (7.103)$$

Získali jsme soustavu dvou diferenciálních rovnic, ale jejich proměnné jsou pomíchané. Separování proměnných dosáhneme jednoduchým trikem. Druhou rovnici vynásobíme imaginární jednotkou a obě rovnice sečteme a odečteme

$$\frac{d(x + iy)}{dt} = \omega(ix - y) = i\omega(x + iy) \quad \Rightarrow \quad \int_{x_0+iy_0}^{x+iy} \frac{d(x' + iy')}{x' + iy'} = \int_{x_0+iy_0}^{x+iy} d(\ln(x' + iy')) = \int_0^t i\omega dt', \quad (7.104)$$

$$\frac{d(x-iy)}{dt} = \omega(-ix-y) = -i\omega(x-iy) \quad \Rightarrow \quad \int_{x_0-iy_0}^{x-iy} \frac{d(x'-iy')}{x'-iy'} = \int_{x_0-iy_0}^{x-iy} d(\ln(x'-iy')) = - \int_0^t i\omega dt', \quad (7.105)$$

kde jsme k nalezení diferenciálu využili vztah 4.46. Výpočet integrálů je pak snadný

$$\ln(x+iy) - \ln(x_0+iy_0) = i\omega t \quad \Rightarrow \quad x+iy = (x_0+iy_0)e^{i\omega t} = re^{i\varphi_0}e^{i\omega t}, \quad (7.106)$$

$$\ln(x-iy) - \ln(x_0-iy_0) = i\omega t \quad \Rightarrow \quad x-iy = (x_0-iy_0)e^{-i\omega t} = re^{-i\varphi_0}e^{-i\omega t}, \quad (7.107)$$

kde jsme si v posledním kroku uvědomili, že komplexní čísla $x_0 \pm iy_0$ jsou polohové vektory, a že je můžeme zapsat v exponenciálním tvaru. Zpět k hodnotám x a y se dostaneme sečtením a odečtením výsledků vydělených dvěma

$$x = \frac{1}{2}(x+iy+x-iy) = \frac{1}{2}r \left(e^{i(\varphi_0+\omega t)} + e^{-i(\varphi_0+\omega t)} \right) = r \cos(\varphi_0 + \omega t), \quad (7.108)$$

$$y = \frac{1}{2i}(x+iy-x-iy) = \frac{1}{2i}r \left(e^{i(\varphi_0+\omega t)} - e^{-i(\varphi_0+\omega t)} \right) = r \sin(\varphi_0 + \omega t), \quad (7.109)$$

Jakou práci při otáčení atomů konáme? Diferenciál práce při pootočení o $d\varphi$ je

$$dw = F_x dx + F_y dy = (xF_y - yF_x)d\varphi, \quad (7.110)$$

kde F_x, F_y jsou složky síly způsobující rotaci a výraz v závorce je *moment síly* τ . Moment síly je přitom derivací *momentu hybnosti* $L = xp_y - yp_x$ podle času

$$\frac{xp_y - yp_x}{dt} = m \frac{x \frac{dy}{dt} - y \frac{dx}{dt}}{dt} = m \left(\frac{x}{dt} \frac{y}{dt} + x \frac{y^2}{dt^2} - \frac{y}{dt} \frac{x}{dt} + y \frac{x^2}{dt^2} \right) = m(xa_y - ya_x) = xF_y - yF_x = \tau. \quad (7.111)$$

7.10 Vektorový součin

Při rotaci v rovině je moment síly skalární veličina, která nemá žádný směr. Jak je to při rotaci v 3D prostoru? V 3D prostoru mají polohový vektor i hybnost tři složky, takže můžeme derivovat tři kombinace těchto složek

$$\frac{xp_y - yp_x}{dt} = xF_y - yF_x = \tau_{xy}, \quad \frac{yp_z - zp_y}{dt} = yF_z - zF_y = \tau_{yz}, \quad \frac{zp_x - xp_z}{dt} = zF_x - xF_z = \tau_{zx} \quad (7.112)$$

a získat tři momenty sil, odpovídající rotacím v rovinách xy , yz a zx . Tyto roviny jsou dány volbou souřadné soustavy, která je obecně libovolná. Stejně dobře bychom mohli vyjádřit polohový vektor a hybnost v souřadné soustavě pootočené kolem osy z o úhel φ . Podle rovnice 7.94 by v pootočené soustavě byly složky polohového vektoru a síly popsány

$$\begin{aligned} x' &= +x \cos \varphi + y \sin \varphi, & F_{x'} &= +F_x \cos \varphi + F_y \sin \varphi, \\ y' &= -x \sin \varphi + y \cos \varphi, & F_{y'} &= -F_x \sin \varphi + F_y \cos \varphi, \\ z' &= z, & F_{z'} &= F_z. \end{aligned} \quad (7.113)$$

Když si označíme $\cos \varphi = c$, $\sin \varphi = s$ a dosadíme do rovnice 7.112,

$$\tau_{x'y'} = x'F_{y'} - y'F_{x'} = (xc + ys)(F_y c - F_x s) - (xs + yc)(F_x s + F_y c)$$

$$= xF_y(c^2 + s^2) - yF_x(c^2 + s^2) + xF_x(-sc + sc) + yF_y(-sc + sc) = xF_y - yF_x = \tau_{xy}, \quad (7.114)$$

$$\tau_{y'z'} = y'F_{z'} - z'F_{y'} = (-xs + yc)F_z - z(F_y c - F_x s) = (yF_z - zF_y)c + (zF_x - xF_z)s = \tau_{yz} \cos \varphi - \tau_{zx} \sin \varphi, \quad (7.115)$$

$$\tau_{z'x'} = y'F_{x'} - x'F_{y'} = z(F_x c + F_y s) - (xc + ys)F_z = (zF_x - xF_z)c - (yF_z - zF_y)s = -\tau_{yz} \cos \varphi + \tau_{zx} \sin \varphi. \quad (7.116)$$

Srovnání s rovnicemi 7.113 ukazuje, že skalární momenty sil τ_{yz} , τ_{zx} a τ_{xy} se převádějí do čárkované soustavy úplně stejně, jako by to byly složky x , y a z nějakého 3D vektoru. Můžeme proto mluvit o vektoru $\vec{\tau} = [\tau_{yz}; \tau_{zx}; \tau_{xy}] \equiv [\tau_x; \tau_y; \tau_z]$. Není to ale „pocitivý vektor“, je to jen výsledek určité matematické konstrukce, která funguje jen v trojrozměrném prostoru. Součástí této konstrukce je domluva, že směr $\vec{\tau}$ udává v pravotočivé souřadné soustavě pravidlo pravé ruky: K rovině, ve které leží vektory \vec{r} a \vec{p} , přiložíme malíkovou hranu pravé ruky, prsty ohneme ve směru od \vec{r} k \vec{p} a palec určuje směr $\vec{\tau}$. Vektor $\vec{\tau}$ je jakýsi přízrak ve světě vektorů, proto se mu říká *pseudovektor*. V některých strašidelných pohádkách se přízrak pozná podle toho, že se neodráží správně v zrcadle. Podobně odhalí zrcadlo i pseudovektor, protože v zrcadle nevidíme jeho zrcadlový obraz, ale zrcadlový obraz otočený vzhůru nohama.

Pro rovnice 7.112 byl zaveden zjednodušený zápis

$$\vec{\tau} = \vec{r} \times \vec{F}, \quad (7.117)$$

kterému se říká *vektorový součin*. Pro vektorový součin neplatí stejná pravidla, jako pro skalární součin. Vektorový součin není ani asociativní, ani komutativní (je antikomutativní $\vec{r} \times \vec{F} = -\vec{F} \times \vec{r}$).

Moment síly není jediný pseudovektor. Pseudovektorem je každá vektorová veličina odvozená z pravých vektorů pomocí vztahu obdobného rovnici 7.117 neboli soustavě rovnic 7.112. Z veličin, o kterých již byla řeč, jde pseudovektor momentu hybnosti \vec{L} , definovaný rovnicí $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ a pseudovektor úhlové rychlosti $\vec{\omega}$, definovaný rovnicí $\vec{v} = \vec{\omega} \times \vec{r}$.

Kapitola 8

Difuze

Die Mathematik ist die Königin der Wissenschaften, und die Arithmetik ist die Königin der Mathematik.

Carl Friedrich Gauß (podle Wolfganga Sartoria von Waltershausen)

Matematika: Hustota pravděpodobnosti, skalární a vektorová pole, vektorová algebra (gradient, divergence, rotace), Gaussova věta, trojný, křivkový, plošný integrál, Stokesova věta.

8.1 Pohyb z místa na místo

Důsledky toho, že se molekuly pohybují v prostoru, jsme zkoumali již v částech 4.1 a 4.2. Zatím jsme ale nezkoušeli popsat pohyb molekul jako takový. Proč se vlastně molekuly (a atomy v nich) pohybují z místa na místo? Příčinou může být vnější síla (elektrická, gravitační, síla nějakého stroje), která táhne nebo tlačí všechny molekuly stejným směrem. Molekuly se ale pohybují i tehdy, když na ně taková vnější síla nepůsobí. Mohli bychom říci, že se pohybují proto, že *nějakým způsobem* získaly kinetickou energii, která je úzce spojena s teplotou. Výsledkem je pohyb náhodný, kterému říkáme *difuze*. Slůvko „náhodný“ ale neznamená, že by se pohyb molekul neřídil žádnými pravidly. Pohyb jednotlivých molekul se řídí Newtonovými zákony. To co se děje s velkými soubory molekul, které nelze analyzovat jednoduše, zase můžeme popsat jazykem *statistiky*.

8.2 Pohyb v přítomnosti vnější síly

Zkusme se zamyslet, co se děje s molekulami, když na ně působí vnější síla a jsou přitom vystaveny náhodným srážkám s dalšími molekulami. Působení vnější síly \vec{F}_{ex} popisuje *druhý Newtonův zákon*

$$\vec{F}_{\text{ex}} = m\vec{a} = m \frac{d\vec{v}}{dt}, \quad (8.1)$$

kde jsme zdůraznili, že zrychlení je derivace rychlosti molekuly podle času. Bez srážek s ostatními molekulami bychom okamžitou rychlost v čase τ spočítali snadno. Pokud si zvolíme směr osy x podél směru působení síly, budou složky rychlosti v_y a v_z nulové a

$$v_x = \int_{v_x(0)}^{v_x(\tau)} dv_x = \int_0^\tau \frac{F_{\text{ex}}}{m} dt = \frac{F_{\text{ex}}}{m} \int_0^\tau dt = \frac{F_{\text{ex}}}{m} \tau, \quad (8.2)$$

kde předpokládáme, že v čase $t = 0$ je rychlost nulová. Naše molekula se ale s ostatními molekulami sráží a každá srážka okamžitou rychlost (ve všech třech směrech) nepředvídatelně změní. Můžeme tedy o okamžité rychlosti naší molekuly něco říci? Bohužel ne. Něco ale víme o *střední hodnotě* její rychlosti. Můžeme předpokládat, že náhodné změny rychlosti v důsledku srážek se po určitém čase zprůměrují k nule. Pokud si písmenkem τ označíme čas potřebný k tomu, aby se vliv srážek na okamžitou rychlost právě zprůměroval k nule, můžeme rovnici 8.2 využít k tomu, abychom spočítali *střední rychlost* molekuly během jejího prodírání se davem ostatních molekul¹

$$\langle v_x \rangle = \frac{F_{\text{ex}}}{m} \int_{t_0 - \tau}^{t_0} dt = \frac{F_{\text{ex}}}{m} \tau. \quad (8.3)$$

Na rozdíl od rovnice 8.2 není výsledkem hodnota měnící se v čase, ale hodnota konstantní, protože τ je nějaká konkrétní doba, právě tak dlouhá, aby během ní molekula „zapomněla“, jakou rychlost měla před časem τ a střední hodnota byla tedy dána jenom tím, jak během doby τ průměrně urychlí molekulu vnější síla \vec{F}_{ex} . Při výpočtu střední rychlosti v jakémkoli čase t_0 začínáme s nulovou rychlostí, protože okamžitou rychlost v čase $t_0 - \tau$ stihly srážky s okolními molekulami během doby τ zprůměrovat k nule. Vidíme tedy, že při prodírání se davem molekul není vnější síla úměrná zrychlení naší molekuly, jako v rovnici 8.2, ale její střední rychlosti

$$F_{\text{ex}} = \frac{m}{\tau} \langle v_x \rangle = \xi \langle v_x \rangle. \quad (8.4)$$

Konstantě úměrnosti, kterou jsme si zkráceně označili ξ , se říká *frikční koeficient*. To, že se střední rychlost molekuly nemění, přirozeně znamená, že střední zrychlení molekuly je nulové. Podle druhého Newtonova zákona (rovnice 8.2), ale nulové zrychlení znamená, že výsledná síla je také nulová. Pokud tedy platí náš předpoklad, že se vliv srážek zprůměruje k nule, tak je síla F_{ex} zcela vyvážena hodnotou $\xi \langle v_x \rangle$, která představuje odpor prostředí. Tuto rovnováhu sil si můžeme zapsat také

$$F_{\text{ex}} - \xi \langle v_x \rangle = 0. \quad (8.5)$$

8.3 Translační difuze

Podívejme se teď na difuzi, pohyb molekul v nepřítomnosti vnější síly. Difuze je důsledek srážek pozorované molekuly s molekulami v okolí. Difuze mění polohu těžiště molekuly v prostoru (způsobuje *translaci*) a její orientaci (způsobuje *rotaci*). V této části se zaměříme na *translační difuzi*, kterou si můžeme popsat pomocí oblíbeného modelu opilého námořníka.² Chůze dokonale opilého námořníka je náhodná v tom smyslu, že každý jeho další krok může směřovat jakýmkoli směrem, zcela nezávisle na tom, kam mířil krok předchozí. Když se takový opilec vypotáčí z vrat hospody, nelze odhadnout, do jaké další putyky dojde. Můžeme ale studovat, s jakou pravděpodobností jej můžeme v jednotlivých okolních krčmách po čase najít. Stejný přístup budeme aplikovat na difundující molekuly.

Opět použijeme představu kouzelné skříňky, ale trochu jinak, než v termodynamice. Naše skříňka bude mít tu vlastnost, že jejími stěnami mohou molekuly volně procházet. Na začátku nebudeme předpokládat nic o jejich rozměrech. Pozdější úvahy nás dovedou k určité představě o její velikosti. Jak uvidíme za chvíli, skříňky jsou velmi malé. Pravděpodobnost, že nějakou molekulu najdeme v čase t uvnitř skříňky o objemu $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$ se středem v bodě x_0, y_0, z_0 , můžeme spočítat

¹Budeme se snažit rozlišovat, jestli počítáme střední hodnotu jedné molekuly v čase, tu budeme značit $\langle v_x \rangle$, nebo střední hodnotu souboru molekul v určitém okamžiku, kterou bychom značili \bar{v}_x . Mnohé úvahy zejména výpočetní chemie jsou ale založeny na předpokladu, že tyto střední hodnoty jsou stejné (*ergodická hypotéza*).

²Pro molekuly v roztoku musíme ovšem model opilého námořníka rozšířit do trojrozměrného prostoru.

$$\int_{x_0 - \frac{\Delta x}{2}}^{x_0 + \frac{\Delta x}{2}} \int_{y_0 - \frac{\Delta y}{2}}^{y_0 + \frac{\Delta y}{2}} \int_{z_0 - \frac{\Delta z}{2}}^{z_0 + \frac{\Delta z}{2}} \rho(x, y, z, t) \, dx dy dz \equiv \int_{x_0 - \frac{\Delta x}{2}}^{x_0 + \frac{\Delta x}{2}} \left(\int_{y_0 - \frac{\Delta y}{2}}^{y_0 + \frac{\Delta y}{2}} \left(\int_{z_0 - \frac{\Delta z}{2}}^{z_0 + \frac{\Delta z}{2}} \rho(x, y, z, t) dz \right) dy \right) dx, \quad (8.6)$$

kde $\rho(x, y, z, t)$ je *hustota pravděpodobnosti* v bodě x, y, z , odpovídající lokální koncentraci naší molekuly. Setkáváme se tak poprvé s příkladem *trojného integrálu*, zapsaného nejdříve tak, jak je v matematice zvykem, a potom tak, jak jej ve skutečnosti postupně počítáme. Pokud je skříňka tak malá, že se uvnitř ní hustota pravděpodobnosti prakticky nemění, můžeme vytknout $\rho(x, y, z, t)$ před integrály

$$\rho(x, y, z, t) \int_{x_0 - \frac{\Delta x}{2}}^{x_0 + \frac{\Delta x}{2}} \left(\int_{y_0 - \frac{\Delta y}{2}}^{y_0 + \frac{\Delta y}{2}} \left(\int_{z_0 - \frac{\Delta z}{2}}^{z_0 + \frac{\Delta z}{2}} dz \right) dy \right) dx \quad (8.7)$$

Výpočet je pak triviální. Nejdříve vypočítáme integrál v nejnvnitřnější závorce, kde sčítáme příspěvky dz (snadný případ, kdy integrujeme pouze diferenciál)

$$\int_{z_0 - \frac{\Delta z}{2}}^{z_0 + \frac{\Delta z}{2}} dz = \left(z_0 + \frac{\Delta z}{2} - \left(z_0 - \frac{\Delta z}{2} \right) \right) = \Delta z. \quad (8.8)$$

Výsledek dosadíme do prostředního integrálu

$$\int_{y_0 - \frac{\Delta y}{2}}^{y_0 + \frac{\Delta y}{2}} \Delta z dy = \Delta z \int_{y_0 - \frac{\Delta y}{2}}^{y_0 + \frac{\Delta y}{2}} dy = \Delta z \left(y_0 + \frac{\Delta y}{2} - \left(y_0 - \frac{\Delta y}{2} \right) \right) = \Delta z \Delta y, \quad (8.9)$$

kde jsme mohli Δz vytknout před integrál, protože není funkcí proměnné y , a opět integrovali pouze diferenciál. Nakonec dosadíme průběžný výsledek do původního vztahu a hrajeme stejnou hru

$$\begin{aligned} \rho(x, y, z, t) \int_{x_0 - \frac{\Delta x}{2}}^{x_0 + \frac{\Delta x}{2}} \Delta z \Delta y dx &= \rho(x, y, z, t) \Delta z \Delta y \int_{x_0 - \frac{\Delta x}{2}}^{x_0 + \frac{\Delta x}{2}} dx = \rho(x, y, z, t) \Delta z \Delta y \left(x_0 + \frac{\Delta x}{2} - \left(x_0 - \frac{\Delta x}{2} \right) \right) \\ &= \rho(x, y, z, t) \Delta z \Delta y \Delta x = \rho(x, y, z, t) \Delta V. \end{aligned} \quad (8.10)$$

Při studiu difuze nás ovšem nezajímá pravděpodobnost, že molekula je uvnitř skříňky. Chceme určit pravděpodobnost, že molekula skříňkou proputuje například ve směru osy x . Takovou molekulární turistiku popíšeme pomocí pravděpodobnosti, že molekula ze skříňky, jejíž střed má souřadnice x, y, z , vletí během časového intervalu Δt do skříňky, jejíž střed má souřadnice $x + \Delta x, y, z$. Tato pravděpodobnost je rovná pravděpodobnosti, že molekula pohybující se rychlostí se složkou v_x se nachází ve vzdálenosti nejvýš $v_x \Delta t$ od levé stěny pravé skříňky. Pokud je pravděpodobnost nalezení molekuly letící rychlostí v_x v celé levé skříňce $\rho(v_x; x, y, z, t) \Delta V$, tak pravděpodobnost nalezení molekuly letící rychlostí v_x do vzdálenosti $v_x \Delta t$ od stěny je $\rho(v_x; x, y, z, t) v_x \Delta t \Delta y \Delta z$. Očekávaná frekvence přeletů takových molekul z levé skříňky do pravé je tedy

$$\frac{\rho(v_x; x, y, z, t) v_x \Delta t \Delta y \Delta z}{\Delta t} = \rho(v_x; x, y, z, t) v_x. \quad (8.11)$$

Obvykle se uvádí frekvence přeletů mezi skříňkami spočítaná pro jednotku plochy stěny, kterou molekuly prolétají. Takové veličině říkáme tok. Pokud budeme počítat tok molekul letících rychlostí v_x z levé skříňky do pravé, vyjde nám

$$J_{x \rightarrow x+\Delta x}(v_x; x, y, z, t) = \frac{\rho(v_x; x, y, z, t) v_x \Delta t \Delta y \Delta z}{\Delta t} = \frac{\rho(v_x; x, y, z, t) v_x \Delta t \Delta y \Delta z}{\Delta t \Delta y \Delta z} = \rho(v_x; x, y, z, t) v_x. \quad (8.12)$$

Molekuly mohou ovšem cestovat i opačným směrem, z pravé skříňky do levé. Pravděpodobnost, že molekula vletí během časového intervalu Δt z pravé skříňky do levé je rovná pravděpodobnosti, že molekula pohybující se rychlostí se složkou $-v_x$ se nachází ve vzdálenosti nejvýš $v_x \Delta t$ od pravé stěny levé skříňky. Pokud je pravděpodobnost nalezení molekuly v celé pravé skříňce $\rho(v_x; x + \Delta x, y, z, t) \Delta V$, tak pravděpodobnost nalezení do vzdálenosti $v_x \Delta t$ od levé stěny stěny pravé skříňky můžeme vyjádřit jako $\rho(-v_x; x + \Delta x, y, z, t) v_x \Delta t \Delta y \Delta z$. Výsledný tok ve směru x je potom rozdíl toků jednotlivými směry

$$\begin{aligned} J_x(v_x; x, y, z, t) &= J_{x \rightarrow x+\Delta x}(v_x; x, y, z, t) - J_{x+\Delta x \rightarrow x}(v_x; x, y, z, t) \\ &= (\rho(v_x; x, y, z, t) - \rho(-v_x; x + \Delta x, y, z, t)) \cdot v_x = -\Delta \rho(v_x; x, y, z, t) v_x, \end{aligned} \quad (8.13)$$

kde jsme rozdíl hustot pravděpodobností výskytu $\rho(v_x; x + \Delta x, y, z, t) - \rho(v_x; x, y, z, t)$ pro jednoduchost označili $\Delta \rho(v_x; x, y, z, t)$. Vidíme, že výsledný tok $J_x(v_x; x, y, z, t)$ nejenom způsobuje rozdíl mezi hustotami pravděpodobnosti výskytu molekuly v sousedních skříňkách, ale na tomto rozdílu také závisí. Pokud budou skříňky, mezi kterými molekuly přelétají, velmi malé, můžeme předpokládat, že

$$\Delta \rho(v_x; x, y, z, t) = \frac{\partial \rho(v_x; x, y, z, t)}{\partial x} \Delta x, \quad (8.14)$$

kde $\frac{\partial \rho(v_x; x, y, z, t)}{\partial x}$ je směrnice závislosti $\rho(v_x; x, y, z, t)$ na x . Parciální derivace zdůrazňuje, že nás zajímá směrnice závislosti $\rho(v_x; x, y, z, t)$ jen na x , ne na y nebo z . Po dosazení do rovnice 8.13,

$$J_x(v_x; x, y, z, t) = -v_x \Delta x \frac{\partial \rho(v_x; x, y, z, t)}{\partial x}. \quad (8.15)$$

Očividným omezením našich úvah je, že pořád mluvíme o molekulách pohybujících se nějakou rychlostí v_x (zleva doprava) nebo $-v_x$ (zprava doleva). Ve skutečnosti se ale rychlost molekul ve směru x po každé srážce změní. Jak se s tím vypořádat? Zatím nám nic neříkalo, jak bychom měli zvolit konkrétní hodnoty Δt a Δx . Nic nám tedy nebrání, zvolit si Δt rovné času τ , za který se vliv srážek na okamžitou rychlost molekul zprůměruje k nule. Stejně tak si můžeme zvolit velikost skříňek tak, že $\Delta x = v_x \tau$

$$J_x(v_x; x, y, z, t) = -v_x^2 \tau \frac{\partial \rho(v_x; x, y, z, t)}{\partial x}. \quad (8.16)$$

Čas τ navíc můžeme vyjádřit pomocí frikčního koeficientu $\xi = m/\tau$

$$J_x(v_x; x, y, z, t) = -v_x^2 \frac{m}{\xi} \cdot \frac{\partial \rho(v_x; x, y, z, t)}{\partial x}. \quad (8.17)$$

Jak nám tyto úpravy pomohou rozšířit neužitečné úvahy o přeletech molekul s určitou rychlostí ve směru x na obecný popis difuze molekul, jejichž rychlost ve směru x se stále mění? Při popisu difuze nemůžeme přece sledovat každou molekulu v každém okamžiku. Můžeme ale počítat střední hodnotu toku ve směru x . Stačí nahradit druhou mocninou rychlosti v našem vztahu její střední kvadratickou hodnotou

$$J_x = -\langle v_x^2 \rangle \frac{m}{\xi} \cdot \frac{\partial \rho(x, y, z, t)}{\partial x}. \quad (8.18)$$

Získaná veličina J_x se nazývá *difuzní tok* ve směru x a $\rho(x, y, z, t)$ ve výsledném vztahu je hustota pravděpodobnosti výskytu jakékoli molekuly v místě x, y, z v čase t .

Navíc víme, že $m\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3}\langle v^2 \rangle$ určuje střední kinetickou energii molekuly

$$\langle \varepsilon_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}m\langle v_x^2 \rangle. \quad (8.19)$$

Je rozumné předpokládat, že střední kinetická energie jedné molekuly vystavené srážkám s ostatními molekulami bude mít stejnou hodnotu jako průměrná kinetická energie všech molekul, která úzce souvisí s teplotou a nemění se v čase, pokud je teplota konstantní. Vidíme tedy, že výraz před parciální derivací je konstantou, která se většinou označuje jako translační difuzní koeficient D^{tr} .

$$J_x(x, y, z, t) = -\frac{2}{3} \frac{\langle \varepsilon_{\text{kin}} \rangle}{\xi} \cdot \frac{\partial \rho(x, y, z, t)}{\partial x} = -D^{\text{tr}} \frac{\partial \rho(x, y, z, t)}{\partial x}. \quad (8.20)$$

Protože pohyb molekul při difuzi je náhodný a ve všech směrech stejný (isotropní), můžeme stejné rovnice psát pro difuzní toky ve všech třech směrech

$$J_x(x, y, z, t) = -D^{\text{tr}} \frac{\partial \rho(x, y, z, t)}{\partial x}, \quad (8.21)$$

$$J_y(x, y, z, t) = -D^{\text{tr}} \frac{\partial \rho(x, y, z, t)}{\partial y}, \quad (8.22)$$

$$J_z(x, y, z, t) = -D^{\text{tr}} \frac{\partial \rho(x, y, z, t)}{\partial z}. \quad (8.23)$$

Celkový difuzní tok je vektorová veličina, kterou můžeme zapsat

$$\vec{J}(x, y, z, t) = [J_x(x, y, z, t); J_y(x, y, z, t); J_z(x, y, z, t)] = -D^{\text{tr}} \left[\frac{\partial \rho(x, y, z, t)}{\partial x}; \frac{\partial \rho(x, y, z, t)}{\partial y}; \frac{\partial \rho(x, y, z, t)}{\partial z} \right]. \quad (8.24)$$

Tento vztah se nazývá *první Fickův zákon*.

8.4 Gradient

První Fickův zákon je pozoruhodný vztah. Říká nám, že když vezmeme skalární veličinu hustotu pravděpodobnosti, která nemá žádný směr, můžeme z ní spočítat vektor difuzního toku \vec{J} , který má nejen velikost, ale i směr. Aby tento vztah mezi skalární a vektorovou veličinou více vynikl, používá se ve vektorovém počtu zápis

$$[J_x; J_y; J_z] = -D^{\text{tr}} \left[\frac{\partial}{\partial x}; \frac{\partial}{\partial y}; \frac{\partial}{\partial z} \right] \rho. \quad (8.25)$$

Na pravé straně jsme jaksi vytkli hustotu pravděpodobnosti ρ z vektoru jejích parciálních derivací. Co v závorce na pravé straně zbylo, vypadá jako vektor. Je to ale podivný vektor, vlastně nesmysl. Předpis pro výpočet tří parciálních derivací něčeho. Čeho ale, to vektor neříká. Takovému neúplnému zápisu se říká *operátor*. Dává smysl teprve s výrazem, který je uveden za ním a který definuje pro co (pro jaké číslo či funkci) máme předpis využít. Operátoru tří parciálních derivací, který z jedné skalární veličiny vytvoří tři složky vektorové veličiny, říkáme *gradient*. Protože se s tímto operátorem ve fyzice a v chemii setkáváme často, požívají se pro něj různé zkrácené formy zápisu

$$[J_x; J_y; J_z] = -D^{\text{tr}} \left[\frac{\partial}{\partial x}; \frac{\partial}{\partial y}; \frac{\partial}{\partial z} \right] \rho \quad \equiv \quad \vec{J} = -D^{\text{tr}} \text{grad } \rho \quad \equiv \quad \vec{J} = -D^{\text{tr}} \vec{\nabla} \rho. \quad (8.26)$$

8.5 Derivace vektorových polí

Proč jsme v části 8.3 u složek difuzního toku a u hustoty pravděpodobnosti tak tvrdošijně psali závorku se souřadnicemi (a časem)? Chtěli jsme zdůraznit, že hodnota těchto veličin je v každém bodu prostoru jiná (a mění se v čase). Takovým veličinám se ve fyzice říká *pole*. Pokud stačí popsat, jak se v prostoru mění velikost nějaké veličiny, jde o *skalární pole*. Příkladem je hustota pravděpodobnosti (nebo lokální koncentrace) v části 8.3, nebo teplota v meteorologických mapách při předpovědi počasí. Pokud musíme popsat, jak se v prostoru mění velikost a směr, jde o *vektorové pole*. Příkladem je difuzní tok v části 8.3, nebo rychlost větru v meteorologických mapách při předpovědi počasí. Měli bychom si zdůraznit, že v následujícím povídání budeme slovo vektor používat pro popis veličin, které mají velikost a směr ve fyzickém trojrozměrném prostoru, který často popisujeme kartézskými souřadnicemi x, y, z . V matematice mívá slovo vektor i obecnější význam, jako uspořádaná n -tice čísel, pro kterou platí nějaká pravidla (například součet druhých mocnin těchto čísel se při některých operacích nemění).

Na příkladu difuzního toku coby gradientu hustoty pravděpodobnosti jsme si ukázali, že vektorové pole můžeme vypočítat pomocí parciálních derivací odpovídajícího skalárního pole. Ted' se podíváme, k čemu nám poslouží parciální derivace polí vektorových.

Předpis pro výpočet gradientu skalárního pole vypadal jako násobení skalární veličiny (například ρ) vektorovým operátorem $\vec{\nabla}$. Může operátor $\vec{\nabla}$ podobně působit na vektorové pole? Pokud se budeme snažit zapsat takové působení třeba pro vektor difuzního toku, narazíme na problém hned na začátku. Násobení skaláru vektorem při výpočtu gradientu mělo jednoznačný smysl: každou složkou vektorového operátoru jsme působili na skalár ρ , tak jako při násobení skaláru vektorem násobíme skalár každou složkou vektoru. Co ale znamená zápis $\vec{\nabla} \vec{J}$? Vždyť v matematice se slovem „součin“ označuje několik různých operací mezi vektory. Musíme tedy předem říci, jaký druh součinu má zápis představovat. V algebře vektorových polí hrají důležitou roli derivace, které připomínají dva druhy součinu: *skalární* a *vektorový*.

8.6 Divergence

Skalární součin je velmi univerzální matematická operace, která je definována pro jakoukoli dimenzi vektorů v obecném matematickém smyslu. Podmínkou je, aby oba vektory měli dimenzi stejnou. Pro vektory dimenze N je předpis pro skalární součin

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \sum_{i=1}^N a_i b_i. \quad (8.27)$$

Skalární součin je operace *komutativní*, tedy nezávislá na pořadí (složek) vektorů, které násobíme

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \vec{b} \cdot \vec{a} = \sum_{i=1}^N a_i b_i = \sum_{i=1}^N b_i a_i. \quad (8.28)$$

Výsledkem skalárního součinu je číslo, skalár. Toto číslo nijak nezávisí na konkrétní volbě souřadné soustavy v obecně N -rozměrném (abstraktním matematickém) prostoru, ve kterém skalární součin počítáme. Skalární součin nám definuje i velikost vektoru. Pokud vektor vynásobíme sebou samým, je výsledkem druhá mocnina velikosti

$$\vec{a} \cdot \vec{a} = |\vec{a}|^2 = \sum_{i=1}^N a_i^2. \quad (8.29)$$

Tento vztah je rozšířením Pythagorovy věty pro N -rozměrný prostor. Pokud vektorem \vec{a} v N -rozměrném prostoru otáčíme, směr a hodnoty jednotlivých složek se mění, ale velikost $|a|$ je stále stejná.

Ve fyzickém trojrozměrném prostoru, popsaném kartézskými souřadnicemi x, y, z , je konkrétní tvar skalárního součinu

$$\vec{a} \cdot \vec{b} = \vec{b} \cdot \vec{a} = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z = b_x a_x + b_y a_y + b_z a_z, \quad (8.30)$$

Derivaci, která zápisem připomíná skalární součin, se říká *divergence*. Například divergenci vektorového pole \vec{J} zapisujeme

$$\operatorname{div} \vec{J} = \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = \frac{\partial}{\partial x} J_x + \frac{\partial}{\partial y} J_y + \frac{\partial}{\partial z} J_z = \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z}. \quad (8.31)$$

Od skalárního součinu dvou opravdových vektorů \vec{a} a \vec{b} se divergence ovšem liší tím, že komutativní není. Zápis $\vec{J} \cdot \vec{\nabla}$ nedává smysl (výsledkem by nebyl skalár, ale nějaký operátor).

Význam názvu „divergence“ si zkusíme uvědomit na několika jednoduchých příkladech. Do tabulky si zakreslíme grafy vektoru \vec{J} a zapíšeme odchylku polohového vektoru od počátku souřadné soustavy $[\Delta x; \Delta y; \Delta z]$ a odchylku $\Delta \vec{J} = \vec{J}(x, y, z) - \vec{J}(0, 0, 0)$ ve čtyřech místech prostoru vzdálených od počátku souřadné soustavy ve směru $x, y, -x$ a $-y$ vždy o stejnou maličkou hodnotu Δr . Z toho, jak se mění složky vektoru \vec{J} pak spočítáme divergenci v počátku souřadné soustavy.

Začneme příkladem, kdy vektor \vec{J} bude mít všude v prostoru stejný směr, například podél osy x . Fyzicky by takové pole odpovídalo akváriu, ve kterém by koncentrace molekul klesala zleva doprava a podle prvního Fickova zákona (rovnice 8.24) by difuzní tok směřoval stejným směrem.

graf \vec{J}	$[\Delta x; \Delta y; \Delta z]$	$[\Delta J_x; \Delta J_y; \Delta J_z]$
$\begin{array}{ccc} \rightarrow & & \rightarrow \\ \rightarrow & \rightarrow & \rightarrow \\ \rightarrow & \rightarrow & \rightarrow \end{array}$	$\begin{array}{ccc} & [0; +\Delta r; 0] & \\ \hline [-\Delta r; 0; 0] & [0; 0; 0] & [+ \Delta r; 0; 0] \\ & [0; -\Delta r; 0] & \end{array}$	$\begin{array}{ccc} & [0; 0; 0] & \\ \hline [0; 0; 0] & [0; 0; 0] & [0; 0; 0] \\ & [0; 0; 0] & \end{array}$

Čemu se rovná divergence v počátku souřadné soustavy? Ať se pohybuje kterýmkoli směrem, vektor se nemění. Všechny složky jsou konstantní, takže směrnice všech složek jsou nulové

$$\frac{\partial J_x}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial J_y}{\partial y} = 0 \quad \frac{\partial J_z}{\partial z} = 0. \quad (8.32)$$

Proto je nulová i divergence

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} = 0 + 0 + 0 = 0. \quad (8.33)$$

To odpovídá grafu v prvním sloupečku tabulky: pole vektorů \vec{J} se nikam nerozsbíhá, tedy nediverguje.

Druhý příklad je pole, kde se vektory \vec{J} sbíhají do středu. Fyzicky bychom si takové pole mohli představit jako akvárium s molekulami zkoumané látky, které bychom ze středu intenzivně odsávali tenkou hadičkou, takže by ve středu byla koncentrace molekul výrazně snížena. Podle prvního Fickova zákona (rovnice 8.24) by v takovém akváriu mířil difuzní tok do středu. V rovině xy takové pole popisuje následující tabulka

graf \vec{J}	$[\Delta x; \Delta y; \Delta z]$	$[\Delta J_x; \Delta J_y; \Delta J_z]$
	$\begin{array}{ c c c } \hline [0; +\Delta r; 0] \\ \hline [-\Delta r; 0; 0] & [0; 0; 0] & [\Delta r; 0; 0] \\ \hline [0; -\Delta r; 0] \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline [0; -\Delta J; 0] \\ \hline [\Delta J; 0; 0] & [0; 0; 0] & [-\Delta J; 0; 0] \\ \hline [0; +\Delta J; 0] \\ \hline \end{array}$

Když se pohybujeme zleva doprava, hodnota J_x klesá se směrnici $-\frac{\Delta J}{\Delta r}$. Když se pohybujeme zdola nahoru, hodnota J_y klesá se stejnou směrnici $-\frac{\Delta J}{\Delta r}$. Směrnici ve směru z sice tabulka nezachycuje, ale pro sféricky symetrické pole můžeme předpokládat, že bude stejná: $-\frac{\Delta J}{\Delta r}$. Divergence je součet těchto směrníc, tedy $-3\frac{\Delta J}{\Delta r}$. Tentokrát je tedy divergence v počátku souřadné soustavy nenulová. Kladná divergence by znamenala pole, které se rozbíhá. Záporná divergence naopak popisuje pole, které se sbíhá. To také odpovídá grafu pole, které se sbíhá do středu.

Posledním příkladem je pole, ve kterém se směr vektoru \vec{J} točí v kruzích kolem středu, kolmo k ose z . Přitom budeme předpokládat, že vektor \vec{J} bude mít složku $J_z = 0$ a složky J_x a J_y se nebudou měnit ve směru osy z . Realizaci takového pole pomocí difuze si lze představit obtížně. Můžeme ale \vec{J} považovat za vektor popisující proudění molekul vířených například pomocí míchátko. Pole vektorů \vec{J} rotujících kolem středu si můžeme popsat tabulkou

graf \vec{J}	$[\Delta x; \Delta y; \Delta z]$	$[\Delta J_x; \Delta J_y; \Delta J_z]$
	$\begin{array}{ c c c } \hline [0; +\Delta r; 0] \\ \hline [-\Delta r; 0; 0] & [0; 0; 0] & [\Delta r; 0; 0] \\ \hline [0; -\Delta r; 0] \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline [-\Delta J; 0; 0] \\ \hline [0; -\Delta J; 0] & [0; 0; 0] & [0; +\Delta J; 0] \\ \hline [+ \Delta J; 0; 0] \\ \hline \end{array}$

Když se pohybujeme zleva doprava, ve směru x , hodnota J_x se nemění. Když se pohybujeme zdola nahoru, ve směru y , hodnota J_y se také nemění. To, že se vektor \vec{J} nemění při pohybu ve směru osy z , jsme si řekli při popisu pole. Takže

$$\frac{\partial J_x}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial J_y}{\partial y} = 0 \quad \frac{\partial J_z}{\partial z} = 0 \quad (8.34)$$

a

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} = 0 + 0 + 0 = 0. \quad (8.35)$$

V tomto příkladu je tedy divergence v počátku souřadné soustavy nulová.

8.7 Rotace

Vektorový součin je, na rozdíl od skalárního, matematická operace, která je definována pouze ve fyzickém trojrozměrném prostoru, který můžeme popsat kartézskými souřadnicemi x, y, z . Výsledkem vektorového součinu trojrozměrných vektorů \vec{a} a \vec{b} je vektor, jehož složky jsou $a_y b_z - a_z b_y$, $a_z b_x - a_x b_z$ a $a_x b_y - a_y b_x$. Pokud si výsledný vektor označíme \vec{c} , můžeme psát

$$\vec{a} \times \vec{b} = \vec{c}, \quad \text{kde} \quad c_x = a_y b_z - a_z b_y; \quad c_y = a_z b_x - a_x b_z; \quad c_z = a_x b_y - a_y b_x. \quad (8.36)$$

Výsledný vektor můžeme jednoduše popsat geometricky. Jeho velikost je rovná obsahu rovnoběžníku vytvořeného vektory \vec{a} a \vec{b} . Výsledný vektor je k vektorům \vec{a} a \vec{b} kolmý a jeho konkrétní směr určuje pravidlo pravé ruky: pokud prsty pravé ruky míří od vektoru \vec{a} k vektoru \vec{b} , palec ukazuje směr vektoru \vec{c} . Když si zvolíme kartézskou souřadnou soustavu chytře tak, aby vektor \vec{a} směřoval ve směru osy x a \vec{b} ležel někde v rovině xy (taková volba je vždycky možná), budou složky a_y , a_z a b_z nulové, složka $a_x = |a|$ a

$$c_x = 0 \cdot 0 - 0 \cdot b_y = 0; \quad c_y = 0 \cdot b_x - |a| \cdot 0 = 0; \quad c_z = |a| \cdot b_y - 0 \cdot b_x = |a| \cdot b_y. \quad (8.37)$$

Vidíme, že (1) vektor \vec{c} je opravdu kolmý k rovině xy , ve které leží vektory \vec{a} a \vec{b} , protože pouze souřadnice c_z je nenulová, (2) pro kladné b_y je $c_z > 0$, jak odpovídá pravidlu pravé ruky a (3) velikost vektoru \vec{c} je rovná $c_z = |a| \cdot b_y$, což je obsah rovnoběžníku tvořeného vektory \vec{a} a \vec{b} .

Na rozdíl od skalárního součinu není vektorový součin komutativní, protože přehození pořadí násobených vektorů otáčí směr výsledného vektoru

$$c_x = b_y a_z - b_z a_y; \quad c_y = b_z a_x - b_x a_z; \quad c_z = b_x a_y - b_y a_x, \quad (8.38)$$

což odpovídá změně znaménka vektorového součinu

$$\vec{b} \times \vec{a} = -\vec{a} \times \vec{b}. \quad (8.39)$$

Derivaci, která zápisem připomíná vektorový součin, se říká *rotace*. Například rotaci vektorového pole \vec{J} zapisujeme³

$$\begin{aligned} \text{rot} \vec{J} = \vec{\nabla} \times \vec{J} = & \left[\left(\frac{\partial}{\partial y} J_z - \frac{\partial}{\partial z} J_y \right); \left(\frac{\partial}{\partial z} J_x - \frac{\partial}{\partial x} J_z \right); \left(\frac{\partial}{\partial x} J_y - \frac{\partial}{\partial y} J_x \right) \right] = \\ & \left[\left(\frac{\partial J_z}{\partial y} - \frac{\partial J_y}{\partial z} \right); \left(\frac{\partial J_x}{\partial z} - \frac{\partial J_z}{\partial x} \right); \left(\frac{\partial J_y}{\partial x} - \frac{\partial J_x}{\partial y} \right) \right]. \end{aligned} \quad (8.40)$$

Od vektorového součinu dvou opravdových vektorů \vec{a} a \vec{b} se rotace liší tím, že pořadí $\vec{\nabla}$ a \vec{J} přehodit nemůžeme, $\vec{J} \times \vec{\nabla}$ nedává smysl (výsledkem by nebyl vektor, ale nějaký operátor).

Význam názvu „rotace“ si ukážeme na příkladech stejných polí, jaká jsme použili pro ilustraci divergence. Začneme příkladem, kdy vektor \vec{J} bude mít všude v prostoru stejný směr podél osy x .

graf \vec{J}	$[\Delta x; \Delta y; \Delta z]$	$[\Delta J_x; \Delta J_y; \Delta J_z]$
$\begin{array}{ccc} \rightarrow & & \rightarrow \\ \rightarrow & \rightarrow & \rightarrow \\ \rightarrow & \rightarrow & \rightarrow \end{array}$	$\begin{array}{ccc} & [0; +\Delta r; 0] & \\ [-\Delta r; 0; 0] & [0; 0; 0] & [+ \Delta r; 0; 0] \\ & [0; -\Delta r; 0] & \end{array}$	$\begin{array}{ccc} & [0; 0; 0] & \\ [0; 0; 0] & [0; 0; 0] & [0; 0; 0] \\ & [0; 0; 0] & \end{array}$

³V anglické literatuře se často místo $\text{rot} \vec{J}$ píše $\text{curl} \vec{J}$.

Jak již jsme si popsali u divergence, vektor \vec{J} se nemění, ať se pohybuje kterýmkoli směrem. Všechny složky jsou konstantní, takže směrnice všech složek jsou nulové

$$\frac{\partial J_z}{\partial y} = 0 \quad \frac{\partial J_z}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial J_x}{\partial z} = 0 \quad \frac{\partial J_x}{\partial y} = 0 \quad \frac{\partial J_y}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial J_y}{\partial z} = 0. \quad (8.41)$$

Proto je nulová i rotace

$$\vec{\nabla} \times \vec{J} = \left[\left(\frac{\partial J_z}{\partial y} - \frac{\partial J_y}{\partial z} \right); \left(\frac{\partial J_x}{\partial z} - \frac{\partial J_z}{\partial x} \right); \left(\frac{\partial J_y}{\partial x} - \frac{\partial J_x}{\partial y} \right) \right] = [0; 0; 0]. \quad (8.42)$$

To odpovídá grafu v prvním sloupečku tabulky: pole vektorů \vec{J} se nijak netočí, nerotuje. Druhým příkladem je pole, pro které jsme spočítali nenulovou divergenci:

graf \vec{J}	$[\Delta x; \Delta y; \Delta z]$	$[\Delta J_x; \Delta J_y; \Delta J_z]$
	$\begin{array}{ c c c } \hline [0; +\Delta r; 0] \\ \hline [-\Delta r; 0; 0] & [0; 0; 0] & [+ \Delta r; 0; 0] \\ \hline [0; -\Delta r; 0] \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline [0; -\Delta J; 0] \\ \hline [+ \Delta J; 0; 0] & [0; 0; 0] & [-\Delta J; 0; 0] \\ \hline [0; +\Delta J; 0] \\ \hline \end{array}$

Teď nás ovšem zajímají jiné parciální derivace. Víme, že složka J_z je všude rovna nule a ani zbývající dvě složky se nemění podél osy z . Proto

$$\frac{\partial J_z}{\partial y} = 0 \quad \frac{\partial J_z}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial J_x}{\partial z} = 0 \quad \frac{\partial J_y}{\partial z} = 0. \quad (8.43)$$

Zajímají nás tedy jenom směrnice složky J_x ve směru y a složky J_y ve směru x

$$\frac{\partial J_x}{\partial y} = ?, \quad \frac{\partial J_y}{\partial x} = ?. \quad (8.44)$$

Když se pohybujeme v tabulce zdola nahoru (ve směru y), hodnota J_x se nemění. Když se pohybujeme zleva doprava, tak se zase nemění hodnota J_y . Takže i hledané dvě směrnice jsou nulové. Také toto pole má tedy nulovou rotaci, což opět odpovídá grafu v prvním sloupečku tabulky, kde se šipky znázorňující vektor \vec{J} sice sbíhají, ale nerotují.

Posledním příkladem je pole, ve kterém se směr vektoru \vec{J} točí v kruzích kolem středu

graf \vec{J}	$[\Delta x; \Delta y; \Delta z]$	$[\Delta J_x; \Delta J_y; \Delta J_z]$
	$\begin{array}{ c c c } \hline [0; +\Delta r; 0] \\ \hline [-\Delta r; 0; 0] & [0; 0; 0] & [+ \Delta r; 0; 0] \\ \hline [0; -\Delta r; 0] \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c c } \hline [-\Delta J; 0; 0] \\ \hline [0; -\Delta J; 0] & [0; 0; 0] & [0; +\Delta J; 0] \\ \hline [+ \Delta J; 0; 0] \\ \hline \end{array}$

I pro toto pole je složka J_z všude rovna nule a ani zbývající dvě složky se nemění podél osy z . Proto

$$\frac{\partial J_z}{\partial y} = 0 \quad \frac{\partial J_z}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial J_x}{\partial z} = 0 \quad \frac{\partial J_y}{\partial z} = 0 \quad (8.45)$$

a opět nás zajímají jenom směrnice složky J_x ve směru y a složky J_y ve směru x

$$\frac{\partial J_x}{\partial y} = ?, \quad \frac{\partial J_y}{\partial x} = ?. \quad (8.46)$$

Když se pohybujeme zdola nahoru, ve směru y , složka J_x klesá se směrnici $-\frac{\Delta J}{\Delta r}$ (pole \vec{J} míří více a více doleva). Když se pohybujeme zleva doprava, ve směru x , hodnota J_y naopak roste se směrnici $\frac{\Delta J}{\Delta r}$ (pole \vec{J} míří více a více doleva). Takže

$$\frac{\partial J_x}{\partial y} = -\frac{\Delta J}{\Delta r}, \quad \frac{\partial J_y}{\partial x} = \frac{\Delta J}{\Delta r}. \quad (8.47)$$

Po dosazení do rovnice pro výpočet rotace

$$\vec{\nabla} \times \vec{J} = \left[\left(\frac{\partial J_z}{\partial y} - \frac{\partial J_y}{\partial z} \right); \left(\frac{\partial J_x}{\partial z} - \frac{\partial J_z}{\partial x} \right); \left(\frac{\partial J_y}{\partial x} - \frac{\partial J_x}{\partial y} \right) \right] = \left[0; 0; \frac{\Delta J}{\Delta r} - \left(-\frac{\Delta J}{\Delta r} \right) \right] = \left[0; 0; 2\frac{\Delta J}{\Delta r} \right]. \quad (8.48)$$

V tomto příkladu má tedy rotace v počátku souřadné soustavy nenulovou složku z . To nám říká, že směr vektoru \vec{J} v tomto poli rotuje kolem osy z , což odpovídá obrázku v prvním sloupečku tabulky.

8.8 Tok vektorového pole

Při popisu pohybu molekul v prostoru předpokládáme, že se molekuly pohybují, ale nevznikají ani nezánikají. Takový zákon zachování počtu molekul bychom si mohli popsat opět pomocí nějaké kouzelné skříňky. Aby se nám ale tato skříňka nepletla se skříňkou rozměru $v_x \tau$, pomocí které jsme si definovali difuzní tok \vec{J} , použijeme místo skříňky *kouzelný pytel* (obrázek 8.1A). Zkoumané molekuly mohou povrchem takového pytle volně prolétat, přičemž frekvenci, se kterou prolétají jednotkovou plochou povrchu pytle popisuje difuzní tok \vec{J} . Také budeme potřebovat veličinu, která nám řekne, kolik molekul celkem prolétne za jednotku času povrchem pytle. Takové veličina se většinou označuje písmenem Φ . Protože počítá všechny molekuly, které povrchem prolétnou v jakémkoli směru, není Φ vektor, ale pouze číslo. Rozlišujeme ale molekuly, které vlétají dovnitř pytle (ty počítáme se záporným znaménkem), a ty, které vylétají z pytle ven (ty počítáme s kladným znaménkem). Trochu matoucí může být, že i Φ se označuje jako tok. Aby se nám to nepletlo s difuzním tokem, budeme Φ nazývat *celkový tok*.

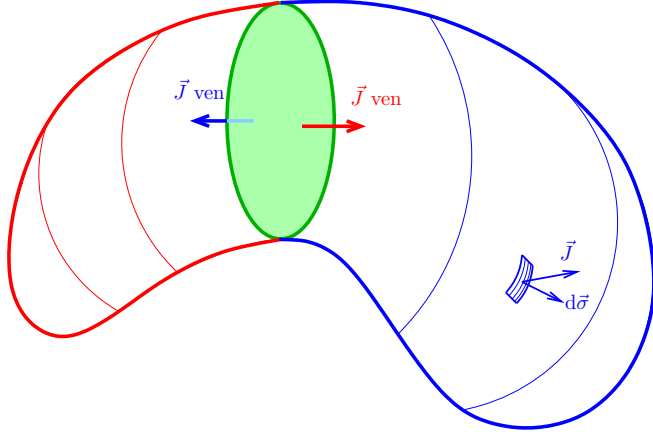
Je-li \vec{J} tok na jednotku plochy a Φ celkový tok, zdá se výpočet Φ z \vec{J} jednoduchý: prostě vynásobíme \vec{J} plochou povrchu pytle. Plochu celého nepravidelného povrchu přitom můžeme získat posčítáním maličkých plošek, jejichž tvar už může být pravidelný. Tak snadné to ale není. Za prvé je \vec{J} vektor, ale Φ skalár. Za druhé závisí celkový tok také na směru, ve kterém molekuly pytlím prolétají. Vektor \vec{J} je frekvence průletů na jednotkovou plochu kolmou ke směru \vec{J} . Vektor \vec{J} ale může ale mířit šikmo k plošce, ze které v daném místě celkový povrch pytle skládáme.

Oba problémy zmíněné v předchozím odstavci vyřešíme tím, že si plošky, ze kterých skládáme povrch pytle, popíšeme pomocí vektoru $d\vec{\sigma}$. Velikost tohoto vektoru $d\sigma$ je velikost maličké plošky a směr vektoru $d\vec{\sigma}$ je směr kolmý k povrchu pytle v daném místě. Protože je $d\vec{\sigma}$ vektor, můžeme jej rozložit na složky $d\sigma_x$, $d\sigma_y$ a $d\sigma_z$. Tyto složky odpovídají průmětům plošky do směrů kolmých na osy x , y a z . Frekvence průletu molekul maličkou ploškou není $Jd\sigma$, ale

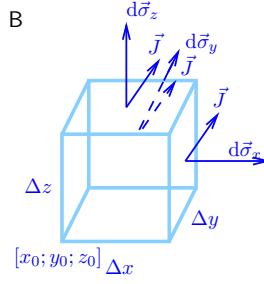
$$d\Phi = \vec{J} \cdot d\vec{\sigma}. \quad (8.49)$$

Skalární součin v tomto vztahu zařídí přepočtení frekvence průletů šikmou ploškou $d\sigma$ na frekvenci průletů stejně velkou kolmou plochou, ke které je vztažen vektor \vec{J} . To si můžeme ověřit, když si zvolíme osu x ve směru vektoru \vec{J} . Potom má vektor \vec{J} složky $J, 0, 0$ a počítaný skalární součin je

A



B



Obrázek 8.1: Celkový tok povrchem kouzelného pytle (A) a malé krychličky (B).

$$d\Phi = \vec{J} \cdot d\vec{\sigma} = J_x d\sigma_x + J_y d\sigma_y + J_z d\sigma_z = J \cdot d\sigma_x + 0 \cdot d\sigma_y + 0 \cdot d\sigma_z = J \cdot d\sigma_x. \quad (8.50)$$

Jak vidíme, počítaný skalární součin se rovná součinu velikosti J a průmětu plošky $d\sigma$ do směru kolmého k \vec{J} . Tento průmět je přitom přesně tou plochou kolmou k \vec{J} , na kterou je difuzní tok vztažen.

Posčítáním jednotlivých příspěvků $d\Phi = \vec{J} \cdot d\vec{\sigma}$ získáme celkový tok celým povrchem pytle. Toto sčítání si můžeme zapsat jako integrál

$$\int_{\sigma_{\text{pytel}}} d\Phi = \int_{\sigma_{\text{pytel}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma}, \quad (8.51)$$

kde poznámka pod integrálem připomíná, že počítáme tok celým povrchem pytle σ_{pytel} .

Pohyb molekul v důsledku difuze vede k tomu, že se mění pravděpodobnost nalezení molekuly v určité části prostoru. Pravděpodobnost, že molekulu nalezneme v kouzelném pytlí je

$$\int_{V_{\text{pytel}}} \rho dV, \quad (8.52)$$

kde V_{pytel} je objem pytle. V důsledku difuze se tato pravděpodobnost mění. Přitom změna pravděpodobnosti nalezení molekuly v pytlí se musí rovnat pravděpodobnosti, že molekula zvenku do pytle přiletí. Tedy změnu pravděpodobnosti nalezení molekuly v pytlí za jednotku času můžeme vyjádřit pomocí celkového toku molekul ven z pytle.

$$\int_{V_{\text{pytel}}} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = - \int_{\sigma_{\text{pytel}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma}, \quad (8.53)$$

neboli

$$\int_{V_{\text{pytel}}} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_{\sigma_{\text{pytel}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma} = 0. \quad (8.54)$$

Tento důsledek zachování celkového počtu molekul se nazývá *rovnice kontinuity*.

8.9 Gaussova věta

Rovnice 8.53 definuje, jak spolu souvisí změna hustoty pravděpodobnosti nalezení molekuly v určitém objemu a celkový tok povrchem, který tento objem uzavírá. Otázkou ale zůstává, jak celkový tok spočítat. Začneme tím, že si ukážeme, jak lze celkový tok rozdělit.

Představme si, že uprostřed našeho kouzelného pytle máme přepážku, která pytel dělí na levou a pravou polovinu (obrázek 8.1A). Jak spočítáme tok povrchem levé poloviny? Objem levé poloviny je obklopen povrchem levé části pytle a plochou přepážky. Tok tímto povrchem spočítáme

$$\int_{\sigma_{\text{levá část}}} d\Phi + \int_{\sigma_{\text{přepážka zleva}}} d\Phi = \int_{\sigma_{\text{levá část}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma} + \int_{\sigma_{\text{přepážka zleva}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma}. \quad (8.55)$$

Označení „přepážka zleva“ pod integrálem upozorňuje, že součástí toku ven z levé části pytle je tok přepážkou zleva doprava.

Jak spočítáme tok povrchem pravé poloviny? Objem pravé poloviny je obklopen povrchem pravé části pytle a plochou přepážky. Ale pozor! Součástí toku ven z levé části pytle je tentokrát tok přepážkou zprava doleva.

$$\int_{\sigma_{\text{pravá část}}} d\Phi + \int_{\sigma_{\text{přepážka zprava}}} d\Phi = \int_{\sigma_{\text{pravá část}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma} + \int_{\sigma_{\text{přepážka zprava}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma} = \int_{\sigma_{\text{pravá část}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma} - \int_{\sigma_{\text{přepážka zleva}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma}. \quad (8.56)$$

Poslední rovnost nám připomíná, že tok přepážkou zleva i zprava má stejnou absolutní hodnotu, ale opačné znaménko. Díky této rovnosti můžeme psát

$$\begin{aligned} \int_{\sigma_{\text{pytel}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma} &= \int_{\sigma_{\text{levá část}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma} + \int_{\sigma_{\text{přepážka zleva}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma} + \int_{\sigma_{\text{pravá část}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma} + \int_{\sigma_{\text{přepážka zprava}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma} = \\ & \int_{\sigma_{\text{levá část}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma} + \int_{\sigma_{\text{přepážka zleva}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma} + \int_{\sigma_{\text{pravá část}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma} - \int_{\sigma_{\text{přepážka zleva}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma} = \int_{\sigma_{\text{levá část}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma} + \int_{\sigma_{\text{pravá část}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma}. \end{aligned} \quad (8.57)$$

Tato rovnice ukazuje, jak můžeme spočítat celkový tok uzavřeným povrchem nepravidelného tvaru. Objem uvnitř tohoto povrchu můžeme rozdělit na dvě menší části, spočítat toky povrchy kolem těchto částí a tyto toky pak sečíst. Pokud můžeme zmíněný objem rozdělit na dvě části, můžeme tyto části dělit dál na menší a menší objemy. Takovým dělením můžeme dospět k malíčkým krychličkám s hranami rovnoběžnými s osami x, y, z , ze kterých lze poskládat jakýkoli tvar.

Celkový tok povrchem takové malé krychličky lze spočítat snadno.

$$\int_{\sigma_{\text{krychlička}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma} = \int_{\sigma_{\text{krychlička}}} J_x d\vec{\sigma}_x + \int_{\sigma_{\text{krychlička}}} J_y d\vec{\sigma}_y + \int_{\sigma_{\text{krychlička}}} J_z d\vec{\sigma}_z + . \quad (8.58)$$

Protože jsou stěny krychličky kolmé k osám souřadné soustavy, z povrchu krychličky $\sigma_{\text{krychlička}}$ má nenulový průmět do roviny kolmé ke směru x pouze levá a pravá stěna. Tento průmět je přitom rovný obsahu levé i pravé stěny, protože ty jsou k ose x kolmé. Totéž platí pro přední a zadní stěnu a průmět do roviny kolmé ke směru y a pro spodní a vrchní stěnu a průmět do roviny kolmé ke směru z . Celkový tok povrchem krychličky můžeme tedy spočítat

$$\int_{\sigma_{\text{krychlička}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma} = \int_{\sigma_{\text{pravá}}} J_x d\sigma_x - \int_{\sigma_{\text{levá}}} J_x d\sigma_x + \int_{\sigma_{\text{zadní}}} J_y d\sigma_y - \int_{\sigma_{\text{přední}}} J_y d\sigma_y + \int_{\sigma_{\text{vrchní}}} J_z d\sigma_z - \int_{\sigma_{\text{spodní}}} J_z d\sigma_z. \quad (8.59)$$

Pokud označíme délky hran krychličky Δx , Δy a Δz a polohu krychličky v prostoru popíšeme tak, že uvedeme souřadnice x_0, y_0, z_0 jednoho jejího rohu, tok pravou a levou stěnou můžeme spočítat

$$\int_{y_0}^{y_0+\Delta y} \int_{z_0}^{z_0+\Delta z} J_x(x_0 + \Delta x, y, z) dy dz - \int_{y_0}^{y_0+\Delta y} \int_{z_0}^{z_0+\Delta z} J_x(x_0, y, z) dy dz, \quad (8.60)$$

kde $J_x(x_0, y, z)$ je složka x difuzního toku v rovině kolmé ke směru x v místě x_0 (levá stěna) a $J_x(x_0 + \Delta x, y, z)$ je složka x difuzního toku v rovině kolmé ke směru x v místě $x_0 + \Delta x$ (pravá stěna). Pokud je krychlička opravdu malá, můžeme předpokládat, že směrnice $\frac{\partial J_x}{\partial x}$ se v rámci krychličky významně nezmění. V tom případě platí

$$J_x(x_0 + \Delta x, y, z) \approx J_x(x_0, y, z) + \frac{\partial J_x}{\partial x} \Delta x. \quad (8.61)$$

Vztah pro výpočet toku pravou a levou stěnou můžeme proto přepsat

$$\begin{aligned} & \int_{y_0}^{y_0+\Delta y} \int_{z_0}^{z_0+\Delta z} J_x(x_0, y, z) dy dz + \int_{y_0}^{y_0+\Delta y} \int_{z_0}^{z_0+\Delta z} \frac{\partial J_x}{\partial x} \Delta x dy dz - \int_{y_0}^{y_0+\Delta y} \int_{z_0}^{z_0+\Delta z} J_x(x_0, y, z) dy dz \\ &= \int_{y_0}^{y_0+\Delta y} \int_{z_0}^{z_0+\Delta z} \frac{\partial J_x}{\partial x} \Delta x dy dz = \int_{y_0}^{y_0+\Delta y} \left(\int_{z_0}^{z_0+\Delta z} \frac{\partial J_x}{\partial x} \Delta x dz \right) dy. \end{aligned} \quad (8.62)$$

Protože předpokládáme, že se směrnice $\frac{\partial J_x}{\partial x}$ se v rámci krychličky nemění, můžeme výraz $\frac{\partial J_x}{\partial x} \Delta x$ vytknout před integrály, jejichž výpočet je pak již snadný

$$\frac{\partial J_x}{\partial x} \Delta x \int_{y_0}^{y_0+\Delta y} \left(\int_{z_0}^{z_0+\Delta z} dz \right) dy = \frac{\partial J_x}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z = \frac{\partial J_x}{\partial x} \Delta V, \quad (8.63)$$

kde jsme objem krychličky označili ΔV . Podobně můžeme spočítat, že tok přední a zadní stěnou je $\frac{\partial J_y}{\partial y} \Delta V$ a tok spodní a vrchní stěnou je $\frac{\partial J_z}{\partial z} \Delta V$. Celkový tok krychličkou pak je

$$\int_{\sigma_{\text{krychlička}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma} = \left(\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} \right) \Delta V. \quad (8.64)$$

Výraz v závorce ale není nic jiného, než divergence pole \vec{J}

$$\int_{\sigma_{\text{krychlička}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma} = \vec{\nabla} \cdot \vec{J} \Delta V. \quad (8.65)$$

Z těchto malých krychliček skládáme tvar kouzelného pytle, tok jehož povrchem nás nakonec zajímá. Přesný tvar pytle získáme, když krychličky zmenšíme do nekonečně malé velikosti, takže ΔV nahradíme diferenciálem dV . Počítání celkového toku povrchem pytle pak můžeme zapsat jako integrál

$$\Phi = \int_{\sigma_{\text{pytel}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma} = \int_{\sigma_{\text{pytel}}} d\Phi = \int_{V_{\text{pytel}}} \vec{\nabla} \cdot \vec{J} dV. \quad (8.66)$$

Odvodili jsme tak velmi užitečný vztah známý jako *Gaussova věta*. Když dosadíme tento výsledek do rovnice kontinuity (rovnice 8.53),

$$\int_{V_{\text{pytel}}} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = - \int_{\sigma_{\text{pytel}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma} \quad (8.67)$$

$$\int_{V_{\text{pytel}}} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = - \int_{V_{\text{pytel}}} \vec{\nabla} \cdot \vec{J} dV, \quad (8.68)$$

tak zjistíme něco pozoruhodného. Na levé i pravé straně máme integrál přes stejný objem, takže levou a pravou můžeme konečně přímo srovnat. Aby se rovnaly integrály, musí se rovnat to, co integrujeme. To je dobře vidět, když oba integrály převedeme na levou stranu

$$\int_{V_{\text{pytel}}} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV + \int_{V_{\text{pytel}}} \vec{\nabla} \cdot \vec{J} dV = \int_{V_{\text{pytel}}} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} \right) dV = 0, \quad (8.69)$$

což platí pouze tehdy, když

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}. \quad (8.70)$$

Za \vec{J} můžeme dosadit z prvního Fickova zákona (rovnice 8.24) a dostaneme

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = -\vec{\nabla} \cdot (-D^{\text{tr}} \vec{\nabla} \rho) = D^{\text{tr}} \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial \rho}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial \rho}{\partial z} \right) = D^{\text{tr}} \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \right). \quad (8.71)$$

Tento vztah, popisující jak souvisí změna hustoty pravděpodobnosti nalezení molekuly v čase s rozložením hustoty pravděpodobnosti nalezení molekuly v prostoru, se nazývá *druhý Fickův zákon*. Setkáváme se v něm s novou derivací skalárního pole. Jde o druhou derivaci, jejíž předpis se označuje jako *Laplacův operátor*, nebo *laplacián* a zkráceně zapisuje

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \equiv \nabla^2 \rho. \quad (8.72)$$

Dlouhý řetěz poměrně jednoduchých úvah o tocích molekul nás dovedl ke kvantitativnímu popisu difuze. Výsledek vypadá skoro jako zázrak. Pustili jsme se do zdánlivě beznadějného úkolu popsat pohyb, který je výsledkem divokých srážek obrovských počtů molekul. Popsat složitý a nepředvídatelný pohyb jedné z těchto molekul je prakticky nemožné. Přesto jsme dokázali předpovědět pravděpodobné chování takové molekuly pomocí celkem jednoduchých rovnic. Hustotu pravděpodobnosti výskytu jedné molekuly můžeme nahradit lokální koncentrací chemické látky, což je pojem chemikovi bližší. Druhý Fickův zákon nám pak řekne, jak se mění koncentrace v čase, pokud ovšem dokážeme tuto diferenciální rovnici vyřešit.

8.10 Difuze v kapiláře

Podívejme se alespoň na jeden příklad řešení difuzní rovnice. Budeme sledovat difuzi molekul v dlouhé rovné tenké trubičce (kapiláře). Pokud bude trubička tenká, molekuly se velmi brzy rozmístí tak, že pravděpodobnost jejich nalezení bude stejná kdekoli napříč trubičkou. Bude ale nějakou dobu trvat, než se vyrovná pravděpodobnost nalezení molekuly v různých místech podél trubičky. Právě hustota pravděpodobnosti nalezení molekuly podél kapiláry nás bude zajímat. Pokud si zvolíme souřadnou soustavu tak, aby osa x mířila podél kapiláry, zjednoduší se druhý Fickův zákon na

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = D^{\text{tr}} \left(\frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2} \right). \quad (8.73)$$

Tuto difuzní rovnici budeme řešit způsobem na první pohled dosti bizarním. Řekněme, že rovnici splňuje nějaká funkce $f(x, t)$

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = D^{\text{tr}} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2}, \quad (8.74)$$

což můžeme také zapsat

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} - D^{\text{tr}} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} = 0. \quad (8.75)$$

Bude difuzní rovnici splňovat i parciální derivace funkce $f(x, t)$ podle x ? Zkusme to:

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = D^{\text{tr}} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} = D^{\text{tr}} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2}. \quad (8.76)$$

Když si všechny derivace převedeme na levou stranu,

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} - D^{\text{tr}} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} - D^{\text{tr}} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} \right) = 0. \quad (8.77)$$

Pokud ale funkce $f(x, t)$ splňuje rovnici 8.75, je červená závorka v rovnici 8.77 rovná nule. Derivace nuly je ovšem nula, takže je splněna i rovnice 8.77. Vidíme, že pokud nějaká funkce $f(x, t)$ splňuje difuzní rovnici, může být hledaným rozložením hustoty pravděpodobnosti i $\partial f(x, t)/\partial x$.

Položme si další otázku. Pokud naši rovnici splňuje nějaké rozložení hustoty $\rho(x, t)$, bude ji splňovat i rozložení v čase a -krát delším a v místě b -krát vzdálenějším od počátku souřadné soustavy? Vyzkoušíme to dosazením takového rozložení do naší rovnice

$$\frac{\partial \rho(bx, at)}{\partial t} = D^{\text{tr}} \left(\frac{\partial^2 \rho(bx, at)}{\partial x^2} \right). \quad (8.78)$$

Derivaci na levé straně spočítáme

$$\frac{\partial \rho(bx, at)}{\partial t} = \frac{\partial \rho(bx, at)}{\partial(at)} \frac{\partial(at)}{\partial t} = a \frac{\partial \rho(bx, at)}{\partial(at)}. \quad (8.79)$$

Výpočet druhé derivace na pravé straně bude trochu delší

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \rho(bx, at)}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \rho(bx, at)}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \rho(bx, at)}{\partial(bx)} \frac{\partial(bx)}{\partial x} \right) = b \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \rho(bx, at)}{\partial(bx)} \right) \\ &= b \frac{\partial}{\partial(bx)} \left(\frac{\partial \rho(bx, at)}{\partial(bx)} \right) \frac{\partial(bx)}{\partial x} = b^2 \frac{\partial^2 \rho(bx, at)}{\partial(bx)^2}. \end{aligned} \quad (8.80)$$

Po dosazení do rovnice 8.78

$$a \frac{\partial \rho(bx, at)}{\partial t} = b^2 D^{\text{tr}} \left(\frac{\partial^2 \rho(bx, at)}{\partial x^2} \right), \quad (8.81)$$

což bude mít tvar rovnice 8.74, pokud $b^2 = a$ a a na obou stranách rovnice se vykrátí. Teď si položíme ještě podivnější otázku. Pokud se a vykrátí, tak by vlastně mohlo být a rovno čemukoli. Mohlo by být rovno $1/t$? Pokud ano, tak by funkce, která je řešením difuzní rovnice, závisela jen na jedné proměnné $u = \sqrt{ax} = x/\sqrt{t}$, protože $at = t/t = 1$. Zkusme si takovou funkci $f(u)$ dosadit do difuzní rovnice. Derivace na levé straně teď bude

$$\frac{\partial f(u)}{\partial t} = \frac{df(u)}{du} \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{df(u)}{du} \frac{\partial (xt^{-\frac{1}{2}})}{\partial t} = -\frac{1}{2} xt^{-\frac{3}{2}} \frac{df(u)}{du} = -\frac{1}{2t} \frac{x}{\sqrt{t}} \frac{df(u)}{du} = -\frac{1}{2t} u \frac{df(u)}{du} \quad (8.82)$$

a derivace na pravé straně

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f(u)}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f(u)}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{df(u)}{du} \frac{\partial u}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{df(u)}{du} \frac{\partial (xt^{-\frac{1}{2}})}{\partial x} \right) = t^{-\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{df(u)}{du} \right) \\ &= t^{-\frac{1}{2}} \frac{d}{du} \left(\frac{df(u)}{du} \right) \frac{\partial u}{\partial x} = t^{-\frac{1}{2}} \frac{d}{du} \left(\frac{df(u)}{du} \right) \frac{\partial (xt^{-\frac{1}{2}})}{\partial x} = \frac{1}{t} \frac{d^2 f(u)}{du^2}. \end{aligned} \quad (8.83)$$

Difuzní rovnice tak získá tvar

$$\frac{1}{2} u \frac{df(u)}{du} = -D^{\text{tr}} \frac{d^2 f(u)}{du^2}. \quad (8.84)$$

Pokud si $df(u)/du$ označíme $f'(u)$,

$$\frac{1}{2} u f'(u) = -D^{\text{tr}} \frac{df'(u)}{du} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{2D^{\text{tr}}} u du = -\frac{df'(u)}{f'(u)}. \quad (8.85)$$

Když si uvědomíme, jak se derivují mocninné (rovnice 3.26) a logaritmické (rovnice 4.46) funkce

$$\frac{du^2}{du} = 2u, \quad \frac{d \ln(f')}{df'} = \frac{1}{f'}, \quad (8.86)$$

můžeme difuzní rovnici řešit jednoduchým integrováním

$$\int_0^{f'(u)} d \ln(f'(u')) = - \int_0^{u^2} \frac{1}{4D^{\text{tr}}} du'^2 \quad (8.87)$$

$$\ln(f'(u)) - \ln(f'(0)) = \ln \frac{f'(u)}{f'(0)} = -\frac{u^2}{4D^{\text{tr}}} \quad \Rightarrow \quad \frac{f'(u^2)}{f'(0)} = e^{-\frac{u^2}{4D^{\text{tr}}}}. \quad (8.88)$$

Po dosazení zpět za $f'(u)$

$$\frac{df(u)}{du} = f'(0) e^{-\frac{u^2}{4D^{\text{tr}}}}. \quad (8.89)$$

Zatím jsme nevypočítali funkci $f(u)$, ale jen její derivaci podle $u = x/\sqrt{t}$. Ukázali jsme si ale, že pokud splňuje difuzní rovnici nějaká funkce f , tak je řešením difuzní rovnice také parciální derivace f podle x . Pojdme tedy prozkoumat, jak souvisí derivace f podle u s parciální derivací podle x

$$\frac{\partial f(u)}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial x} \frac{df(u)}{du} = \frac{\partial \frac{x}{\sqrt{t}}}{\partial x} \frac{df(u)}{du} = \frac{f'(0)}{\sqrt{t}} e^{-\frac{x^2}{4D^{tr}t}}, \quad (8.90)$$

kde $f'(0)$ je zatím neznámá konstanta. Protože víme, že $\partial f/\partial x$ je řešením difuzní rovnice, můžeme očekávat, že

$$\rho(x, t) = \frac{f'(0)}{\sqrt{t}} e^{-\frac{x^2}{4D^{tr}t}} \quad (8.91)$$

odpovídá distribuci hustoty pravděpodobnosti výskytu molekuly popsané druhým Fickovým zákonem. Takto definovaná hustota pravděpodobnosti nám poskytuje informaci o hodnotě $f'(0)$, protože celková pravděpodobnost nalezení molekuly někde v kapiláře musí být rovna jedné. Pro nekonečně dlouhou kapiláru o průřezu σ

$$1 = \int_{V_{\text{kapilára}}} \rho(x, t) dV = \sigma \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, t) dx = \sigma \frac{f'(0)}{\sqrt{t}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{4D^{tr}t}} dx = 2\sqrt{D^{tr}} \sigma f'(0) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{4D^{tr}t}} d\left(\frac{x}{2\sqrt{D^{tr}t}}\right), \quad (8.92)$$

kde výsledný integrál má tvar *Gaussova integrálu*, který jsme vyřešili v části 6.2. Podle rovnice 6.40

$$1 = 2\sqrt{D^{tr}} \sigma f'(0) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{4D^{tr}t}} d\left(\frac{x}{2\sqrt{D^{tr}t}}\right) = 4\sqrt{D^{tr}} \sigma f'(0) \int_0^{\infty} e^{-\frac{x^2}{4D^{tr}t}} d\left(\frac{x}{2\sqrt{D^{tr}t}}\right) = 2\sqrt{D^{tr}\pi} \sigma f'(0) \sqrt{\pi} \\ \Rightarrow f'(0) = \frac{1}{2\sigma\sqrt{\pi D^{tr}}} \Rightarrow \rho(x, t) = \frac{1}{2\sigma\sqrt{\pi D^{tr}t}} e^{-\frac{x^2}{4D^{tr}t}} \quad (8.93)$$

My ovšem víme, že $\partial f/\partial x$ je jen jedním z mnoha řešení. Podívejme se, jaké situaci, nebo přesněji jakým *okrajovým podmínkám*, toto řešení odpovídá.

Pro $t = 0$ a $x \neq 0$ se $1/\sqrt{t}$ blíží nekonečnu a exponenciální člen nule (protože $u^2 \rightarrow \infty$ pro $x \neq 0$ a $e^{-\infty} = 0$), takže hodnotu jejich součinu musíme zjistit pomocí L'Hospitalova pravidla. Nejvýhodnější bude zapsat si $\rho(x, 0)$ jako

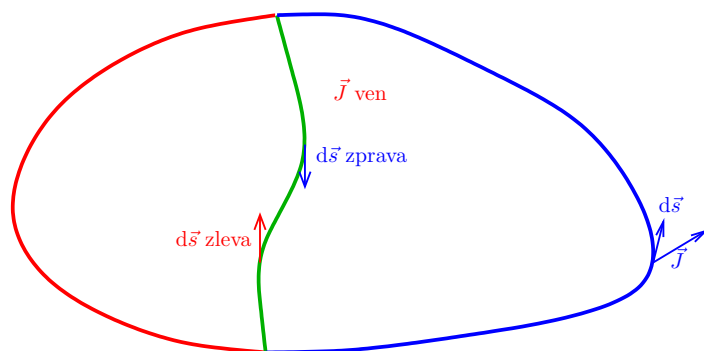
$$\rho(x, 0) = \lim_{t \rightarrow 0} f'(0) \frac{t^{-\frac{1}{2}}}{e^{\frac{x^2}{4D^{tr}t}}} \Rightarrow \rho(x, 0) = \lim_{t \rightarrow 0} f'(0) \frac{\frac{dt^{-\frac{1}{2}}}{dt}}{\frac{\partial e^{\frac{x^2}{4D^{tr}t^{-1}}}}{\partial t}} = \lim_{t \rightarrow 0} f'(0) \frac{-\frac{1}{2}t^{-\frac{3}{2}}}{\frac{de^{\frac{x^2}{4D^{tr}t^{-1}}}}{d\left(\frac{x^2}{4D^{tr}t^{-1}}\right)} \frac{\partial\left(\frac{x^2}{4D^{tr}t^{-1}}\right)}{\partial t}} \\ = \lim_{t \rightarrow 0} f'(0) \frac{-\frac{1}{2}t^{-\frac{3}{2}}}{-\frac{x^2}{4D^{tr}}t^{-2}e^{\frac{x^2}{4D^{tr}t^{-1}}}} = \lim_{t \rightarrow 0} f'(0) \frac{t^{\frac{1}{2}}}{\frac{x^2}{2D^{tr}}e^{\frac{x^2}{4D^{tr}t^{-1}}}} = f'(0) \frac{0}{2D^{tr}e^{\infty}} = f'(0) \frac{0}{\infty} = 0. \quad (8.94)$$

Pro $t = 0$ a $x = 0$ se u blíží nule, protože x^2 klesá k nule rychleji, než t .

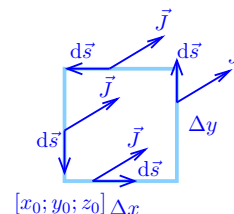
$$\rho(0, 0) = \lim_{t \rightarrow 0} f'(0) \frac{e^0}{\sqrt{t}} = f'(0) \frac{1}{0} = \infty. \quad (8.95)$$

Vidíme, že hustota pravděpodobnosti nalezení molekuly je v čase $t = 0$ nekonečná v počátku souřadného systému a nulová všude jinde a v čase $t > 0$ má stejný tvar, jako Maxwellovo–Boltzmannovo rozložení rychlostí. Takováto distribuce hustoty pravděpodobnosti je limitním případem *difuze z okamžitého zdroje*, kdy difuze každé molekuly začíná z polohy molekuly přesně v počátku souřadné soustavy, což

A



B



Obrázek 8.2: Cirkulace uzavřenou křivkou (A) a malým čtverečkem (B).

odpovídá souboru molekul zahuštěnému do nekonečně malého objemu v počátku souřadné soustavy. V takovém případě je pravděpodobnost nalezení molekuly v místě $x = 0$ rovná jedné, takže

$$\rho(0,0)dV = 1 \quad \Rightarrow \quad \rho(0,0) = \frac{1}{dV} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} = \infty. \quad (8.96)$$

8.11 Stokesova věta

V povídání o tocích vektorových polí jsme zatím nenašli na výpočet rotace. S ní bychom se setkali, kdyby vektorové pole cirkulovalo. To znamená, že bychom mohli sledovat jak vektor, například \vec{J} , mění svůj směr podél uzavřené křivky. I když se s takovým tokem u difuze nesetkáváme, můžeme se cirkulací zamyslet.

Jako cirkulaci Γ budeme označovat následující integrál podél uzavřené křivky (obrázek 8.2A)

$$\Gamma = \oint_{\text{skřivka}} \vec{J} \cdot d\vec{s}, \quad (8.97)$$

kde $d\vec{s}$ má velikost danou délkou kratičkého úseku křivky a směr daný směrem tečny ke křivce v místě tohoto úseku. Při integrování vlastně sčítáme podél celé křivky ty části vektoru \vec{J} , které míří ve směru tečny ke křivce. Cesta k výpočtu je obdobná jako u celkového toku povrchem. Nejprve si uzavřenou křivku libovolného tvaru rozdělíme na dvě části „zkratkou“ a spočítáme integrály levé a pravé části

$$\oint_{\text{šlevá část}} \vec{J} \cdot d\vec{s} + \oint_{\text{šzkratka}} \vec{J} \cdot d\vec{s}, \quad (8.98)$$

$$\oint_{\text{špravá část}} \vec{J} \cdot d\vec{s} - \oint_{\text{šzkratka}} \vec{J} \cdot d\vec{s}. \quad (8.99)$$

Záporné znaménko v druhé rovnici nás upozorňuje na to, že pokud zkratkou poprvé procházíme ve stejném směru, jako putujeme křivkou, podruhé musíme jít směrem opačným. Cirkulace celou křivkou je pak

$$\oint_{\text{skřivka}} \vec{J} \cdot d\vec{s} = \oint_{\text{šlevá část}} \vec{J} \cdot d\vec{s} + \oint_{\text{šzkratka}} \vec{J} \cdot d\vec{s} + \oint_{\text{špravá část}} \vec{J} \cdot d\vec{s} - \oint_{\text{šzkratka}} \vec{J} \cdot d\vec{s} = \oint_{\text{šlevá část}} \vec{J} \cdot d\vec{s} + \oint_{\text{špravá část}} \vec{J} \cdot d\vec{s}. \quad (8.100)$$

Jak vidíme, křivku můžeme rozdělit na více menších uzavřených křivek, spočítat jejich cirkulace a cirkulaci původní křivkou získat jako součet cirkulací křivkami menšími. V dělení můžeme pokračovat tak dlouho, až si tvar křivky rozdělíme na velké množství maličkých čtverečků. Pro výpočet cirkulace čtverečkem si zvolíme souřadnou soustavu tak, aby osy x a y byly rovnoběžné se stranami čtverečku, označíme souřadnice jednoho rohu čtverečku x_0, y_0 , délku stran Δx a Δy (obrázek 8.2B) a sečteme integrály podél jednotlivých stran

$$\begin{aligned} \oint_{\text{štvereček}} \vec{J} \cdot d\vec{s} &= \int_{x_0}^{x_0+\Delta x} J_x(x, y_0) dx + \int_{y_0}^{y_0+\Delta y} J_y(x_0+\Delta x, y) dy + \int_{x_0+\Delta x}^{x_0} J_x(x, y_0+\Delta y) dx + \int_{y_0+\Delta y}^{y_0} J_y(x_0, y) dy \\ &= \int_{x_0}^{x_0+\Delta x} J_x(x, y_0) dx + \int_{y_0}^{y_0+\Delta y} J_y(x_0+\Delta x, y) dy - \int_{x_0}^{x_0+\Delta x} J_x(x, y_0+\Delta y) dx - \int_{y_0}^{y_0+\Delta y} J_y(x_0, y) dy \quad (8.101) \end{aligned}$$

Pokud je čtvereček opravdu malý, můžeme opět předpokládat, že směrnice $\frac{\partial J_x}{\partial x}$ se v rámci čtverečku významně nezmění. V tom případě

$$J_x(x, y_0 + \Delta y) \approx J_x(x, y_0) + \frac{\partial J_x}{\partial y} \Delta y \quad (8.102)$$

a

$$J_y(x_0 + \Delta x, y) \approx J_y(x_0, y) + \frac{\partial J_y}{\partial x} \Delta x. \quad (8.103)$$

Proto

$$\int_{x_0}^{x_0+\Delta x} J_x(x, y_0) dx - \int_{x_0}^{x_0+\Delta x} J_x(x, y_0+\Delta y) dx = - \int_{x_0}^{x_0+\Delta x} \frac{\partial J_x}{\partial y} \Delta y dx = - \frac{\partial J_x}{\partial y} \Delta y \int_{x_0}^{x_0+\Delta x} dx = - \frac{\partial J_x}{\partial y} \Delta y \Delta x, \quad (8.104)$$

kde jsme využili toho, že směrnice $\frac{\partial J_x}{\partial y}$ se v rámci čtverečku nemění a můžeme ji tedy vytknout před integrál.

Podobně

$$\int_{y_0}^{y_0+\Delta y} J_y(x_0+\Delta x, y) dy - \int_{y_0}^{y_0+\Delta y} J_y(x_0, y) dy = \int_{y_0}^{y_0+\Delta y} \frac{\partial J_y}{\partial x} \Delta x dy = \frac{\partial J_y}{\partial x} \Delta x \int_{y_0}^{y_0+\Delta y} dy = \frac{\partial J_y}{\partial x} \Delta x \Delta y, \quad (8.105)$$

takže

$$\oint_{\text{štvereček}} \vec{J} \cdot d\vec{s} = \left(\frac{\partial J_y}{\partial x} - \frac{\partial J_x}{\partial y} \right) \Delta x \Delta y, \quad (8.106)$$

kde $\Delta x \Delta y$ je obsah plochy čtverečku, která je kolmá ke směru z . Protože cirkulace celou křivkou je součet cirkulací všemi čtverečky, můžeme cirkulaci jedním čtverečkem považovat za diferenciál

$$d\Gamma = \left(\frac{\partial J_y}{\partial x} - \frac{\partial J_x}{\partial y} \right) d\sigma_z. \quad (8.107)$$

Výraz v závorce ovšem není nic jiného, než složka z vektoru $\vec{\nabla} \times \vec{J}$. Protože jsme souřadnou soustavu zvolili tak, aby složky x a y vektoru $d\vec{\sigma}$ byly nulové, rovná se vlastně součin složek z vektorů $\vec{\nabla} \times \vec{J}$ a $d\vec{\sigma}$ skalárnímu součinu těchto vektorů

$$d\Gamma = \left(\vec{\nabla} \times \vec{J} \right) \cdot d\vec{\sigma}. \quad (8.108)$$

Cirkulace celou křivkou pak je

$$\oint_{s_{\text{křivka}}} \vec{J} \cdot d\vec{\sigma} = \int_{\sigma_{\text{křivka}}} \left(\vec{\nabla} \times \vec{J} \right) \cdot d\vec{\sigma}, \quad (8.109)$$

kde $\sigma_{\text{křivka}}$ je plocha ohraničená křivkou. Tento vztah se nazývá *Stokesova věta*.

Zkusme si teď položit kacířskou otázku. Co kdyby \vec{J} přece jen byl difuzní tok? Pak by podle prvního Fickova zákona (rovnice 8.24) muselo platit $\vec{J} = -D^{\text{tr}} \vec{\nabla} \rho$. O kolik se změní hustota pravděpodobnosti, když se po naší křivce posuneme o vzdálenost ds , tedy o ds_x ve směru x , o ds_y ve směru y a o ds_z ve směru z ? Změna $d\rho$ bude záviset na směrnících v jednotlivých směrech

$$d\rho = \frac{\partial \rho}{\partial x} ds_x + \frac{\partial \rho}{\partial y} ds_y + \frac{\partial \rho}{\partial z} ds_z = \vec{\nabla} \rho \cdot d\vec{s}. \quad (8.110)$$

Cirkulace křivkou tedy bude

$$\Gamma = -D^{\text{tr}} \oint_{s_{\text{křivka}}} \vec{\nabla} \rho \cdot d\vec{s} = -D^{\text{tr}} \oint_{s_{\text{křivka}}} d\rho. \quad (8.111)$$

Když ovšem počítáme všechny maličké změny po celé *uzavřené* křivce, musíme nám vyjít nula, protože nakonec dojdeme k místu se počáteční hodnotou ρ . To ale podle Stokesovy věty znamená

$$-D^{\text{tr}} \int_{\sigma_{\text{křivka}}} \left(\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \rho \right) \cdot d\vec{\sigma} = 0. \quad (8.112)$$

Pokud toto má platit pro *jakoukoli* plochu $\sigma_{\text{křivka}}$, musí se nule rovnat výraz, který integrujeme

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \rho = 0. \quad (8.113)$$

Stokesova věta nám nejen vysvětlila, proč difuzní tok nemůže cirkulovat, ale také poskytla důležitý matematický vztah: rotace gradientu jakéhokoli skalárního pole je nulová.

Kapitola 9

Koule

Jakživ neviděl národ Birimarataoiv něco tak velkolepého a nadlidského; neboť i když jejich kněží dovedli všechno možné, kouli stvořiti nedovedli, a proto byla jim mořská perla posvátnou.

Eduard Bass

Matematika: Gradient, divergence a Laplaceův operátor ve sférických souřadnicích, integrování ve sférických souřadnicích, parciální a obyčejné diferenciální rovnice druhého řádu, separace proměnných, substituce, derivace součinu, druhé derivace goniometrických funkcí, okrajové podmínky, Frobeniova metoda, Legendrova rovnice, mocninné řady, sférické harmonické funkce.

9.1 Gradient ve sférických souřadnicích

Popis rotace v prostoru nám umožňuje popsat polohu v prostoru nejen pomocí kartézských souřadnic x, y, z , ale také pomocí vzdálenosti r od počátku souřadné soustavy a pomocí úhlů ϑ, φ z části 7.8. Posunutí bodu z počátku souřadné soustavy o hodnoty r_x, r_y, r_z ve směrech x, y, z je totiž totéž, jako posunutí o hodnotu $r = \sqrt{r_x^2 + r_y^2 + r_z^2}$ ve směru z , otočení kolem osy y o úhel ϑ (inklinaci) a otočení kolem osy z o úhel φ (azimut). Čísla r, ϑ, φ se nazývají *sférické souřadnice* a s kartézskými souvisí následujícími vztahy

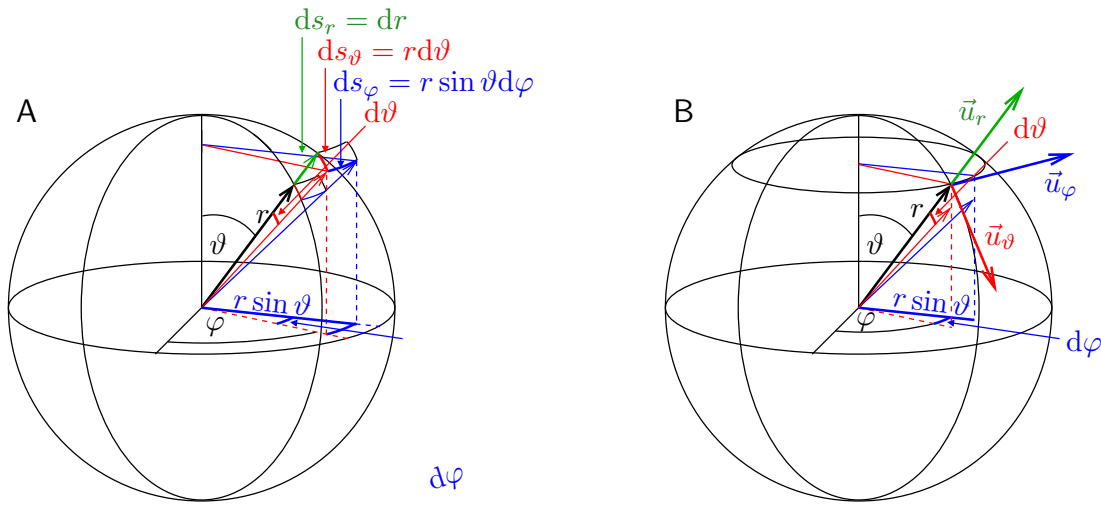
$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad z = r \cos \vartheta. \quad (9.1)$$

Při zkoumání difuze, ale i dalších dějů popsaných skalárními a vektorovými poli, často narazíme na případy se sférickou symetrií. V těchto případech je přirozené (a pro nalezení matematického řešení v podstatě nutné) pracovat ve sférických souřadnicích. Převedení Fickových zákonů do sférických souřadnic ale není jednoduchý úkol. Prvním úskalím je výpočet gradientu, se kterým se setkáme již v prvním Fickově zákonu.

Gradient (vyjádřený jak pomocí složek, tak pomocí jednotkových vektorů $\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z$)

$$\vec{\nabla} \rho = \left[\frac{\partial \rho}{\partial x}; \frac{\partial \rho}{\partial y}; \frac{\partial \rho}{\partial z} \right] = \frac{\partial \rho}{\partial x} \vec{u}_x + \frac{\partial \rho}{\partial y} \vec{u}_y + \frac{\partial \rho}{\partial z} \vec{u}_z \quad (9.2)$$

v kartézských souřadnicích x, y, z nám říká, o kolik se změní hodnota ρ , když se ve směru x posuneme o vzdálenost dx , ve směru y posuneme o vzdálenost dy a ve směru z posuneme o vzdálenost dz . Totéž musí gradient říkat i ve sférických souřadnicích. Složky vektoru $\vec{\nabla}$ ve sférických souřadnicích nebudou jednoduše směrnice závislosti ρ na r, ϑ a φ , ale na *vzdálenostech*, o které se v prostoru posuneme, když



Obrázek 9.1: Infinitesimální posunutí v důsledku změn sférických souřadnic (A) a jednotkové vektory $\vec{u}_r, \vec{u}_\vartheta, \vec{u}_\varphi$ (B).

tyto souřadnice změníme. Pokud si vzdálenost, o kterou se posuneme při maličké změně i -té souřadnice, označíme s_i , bude mít gradient ve sférických souřadnicích tvar

$$\vec{\nabla}\rho = \left[\frac{\partial\rho}{\partial s_r}; \frac{\partial\rho}{\partial s_\vartheta}; \frac{\partial\rho}{\partial s_\varphi} \right] \equiv \frac{\partial\rho}{\partial s_r} \vec{u}_r + \frac{\partial\rho}{\partial s_\vartheta} \vec{u}_\vartheta + \frac{\partial\rho}{\partial s_\varphi} \vec{u}_\varphi, \quad (9.3)$$

nikoli

$$\vec{\nabla}\rho = \left[\frac{\partial\rho}{\partial r}; \frac{\partial\rho}{\partial \vartheta}; \frac{\partial\rho}{\partial \varphi} \right] \equiv \frac{\partial\rho}{\partial r} \vec{u}_r + \frac{\partial\rho}{\partial \vartheta} \vec{u}_\vartheta + \frac{\partial\rho}{\partial \varphi} \vec{u}_\varphi, \quad (\text{špatně!}) \quad (9.4)$$

Vzdálenost s_i , o kterou se posuneme při maličké změně i -té sférické souřadnice, musí být rovná délce změny polohového vektoru \vec{r} při změně sférické souřadnice. Při změně souřadnice r o dr se pochopitelně změni délka vektoru \vec{r} o dr , takže $ds_r = dr$ (zelená úsečka na obrázku 9.1A).

Při změně souřadnice ϑ o $d\vartheta$ se vektor \vec{r} pootočí tak, že jeho konec opíše na „poledníku“ koule o poloměru r oblouček o délce $ds_\vartheta = r d\vartheta$. Konec vektoru \vec{r} se přitom pohybuje po poledníku „jižním“ směrem (červený oblouček na obrázku 9.1A).

Konečně při změně souřadnice φ o $d\varphi$ se vektor \vec{r} pootočí tak, že jeho konec opíše na „rovnoběžce“ koule o poloměru r oblouček délky ds_φ směrem na východ. Protože poloměr „rovnoběžky“ při „zeměpisné šířce“ udané úhlem ϑ je rovný $r \sin \vartheta$, je délka obloučku $ds_\varphi = r \sin \vartheta d\varphi$ (modrý oblouček na obrázku 9.1A).

Když to shrneme, vztah mezi změnou i -té sférické souřadnice a výslednou vzdáleností posunutí s_i můžeme popsat škálovacím faktorem h_i

$$ds_r = \frac{\partial s_r}{\partial r} dr = h_r \cdot dr = 1 \cdot dr, \quad ds_\vartheta = \frac{\partial s_\vartheta}{\partial \vartheta} d\vartheta = h_\vartheta \cdot d\vartheta = r \cdot d\vartheta, \quad ds_\varphi = \frac{\partial s_\varphi}{\partial \varphi} d\varphi = h_\varphi \cdot d\varphi = r \sin \vartheta \cdot d\varphi. \quad (9.5)$$

Směr, kterým se při změně i -té sférické souřadnice posuneme, můžeme popsat jednotkovým vektorem \vec{u}_i . Přitom \vec{u}_r bude z místa určeného vektorem \vec{r} mířit ve směru \vec{r} (pryč od středu, k vyšší „nadmořské výšce“, ve směru zelené šipky na obrázku 9.1B), \vec{u}_ϑ bude mířit „k jihu“, ve směru červené šipky na obrázku 9.1B, a \vec{u}_φ „k východu“, ve směru modré šipky na obrázku 9.1B. Protože směry „na jih“, „na

východ“ a „vzhůru“ jsou navzájem kolmé, vidíme, že i sférické souřadnice jsou pravouhlé (*ortogonální*), stejně jako souřadnice kartézské. Proto také pro nekonečně malé změny platí Pythagorova věta.

$$ds^2 = ds_r^2 + ds_\vartheta^2 + ds_\varphi^2 = h_r^2 \cdot dr^2 + h_\vartheta^2 \cdot d\vartheta^2 + h_\varphi^2 \cdot d\varphi^2 = dr^2 + r^2 \cdot d\vartheta^2 + r^2 \sin^2 \vartheta \cdot d\varphi^2 \quad (9.6)$$

Směry jednotkových vektorů \vec{u}_r , \vec{u}_ϑ a \vec{u}_φ jsme si popsali slovně, jak je ale vyjádřit matematicky? V případě \vec{u}_r je to jednoduché, protože \vec{u}_r míří podél \vec{r} , takže $\vec{u}_r = \vec{r}/|\vec{r}|$. Pro ostatní jednotkové vektory se ale nevyhneme složitějším výpočtům. Nejprůchořejší je asi uvědomit si, že velikost změny vektoru \vec{r} udávají h_i a směr jednotkové vektory. Proto můžeme změny vektoru \vec{r} (tedy změny kartézských souřadnic) způsobené změnami jednotlivých sférických souřadnic popsat jako

$$\frac{\partial \vec{r}}{\partial r} = h_r \vec{u}_r, \quad \frac{\partial \vec{r}}{\partial \vartheta} = h_\vartheta \vec{u}_\vartheta, \quad \frac{\partial \vec{r}}{\partial \varphi} = h_\varphi \vec{u}_\varphi \quad (9.7)$$

Z toho vyplývá

$$\frac{\partial \vec{r}}{\partial r} \cdot \frac{\partial \vec{r}}{\partial r} = h_r^2 \vec{u}_r \cdot \vec{u}_r = h_r^2, \quad \frac{\partial \vec{r}}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial \vec{r}}{\partial \vartheta} = h_\vartheta^2 \vec{u}_\vartheta \cdot \vec{u}_\vartheta = h_\vartheta^2, \quad \frac{\partial \vec{r}}{\partial \varphi} \cdot \frac{\partial \vec{r}}{\partial \varphi} = h_\varphi^2 \vec{u}_\varphi \cdot \vec{u}_\varphi = h_\varphi^2 \quad (9.8)$$

a

$$\vec{u}_r = \frac{1}{h_r} \frac{\partial \vec{r}}{\partial r}, \quad \vec{u}_\vartheta = \frac{1}{h_\vartheta} \frac{\partial \vec{r}}{\partial \vartheta}, \quad \vec{u}_\varphi = \frac{1}{h_\varphi} \frac{\partial \vec{r}}{\partial \varphi}. \quad (9.9)$$

Zatímco hodnoty h_i bychom si mohli spočítat z rovnic 9.8 (kdybychom k nim už dříve nedošli prostými geometrickými úvahami), rovnice 9.9 nám poslouží k zápisu vektorů \vec{u}_r , \vec{u}_ϑ a \vec{u}_φ v kartézských souřadnicích. Nejdříve si ovšem musíme spočítat, jak se mění kartézské souřadnice se změnou sférických souřadnic. Vyjdeme z definic sférických souřadnic a podrobíme je příslušným parciálním derivacím

$$\begin{array}{l} \vec{r}: \\ x = r \sin \vartheta \cos \varphi \\ y = r \sin \vartheta \sin \varphi \\ z = r \cos \vartheta \end{array} \quad \begin{array}{l} h_r \vec{u}_r = \vec{u}_r : \\ \Rightarrow \frac{\partial x}{\partial r} = \sin \vartheta \cos \varphi \\ \Rightarrow \frac{\partial y}{\partial r} = \sin \vartheta \sin \varphi \\ \Rightarrow \frac{\partial z}{\partial r} = \cos \vartheta \end{array} \quad \begin{array}{l} h_\vartheta \vec{u}_\vartheta = r \vec{u}_\vartheta : \\ \Rightarrow \frac{\partial x}{\partial \vartheta} = r \cos \vartheta \sin \varphi \\ \Rightarrow \frac{\partial y}{\partial \vartheta} = r \cos \vartheta \sin \varphi \\ \Rightarrow \frac{\partial z}{\partial \vartheta} = -r \sin \vartheta \end{array} \quad \begin{array}{l} h_\varphi \vec{u}_\varphi = r \sin \vartheta \vec{u}_\varphi : \\ \Rightarrow \frac{\partial x}{\partial \varphi} = -r \sin \vartheta \sin \varphi \\ \Rightarrow \frac{\partial y}{\partial \varphi} = r \sin \vartheta \cos \varphi \\ \Rightarrow \frac{\partial z}{\partial \varphi} = 0 \end{array} \quad (9.10)$$

Vydělením jednotlivých sloupečků příslušným škálovacím faktorem h_i získáme souřadnice vektorů \vec{u}_i . Konečně máme vše potřebné k vyjádření gradientu ve sférických souřadnicích:

$$\vec{\nabla} \rho = \frac{1}{h_r} \frac{\partial \rho}{\partial r} \vec{u}_r + \frac{1}{h_\vartheta} \frac{\partial \rho}{\partial \vartheta} \vec{u}_\vartheta + \frac{1}{h_\varphi} \frac{\partial \rho}{\partial \varphi} \vec{u}_\varphi = \frac{\partial \rho}{\partial r} \vec{u}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial \rho}{\partial \vartheta} \vec{u}_\vartheta + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial \rho}{\partial \varphi} \vec{u}_\varphi, \quad (9.11)$$

kde

$$\vec{u}_r = [\sin \vartheta \cos \varphi; \sin \vartheta \sin \varphi; \cos \vartheta], \quad \vec{u}_\vartheta = [\cos \vartheta \cos \varphi; \cos \vartheta \sin \varphi; -\sin \vartheta], \quad \vec{u}_\varphi = [-\sin \varphi; \cos \varphi; 0] \quad (9.12)$$

9.2 Divergence ve sférických souřadnicích

V kartézských souřadnicích můžeme divergenci vektoru \vec{J} zapsat

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{J} &= \left[\frac{\partial}{\partial x}; \frac{\partial}{\partial y}; \frac{\partial}{\partial z} \right] \cdot [J_x; J_y; J_z] = \frac{\partial(J_x \vec{u}_x)}{\partial x} \cdot \vec{u}_x + \frac{\partial(J_y \vec{u}_y)}{\partial y} \cdot \vec{u}_y + \frac{\partial(J_z \vec{u}_z)}{\partial z} \cdot \vec{u}_z \\ &= \frac{\partial J_x}{\partial x} \vec{u}_x \cdot \vec{u}_x + J_x \frac{\partial \vec{u}_x}{\partial x} \cdot \vec{u}_x + \frac{\partial J_y}{\partial y} \vec{u}_y \cdot \vec{u}_y + J_y \frac{\partial \vec{u}_y}{\partial y} \cdot \vec{u}_y + \frac{\partial J_z}{\partial z} \vec{u}_z \cdot \vec{u}_z + J_z \frac{\partial \vec{u}_z}{\partial z} \cdot \vec{u}_z.\end{aligned}\quad (9.13)$$

Modře označené druhé mocniny jednotkových vektorů se rovnají jedné. Zároveň v platí, že jednotkové vektory nemění ani velikost ani směr, když se změní kartézské souřadnice. Proto jsou jejich červeně označené derivace nulové. Poslední řádek se tedy zjednoduší

$$\frac{\partial J_x}{\partial x} \vec{u}_x \cdot \vec{u}_x + J_x \frac{\partial \vec{u}_x}{\partial x} \cdot \vec{u}_x + \frac{\partial J_y}{\partial y} \vec{u}_y \cdot \vec{u}_y + J_y \frac{\partial \vec{u}_y}{\partial y} \cdot \vec{u}_y + \frac{\partial J_z}{\partial z} \vec{u}_z \cdot \vec{u}_z + J_z \frac{\partial \vec{u}_z}{\partial z} \cdot \vec{u}_z = \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z}.\quad (9.14)$$

Jak vyjádřit divergenci ve sférických souřadnicích? Zkusme ji zapsat obdobně, jako případě kartézských souřadnic. Přitom ovšem nesmíme zapomenout, že derivujeme podle vzdálenosti $s_r, s_\vartheta, s_\varphi$, o kterou se posuneme, když změníme sférické souřadnice r, ϑ, φ ,

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{J} &= \left[\frac{\partial}{\partial s_r}; \frac{\partial}{\partial s_\vartheta}; \frac{\partial}{\partial s_\varphi} \right] \cdot [J_r; J_\vartheta; J_\varphi] = \frac{\partial(J_r \vec{u}_r)}{\partial s_r} \cdot \vec{u}_r + \frac{\partial(J_\vartheta \vec{u}_\vartheta)}{\partial s_\vartheta} \cdot \vec{u}_\vartheta + \frac{\partial(J_\varphi \vec{u}_\varphi)}{\partial s_\varphi} \cdot \vec{u}_\varphi \\ &= \frac{\partial J_r}{\partial s_r} \vec{u}_r \cdot \vec{u}_r + J_r \frac{\partial \vec{u}_r}{\partial s_r} \cdot \vec{u}_r + \frac{\partial J_\vartheta}{\partial s_\vartheta} \vec{u}_\vartheta \cdot \vec{u}_\vartheta + J_\vartheta \frac{\partial \vec{u}_\vartheta}{\partial s_\vartheta} \cdot \vec{u}_\vartheta + \frac{\partial J_\varphi}{\partial s_\varphi} \vec{u}_\varphi \cdot \vec{u}_\varphi + J_\varphi \frac{\partial \vec{u}_\varphi}{\partial s_\varphi} \cdot \vec{u}_\varphi \\ &= \frac{1}{h_r} \frac{\partial J_r}{\partial r} \vec{u}_r \cdot \vec{u}_r + \frac{J_r}{h_r} \frac{\partial \vec{u}_r}{\partial r} \cdot \vec{u}_r + \frac{1}{h_\vartheta} \frac{\partial J_\vartheta}{\partial \vartheta} \vec{u}_\vartheta \cdot \vec{u}_\vartheta + \frac{J_\vartheta}{h_\vartheta} \frac{\partial \vec{u}_\vartheta}{\partial \vartheta} \cdot \vec{u}_\vartheta + \frac{1}{h_\varphi} \frac{\partial J_\varphi}{\partial \varphi} \vec{u}_\varphi \cdot \vec{u}_\varphi + \frac{J_\varphi}{h_\varphi} \frac{\partial \vec{u}_\varphi}{\partial \varphi} \cdot \vec{u}_\varphi.\end{aligned}\quad (9.15)$$

Ačkoli jsme se snažili zapsat divergenci stejně, jako pro kartézské souřadnice, je mezi kartézskými a sférickými souřadnicemi jeden podstatný rozdíl. Zatímco vektory $\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z$ vektory míří všude stejným směrem, směr vektorů $\vec{u}_r, \vec{u}_\vartheta, \vec{u}_\varphi$ je různý pro různé souřadnice ϑ a φ (pro různou „zeměpisnou délku“ a „zeměpisnou šířku“). Proto se červené parciální derivace $\frac{\partial \vec{u}_\vartheta}{\partial \vartheta}$ a $\frac{\partial \vec{u}_\varphi}{\partial \varphi}$ nerovnají nule, což je vážná překážka. Musíme se proto poohlédnout po chytřejším zápisu divergence.

Začneme tím, že se podíváme na to, jak se mění směr jednotkových vektorů. Zkusíme k tomu dojít z trochu neobvyklého směru, tím, že spočítáme podle rovnice 9.11 gradienty jednotlivých sférických souřadnic. Například

$$\vec{\nabla} r = \frac{1}{h_r} \frac{\partial r}{\partial r} \vec{u}_r + \frac{1}{h_\vartheta} \frac{\partial r}{\partial \vartheta} \vec{u}_\vartheta + \frac{1}{h_\varphi} \frac{\partial r}{\partial \varphi} \vec{u}_\varphi.\quad (9.16)$$

My sice víme, čemu se h_r, h_ϑ a h_φ rovnají, zatím je ale budeme zapisovat obecně, aby lépe vynikl postup našich úvah. Místo dosazení za h_r, h_ϑ a h_φ si uvědomíme, že vzhledem k ortogonalitě (kolmosti) jednotkových vektorů

$$\frac{\partial r}{\partial r} = 1, \quad \frac{\partial r}{\partial \vartheta} = 0, \quad \frac{\partial r}{\partial \varphi} = 0,\quad (9.17)$$

takže

$$\vec{\nabla} r = \frac{1}{h_r} \vec{u}_r \quad \Rightarrow \quad \vec{u}_r = h_r \vec{\nabla} r.\quad (9.18)$$

Podobně dojdeme k

$$\vec{u}_\vartheta = h_\vartheta \vec{\nabla} \vartheta, \quad \vec{u}_\varphi = h_\varphi \vec{\nabla} \varphi. \quad (9.19)$$

Vzájemnou kolmost jednotkových vektorů popisuje také vektorový součin

$$\vec{u}_r \times \vec{u}_\vartheta = \vec{u}_\varphi, \quad \vec{u}_\vartheta \times \vec{u}_\varphi = \vec{u}_r, \quad \vec{u}_\varphi \times \vec{u}_r = \vec{u}_\vartheta. \quad (9.20)$$

Když si jednotkové vektory v součinu vyjádříme pomocí gradientů souřadnic,

$$\frac{\vec{u}_\varphi}{h_r h_\vartheta} = \vec{\nabla} r \times \vec{\nabla} \vartheta, \quad \frac{\vec{u}_\vartheta}{h_\varphi h_r} = \vec{\nabla} \varphi \times \vec{\nabla} r, \quad \frac{\vec{u}_r}{h_\vartheta h_\varphi} = \vec{\nabla} \vartheta \times \vec{\nabla} \varphi. \quad (9.21)$$

Došli jsme k tomu, že vektorový součin gradientů dvou souřadnic se rovná jednotkovému vektoru třetí souřadnice, podělenému součinem škálovacích faktorů prvních dvou souřadnic. Zkusme si spočítat divergence těchto jednotkových vektorů podělených součinem škálovacích faktorů. Abychom pochopili, co je právě na těchto divergencích zajímavého, musíme si je trochu upravit. Nejprůchoďnější, i když těžkopádnou, cestou je rozepsat si divergence pomocí parciálních derivací, zatím v kartézských souřadnicích. Pokud si označíme $\vec{\nabla} r = \vec{a}$ a $\vec{\nabla} \vartheta = \vec{b}$, můžeme psát

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) &= \frac{\partial}{\partial x} (a_y b_z - a_z b_y) + \frac{\partial}{\partial y} (a_z b_x - a_x b_z) + \frac{\partial}{\partial z} (a_x b_y - a_y b_x) \\ &= a_y \frac{\partial b_z}{\partial x} + b_z \frac{\partial a_y}{\partial x} - a_z \frac{\partial b_y}{\partial x} - b_y \frac{\partial a_z}{\partial x} + a_z \frac{\partial b_x}{\partial y} + b_x \frac{\partial a_z}{\partial y} - a_x \frac{\partial b_z}{\partial y} - b_z \frac{\partial a_x}{\partial y} + a_x \frac{\partial b_y}{\partial z} + b_y \frac{\partial a_x}{\partial z} - a_y \frac{\partial b_x}{\partial z} - b_x \frac{\partial a_y}{\partial z} \\ &= b_x \left(\frac{\partial a_z}{\partial y} - \frac{\partial a_y}{\partial z} \right) + b_y \left(\frac{\partial a_x}{\partial z} - \frac{\partial a_z}{\partial x} \right) + b_z \left(\frac{\partial a_y}{\partial x} - \frac{\partial a_x}{\partial y} \right) \\ &\quad - a_x \left(\frac{\partial b_z}{\partial y} - \frac{\partial b_y}{\partial z} \right) - a_y \left(\frac{\partial b_x}{\partial z} - \frac{\partial b_z}{\partial x} \right) - a_z \left(\frac{\partial b_y}{\partial x} - \frac{\partial b_x}{\partial y} \right) \\ &= \vec{b} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{a}) - \vec{a} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{b}) = \vec{\nabla} \vartheta \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} r) - \vec{\nabla} r \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \vartheta) = \vec{\nabla} \vartheta \cdot 0 - \vec{\nabla} r \cdot 0, \end{aligned} \quad (9.22)$$

kde jsme v posledním kroku využili závěr odvozený ze Stokesovy věty, že rotace gradientu jakéhokoli skalárního pole je nulová (rovnice 8.113). Takto dospíváme k užitečnému zjištění, že

$$\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{u}_\varphi}{h_r h_\vartheta} = 0 \quad (9.23)$$

a stejným způsobem můžeme odvodit

$$\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{u}_\vartheta}{h_\varphi h_r} = 0, \quad \vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{u}_r}{h_\vartheta h_\varphi} = 0. \quad (9.24)$$

Když si uvědomíme, že pro každý vektor \vec{a}

$$a_x = \vec{a} \cdot \vec{u}_x; \quad a_y = \vec{a} \cdot \vec{u}_y; \quad a_z = \vec{a} \cdot \vec{u}_z \quad (9.25)$$

a podobně

$$a_r = \vec{a} \cdot \vec{u}_r; \quad a_\vartheta = \vec{a} \cdot \vec{u}_\vartheta; \quad a_\varphi = \vec{a} \cdot \vec{u}_\varphi, \quad (9.26)$$

můžeme si divergenci zapsat

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{a} = \frac{\partial (a_r \vec{u}_r)}{\partial s_r} \cdot \vec{u}_r + \frac{\partial (a_\vartheta \vec{u}_\vartheta)}{\partial s_\vartheta} \cdot \vec{u}_\vartheta + \frac{\partial (a_\varphi \vec{u}_\varphi)}{\partial s_\varphi} \cdot \vec{u}_\varphi = \frac{\partial ((\vec{a} \cdot \vec{u}_r) \vec{u}_r)}{\partial s_r} \cdot \vec{u}_r + \frac{\partial ((\vec{a} \cdot \vec{u}_\vartheta) \vec{u}_\vartheta)}{\partial s_\vartheta} \cdot \vec{u}_\vartheta + \frac{\partial ((\vec{a} \cdot \vec{u}_\varphi) \vec{u}_\varphi)}{\partial s_\varphi} \cdot \vec{u}_\varphi. \quad (9.27)$$

Pro jednotkové vektory vydělené škálovacími faktory proto platí

$$\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{u}_r}{h_\vartheta h_\varphi} = \frac{\partial \frac{\vec{u}_r \cdot \vec{u}_r}{h_\vartheta h_\varphi}}{\partial s_r} \cdot \vec{u}_r + \frac{\partial \frac{\vec{u}_r \cdot \vec{u}_\vartheta}{h_\vartheta h_\varphi}}{\partial s_\vartheta} \cdot \vec{u}_\vartheta + \frac{\partial \frac{\vec{u}_r \cdot \vec{u}_\varphi}{h_\vartheta h_\varphi}}{\partial s_\varphi} \cdot \vec{u}_\varphi = \frac{\partial \frac{\vec{u}_r}{h_\vartheta h_\varphi}}{\partial s_r} \cdot \vec{u}_r = 0, \quad (9.28)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{u}_\vartheta}{h_r h_\varphi} = \frac{\partial \frac{\vec{u}_\vartheta \cdot \vec{u}_r}{h_r h_\varphi}}{\partial s_r} \cdot \vec{u}_r + \frac{\partial \frac{\vec{u}_\vartheta \cdot \vec{u}_\vartheta}{h_r h_\varphi}}{\partial s_\vartheta} \cdot \vec{u}_\vartheta + \frac{\partial \frac{\vec{u}_\vartheta \cdot \vec{u}_\varphi}{h_r h_\varphi}}{\partial s_\varphi} \cdot \vec{u}_\varphi = \frac{\partial \frac{\vec{u}_\vartheta}{h_r h_\varphi}}{\partial s_\vartheta} \cdot \vec{u}_\vartheta = 0, \quad (9.29)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \frac{\vec{u}_\varphi}{h_r h_\vartheta} = \frac{\partial \frac{\vec{u}_\varphi \cdot \vec{u}_r}{h_r h_\vartheta}}{\partial s_r} \cdot \vec{u}_r + \frac{\partial \frac{\vec{u}_\varphi \cdot \vec{u}_\vartheta}{h_r h_\vartheta}}{\partial s_\vartheta} \cdot \vec{u}_\vartheta + \frac{\partial \frac{\vec{u}_\varphi \cdot \vec{u}_\varphi}{h_r h_\vartheta}}{\partial s_\varphi} \cdot \vec{u}_\varphi = \frac{\partial \frac{\vec{u}_\varphi}{h_r h_\vartheta}}{\partial s_\varphi} \cdot \vec{u}_\varphi = 0, \quad (9.30)$$

kde jsme využili toho, že díky kolmosti jednotkových vektorů se modré skalární součiny rovnají jedné a červené nule.

Vidíme, že by se nám hodilo mít v rovnici 9.15 jednotkové vektory podělené škálovacími faktory zbylých dvou souřadnic. Toho docílíme snadno tím, že jednotkové vektory škálovacími faktory vydělíme a složky vektoru \vec{J} jimi vynásobíme

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{J} &= \frac{\partial \left(h_\vartheta h_\varphi J_r \frac{\vec{u}_r}{h_\vartheta h_\varphi} \right)}{\partial x} \cdot \vec{u}_r + \frac{\partial \left(h_r h_\varphi J_\vartheta \frac{\vec{u}_\vartheta}{h_r h_\varphi} \right)}{\partial y} \cdot \vec{u}_\vartheta + \frac{\partial \left(h_r h_\vartheta J_\varphi \frac{\vec{u}_\varphi}{h_r h_\vartheta} \right)}{\partial z} \cdot \vec{u}_\varphi \\ &= \frac{\partial (h_\vartheta h_\varphi J_r)}{\partial s_r} \frac{\vec{u}_r \cdot \vec{u}_r}{h_\vartheta h_\varphi} + h_\vartheta h_\varphi J_r \frac{\partial \frac{\vec{u}_r}{h_\vartheta h_\varphi}}{\partial s_r} \cdot \vec{u}_r \\ &\quad + \frac{\partial (h_r h_\varphi J_\vartheta)}{\partial s_\vartheta} \frac{\vec{u}_\vartheta \cdot \vec{u}_\vartheta}{h_r h_\varphi} + h_r h_\varphi J_\vartheta \frac{\partial \frac{\vec{u}_\vartheta}{h_r h_\varphi}}{\partial s_\vartheta} \cdot \vec{u}_\vartheta \\ &\quad + \frac{\partial (h_r h_\vartheta J_\varphi)}{\partial s_\varphi} \frac{\vec{u}_\varphi \cdot \vec{u}_\varphi}{h_r h_\vartheta} + h_r h_\vartheta J_\varphi \frac{\partial \frac{\vec{u}_\varphi}{h_r h_\vartheta}}{\partial s_\varphi} \cdot \vec{u}_\varphi. \\ &= \frac{1}{h_r h_\vartheta h_\varphi} \left(\frac{\partial (h_\vartheta h_\varphi J_r)}{\partial r} + \frac{\partial (h_r h_\varphi J_\vartheta)}{\partial \vartheta} + \frac{\partial (h_r h_\vartheta J_\varphi)}{\partial \varphi} \right), \end{aligned} \quad (9.31)$$

kde se modré skalární součiny rovnají jedné a červené parciální derivace nule, jak potřebujeme. Po dosazení konkrétních hodnot škálovacích faktorů

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \left(\frac{\partial (r^2 \sin \vartheta J_r)}{\partial r} + \frac{\partial (r \sin \vartheta J_\vartheta)}{\partial \vartheta} + \frac{\partial (r J_\varphi)}{\partial \varphi} \right). \quad (9.32)$$

9.3 Laplaceův operátor ve sférických souřadnicích

V druhém Fickově zákonu se setkáváme s divergencí difuzního toku $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}$, která nás ve spojení s prvním Fickovým zákonem $\vec{J} = -D^{\text{tr}} \vec{\nabla} \rho$ dovede k vyjádření $\nabla^2 \rho$. Do rovnice 9.32 dosadíme za J_i jednotlivé složky $\vec{\nabla} \rho$ z rovnice 9.11. S obecným vyjádřením škálovacích faktorů získáme

$$\frac{\vec{\nabla} \cdot \vec{J}}{D^{\text{tr}}} = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \rho = \nabla^2 \rho = \frac{1}{h_r h_\vartheta h_\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{h_\vartheta h_\varphi}{h_r} \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{h_r h_\varphi}{h_\vartheta} \frac{\partial \rho}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{h_r h_\vartheta}{h_\varphi} \frac{\partial \rho}{\partial \varphi} \right) \right). \quad (9.33)$$

Po dosazení konkrétních hodnot škálovacích faktorů

$$\frac{\vec{\nabla} \cdot \vec{J}}{D^{\text{tr}}} = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \rho = \nabla^2 \rho = \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \sin \vartheta \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \rho}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial \rho}{\partial \varphi} \right) \right). \quad (9.34)$$

9.4 Sféricky symetrická translační difuze

Vyjádření Laplaceova operátoru ve sférických souřadnicích nám umožňuje přepsat druhý Fickův zákon do sférických souřadnic. To je zvláště výhodné v případě *radiální difuze*, kdy je pohyb zkoumané molekuly (nebo souboru molekul) sféricky symetrický. Hustota pravděpodobnosti nalezání molekuly (nebo lokální koncentrace) tak závisí pouze na vzdálenosti r od středu, nikoli na úhlech ϑ a φ . To zjednoduší rovnici 9.34 na

$$\frac{\vec{\nabla} \cdot \vec{J}}{D^{\text{tr}}} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\rho}{dr} \right) \quad (9.35)$$

a druhý Fickův zákon tak nabude tvaru

$$\frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} = \frac{D^{\text{tr}}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \rho(r, t)}{\partial r} \right) = \frac{D^{\text{tr}}}{r^2} \left(2r \frac{\partial \rho(r, t)}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 \rho(r, t)}{\partial r^2} \right) = \frac{D^{\text{tr}}}{r} \left(2 \frac{\partial \rho(r, t)}{\partial r} + r \frac{\partial^2 \rho(r, t)}{\partial r^2} \right), \quad (9.36)$$

kde jsme použili pravidlo o derivování součinu. Toto pravidlo nám také pomůže rovnici dále zjednodušit. Uvědomíme si, že

$$\frac{\partial(r\rho(r, t))}{\partial t} = \rho(r, t) + r \frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} \quad (9.37)$$

a tedy

$$\frac{\partial^2(r\rho(r, t))}{\partial r^2} = \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial(r\rho(r, t))}{\partial t} = \frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} + \frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} + r \frac{\partial^2 \rho(r, t)}{\partial r^2}, \quad (9.38)$$

což je výraz v závorce na pravé straně rovnice 9.36. Rovnici 9.36 tedy můžeme přepsat do tvaru

$$r \frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} = \frac{\partial(r\rho(r, t))}{\partial t} = D^{\text{tr}} \frac{\partial^2(r\rho(r, t))}{\partial r^2}, \quad (9.39)$$

který je pro $f = r\rho$ identický s rovnicí 8.75. Pro okamžitý zdroj molekul v počátku souřadné soustavy bychom tedy mohli přímo použít řešení z části 8.10, které by se lišilo pouze výpočtem hodnoty $f'(0)$. Zde si ale ukážeme jiný postup, který nás dovede k obecnějším výsledkům.

9.5 Separace časové a prostorové proměnné

Zkusíme, jestli je možné najít řešení ve tvaru $r\rho(r, t) = f(r) \cdot g(t)$, tedy jako součin dvou funkcí, z nichž první závisí jen na poloze molekuly a druhá jen na čase. Pokud ano,

$$\frac{\partial(f(r)g(t))}{\partial t} = f(r) \frac{dg(t)}{dt} = D^{\text{tr}} \frac{\partial^2(f(r)g(t))}{dr^2} = D^{\text{tr}} g(t) \frac{d^2 f(r)}{dr^2}. \quad (9.40)$$

Když vydělíme obě strany rovnice součinem $f(r)g(t)$ (a navíc D^{tr} , abychom si co nejvíc zjednodušili složitější pravou stranu), bude levá strana rovnice záviset jenom na čase a pravá jenom na poloze

$$\frac{1}{D^{\text{tr}} g(t)} \frac{dg(t)}{dt} = \frac{1}{f(r)} \frac{d^2 f(r)}{dr^2}. \quad (9.41)$$

Čas a poloha v prostoru jsou obecně nezávislé údaje. Pokud má tedy naše rovnice platit obecně, nemůže se levá strana měnit v čase a pravá s polohou. Obě strany rovnice se tedy musí rovnat nějaké konstantě, stejně pro obě strany.

$$\frac{1}{D^{\text{tr}}g(t)} \frac{dg(t)}{dt} = \text{konstanta}, \quad \frac{1}{f(r)} \frac{d^2f(r)}{dr^2} = \text{konstanta}. \quad (9.42)$$

Zápis konstanty zvolíme tak, aby byl co nejpraktičtější pro pravou stranu. Po vynásobení $f(r)$

$$\frac{d^2f(r)}{dr^2} = f(r) \cdot \text{konstanta} \quad (9.43)$$

vidíme, že druhá derivace funkce $f(r)$ se až na vynásobení konstantou rovná funkci samotné. Jaká funkce má takové vlastnosti? Vzpomeňme na derivace goniometrických funkcí. Derivace funkce sinus je (rovnice 7.80)

$$\frac{d \sin(r)}{dr} = \cos(r), \quad (9.44)$$

nebo obecněji

$$\frac{d \sin(\lambda r)}{dr} = \frac{d(\lambda r)}{dr} \frac{d \sin(\lambda r)}{d(\lambda r)} = \lambda \cos(\lambda r). \quad (9.45)$$

Derivace funkce kosinus je (rovnice 7.79)

$$\frac{d \cos(r)}{dr} = -\sin(r), \quad (9.46)$$

nebo obecněji

$$\frac{d \cos(\lambda r)}{dr} = \frac{d(\lambda r)}{dr} \frac{d \cos(\lambda r)}{d(\lambda r)} = -\lambda \sin(\lambda r). \quad (9.47)$$

Z toho vyplývá

$$\frac{d^2 \sin(\lambda r)}{dr^2} = \frac{d}{dr} \frac{d \sin(\lambda r)}{dr} = \lambda \frac{d \cos(\lambda r)}{dr} = \lambda \frac{d(\lambda r)}{dr} \frac{d \cos(\lambda r)}{d(\lambda r)} = -\lambda^2 \sin(\lambda r) \quad (9.48)$$

a

$$\frac{d^2 \cos(\lambda r)}{dr^2} = \frac{d}{dr} \frac{d \cos(\lambda r)}{dr} = -\lambda \frac{d \sin(\lambda r)}{dr} = -\lambda \frac{d(\lambda r)}{dr} \frac{d \sin(\lambda r)}{d(\lambda r)} = -\lambda^2 \cos(\lambda r). \quad (9.49)$$

Jak vidíme, konstantu bude nejlépe zapsat jako $-\lambda^2$:

$$\frac{d^2f(r)}{dr^2} = -\lambda^2 f(r) \quad (9.50)$$

a že řešením této rovnice je buď funkce $\sin(\lambda r)$, nebo $\cos(\lambda r)$, nebo jakákoli lineární kombinace funkcí $\sin(\lambda r)$ a $\cos(\lambda r)$ se všemi možnými hodnotami λ . Obecně si takovou lineární kombinaci můžeme zapsat

$$f(r) = \sum_{i=1}^{\infty} (A_i \sin(\lambda_i r) + B_i \cos(\lambda_i r)), \quad (9.51)$$

kde hodnoty A_i , B_i a λ_i musí být určeny z okrajových podmínek. Po vyřešení rovnice pro $f(r)$ se vraťme k rovnici pro $g(t)$, která s našim zápisem konstanty bude mít tvar

$$\frac{1}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} = -\lambda^2 D^{\text{tr}}. \quad (9.52)$$

Srovnání s předpisem pro derivaci logaritmické funkce (rovnice 4.46) nás ihned dovede k řešení

$$\int_{g(0)}^{g(t)} \frac{dg(t')}{g(t')} = \int_{g(0)}^{g(t)} d \ln(g(t')) = -\lambda^2 D^{\text{tr}} \int_0^t dt', \quad (9.53)$$

$$\ln(g(t)) - \ln(g(0)) = -\lambda^2 D^{\text{tr}} t \quad \Rightarrow \quad g(t) = g(0) e^{-\lambda^2 D^{\text{tr}} t}. \quad (9.54)$$

Když dosadíme $t = 0$ (což je okrajová podmínka), vyjde nám $g(0) = 1$. Protože jsme vycházeli z předpokladu $r\rho(r, t) = f(r) \cdot g(t)$, má výsledné řešení difuzní rovnice obecný tvar

$$f(r) = \sum_{i=1}^{\infty} (A_i \sin(\lambda_i r) + B_i \cos(\lambda_i r)) e^{-\lambda_i^2 D^{\text{tr}} t}, \quad (9.55)$$

kde, jak bylo řečeno, hodnoty A_i , B_i a λ_i udávají okrajové podmínky.

9.6 Rotační difuze

Difuze nezpůsobuje jen náhodný pohyb molekul z místa na místo, ale také jejich otáčení v prostoru. To si můžeme znázornit pomocí vektoru \vec{r} , který popisuje natočení molekuly, například směr určité chemické vazby. Směr tohoto vektoru se v důsledku rotační difuze stále náhodně mění. Jeho délka ale zůstává pořád stejná, protože nás teď nezajímá poloha těžiště molekuly, ale jen její natočení. Pokud použijeme začátek vektoru jako počátek souřadné soustavy, jeho konec bude náhodně bloudit po povrchu koule, jejíž poloměr je délkou vektoru r . Podoba s opilým námořníkem je dokonalá. Námořník putuje po povrchu zeměkoule, konec vektoru po povrchu koule o poloměru r . Protože na velikosti koule nezáleží, můžeme ji klidně považovat za rovnou jedné. Při popisu translační difuze jsme sledovali hustotu pravděpodobnosti nalezení molekuly v místě o souřadnicích x, y, z , které můžeme určit pomocí polohového vektoru \vec{r} . Popis rotační difuze bude velmi podobný, pouze délka vektoru bude zafixována na hodnotě jedna. Pro zafixování délky vektoru \vec{r} bude výhodné pracovat ve sférických souřadnicích r, ϑ, φ , protože délka vektoru je jednou z těchto souřadnic. Nastavením r na konstantní hodnotu $r = 1$ tak snížíme počet potřebných proměnných na dvě. Druhý Fickův zákon se nám tak zjednoduší z tvaru

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{D^{\text{rot}}}{r^2 \sin \vartheta} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \sin \vartheta \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \rho}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial \rho}{\partial \varphi} \right) \right) \quad (9.56)$$

na

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{D^{\text{rot}}}{\sin \vartheta} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \rho}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial \rho}{\partial \varphi} \right) \right), \quad (9.57)$$

kde D^{rot} je jiná konstanta, než D^{tr} . Pro jednoduchost předpokládáme, že pravděpodobnost otočení molekuly je podle všech os stejná, a můžeme je tedy popsat jedním difuzním koeficientem D^{tr} . To platí přesně jen pro sféricky symetrické molekuly. Obecná analýza je možná i pro nesymetrické molekuly, je ale mnohem složitější.

S použitím substituce $u = \cos \vartheta$, a tedy $\partial u = -\sin \vartheta \partial \vartheta$,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D^{\text{rot}} \left((1 - u^2) \frac{\partial^2 \rho}{\partial u^2} - 2u \frac{\partial \rho}{\partial u} + \frac{1}{1 - u^2} \frac{\partial^2 \rho}{\partial \varphi^2} \right). \quad (9.58)$$

Opět zkusíme oddělit časové a prostorové souřadnice, tedy vyjádřit si $\rho(\vartheta, \varphi, t)$ jako $Y(\vartheta, \varphi) \cdot g(t)$

$$Y \frac{dg}{dt} = g D^{\text{rot}} \left((1 - u^2) \frac{\partial^2 Y}{\partial u^2} - 2u \frac{\partial Y}{\partial u} + \frac{1}{1 - u^2} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right). \quad (9.59)$$

Když vydělíme obě strany $D^{\text{rot}}\rho = D^{\text{rot}}Yg$,

$$\frac{1}{D^{\text{rot}}} \frac{1}{g} \frac{dg}{dt} = \frac{1}{Y} \left((1-u^2) \frac{\partial^2 Y}{\partial u^2} - 2u \frac{\partial Y}{\partial u} + \frac{1}{1-u^2} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right). \quad (9.60)$$

Pokud je možné oddělit časové a prostorové proměnné, tedy pokud rovnice 9.60 platí pro jakékoli t a jakékoli ϑ, φ , obě strany rovnice se musí rovnat nějaké konstantě, kterou si prozatím označíme $-\lambda^2$ jako v části 9.4

$$\frac{1}{D^{\text{rot}}} \frac{1}{g} \frac{dg}{dt} = -\lambda^2 \quad (9.61)$$

$$\frac{1}{Y} \left((1-u^2) \frac{\partial^2 f}{\partial u^2} - 2u \frac{\partial Y}{\partial u} + \frac{1}{1-u^2} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right) = -\lambda^2. \quad (9.62)$$

Řešením první rovnice je

$$g(t) = g(0)e^{-\lambda^2 D^{\text{rot}} t}, \quad (9.63)$$

kde λ^2 získáme řešením druhé rovnice. K tomu budeme potřebovat ještě oddělit ϑ od φ .

9.7 Separace úhlových proměnných

Postup bude obdobný, jako při separování časové proměnné. Funkci Y si zapíšeme jako $Y(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta) \cdot \Phi(\varphi)$

$$\frac{1}{\Theta\Phi} \left(\Phi(1-u^2) \frac{d^2\Theta}{du^2} - 2\Phi u \frac{d\Theta}{du} + \frac{\Theta}{1-u^2} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} \right) = \frac{1}{\Theta} \left((1-u^2) \frac{d^2\Theta}{du^2} - 2u \frac{d\Theta}{du} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{1}{1-u^2} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -\lambda^2 \quad (9.64)$$

Po vynásobení obou stran $1-u^2$ a převedení $-\lambda^2$ na levou stranu

$$\frac{(1-u^2)}{\Theta} \left((1-u^2) \frac{d^2\Theta}{du^2} - 2u \frac{d\Theta}{du} + \lambda^2 \Theta \right) = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}. \quad (9.65)$$

Opět si uvědomíme, že má-li platit rovnice pro všechny inklinace ϑ a nezávisle na nich pro všechny azimuty φ , musí se levá i pravá strana rovnat stejné konstantě, kterou tentokrát označíme třeba μ^2

$$\frac{(1-u^2)}{\Theta} \left((1-u^2) \frac{d^2\Theta}{du^2} - 2u \frac{d\Theta}{du} + \lambda^2 \Theta \right) = \mu^2, \quad -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = \mu^2. \quad (9.66)$$

Vztah pro Φ

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = -\mu^2\Phi \quad (9.67)$$

má stejný tvar, jako rovnice 9.50, a proto musí mít i stejné řešení: je buď funkcí $\sin(\mu\varphi)$, nebo $\cos(\lambda\varphi)$, nebo lineární kombinaci funkcí $\sin(\mu\varphi)$ a $\cos(\mu\varphi)$ se všemi možnými hodnotami μ . Ze vztahu 7.89 ale vyplývá, že $\sin(\mu\varphi)$ a $\cos(\mu\varphi)$ můžeme zapsat jako lineární kombinace $e^{i\mu\varphi}$ a $e^{-i\mu\varphi}$. Proto můžeme také říci, že řešením jsou i lineární kombinace

$$\Phi_\mu(\varphi) = A_\mu e^{i\mu\varphi} \quad (9.68)$$

pro různá (kladná i záporná) μ , kde A_μ určíme z okrajových podmínek.

9.8 Frobeniova metoda

Zlatým hřebem je řešení rovnice pro Θ , kterou si můžeme přepsat

$$(1 - u^2) \frac{d^2 \Theta}{du^2} - 2u \frac{d\Theta}{du} + \left(\lambda^2 - \frac{\mu^2}{1 - u^2} \right) \Theta = 0. \quad (9.69)$$

Tuto rovnici budeme řešit postupem, kterému se říká *Frobeniova metoda*. Začneme matematicky riskantním krokem, vydělením obou stran výrazem $1 - u^2$.

$$\frac{d^2 \Theta}{du^2} - \frac{2u}{1 - u^2} \frac{d\Theta}{du} + \frac{\lambda^2}{1 - u^2} \Theta - \frac{\mu^2}{(1 - u^2)^2} \Theta \quad (9.70)$$

Pokud $u^2 \neq 1$, žádné nebezpečí nehrozí. Co když se ale molekula natočí tak, že (jednotkový) vektor \vec{r} míří „k severnímu, nebo jižnímu pólu“? Pak je $\vartheta = 0$ nebo $\vartheta = \pi$, $\cos^2 \vartheta = u^2 = 1$, $1 - u^2$ se blíží nule a dělení takovým výrazem způsobí, že levá strana poroste do nekonečna, pokud jí v tom nezabrání takový tvar funkce Θ , který nepřístojný výraz $1 - u^2$ zkrátí. Musíme tedy nejdříve pečlivě vyšetřit, jaké tvary funkce Θ zaručí, že rovnice 9.69 bude mít řešení i pro $u^2 = 1$. Vlastně to znamená, že budeme hledat tvar funkce Θ pro okrajovou podmínku $u^2 = 1$.

Problémy s nulovým $1 - u^2$ se odstraní, pokud bude funkce Θ obsahovat násobení dostatečně vysokou mocninou výrazu $1 - u^2$, aby tento výraz „přežil“ i derivování. Takový tvar si můžeme obecně zapsat

$$\Theta(u) = (1 - u^2)^\alpha X(u), \quad (9.71)$$

kde $X(u)$ je nějaká funkce proměnné u , jejíž tvar budeme hledat později. Pro dosazení do rovnice 9.70 budeme potřebovat první a druhou derivaci $(1 - u^2)^\alpha X(u)$, při jejichž výpočtu budeme hojně používat pravidlo o derivování součinu:

$$\frac{d\Theta}{du} = (1 - u^2)^\alpha \frac{dX}{du} + \frac{d(1 - u^2)}{du} \frac{d(1 - u^2)^\alpha}{d(1 - u^2)} X = (1 - u^2)^\alpha \frac{dX}{du} - 2\alpha u (1 - u^2)^{\alpha-1} X, \quad (9.72)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \Theta}{du^2} &= \frac{d}{du} \frac{d\Theta}{du} = (1 - u^2)^\alpha \frac{d^2 X}{du^2} - 4\alpha u (1 - u^2)^{\alpha-1} \frac{dX}{du} - 2\alpha (1 - u^2)^{\alpha-1} X - 2\alpha u \frac{d(1 - u^2)}{du} \frac{d(1 - u^2)^{\alpha-1}}{d(1 - u^2)} X \\ &= (1 - u^2)^\alpha \frac{d^2 X}{du^2} - 4\alpha u (1 - u^2)^{\alpha-1} \frac{dX}{du} - 2\alpha (1 - u^2)^{\alpha-1} X - 2\alpha (1 - u^2)^{\alpha-1} X + 4\alpha(\alpha - 1)u^2 (1 - u^2)^{\alpha-2} X. \end{aligned} \quad (9.73)$$

Dosazením za funkci Θ a její derivace do rovnice 9.70 vznikne

$$\begin{aligned} (1 - u^2)^\alpha \frac{d^2 X}{du^2} - 4\alpha u (1 - u^2)^{\alpha-1} \frac{dX}{du} - 2\alpha (1 - u^2)^{\alpha-1} X - 2\alpha (1 - u^2)^{\alpha-1} X + 4\alpha(\alpha - 1)u^2 (1 - u^2)^{\alpha-2} X \\ - 2u (1 - u^2)^{\alpha-1} \frac{dX}{du} - 4\alpha u^2 (1 - u^2)^{\alpha-2} X + \lambda^2 (1 - u^2)^{\alpha-1} X - \mu^2 (1 - u^2)^{\alpha-2} X = 0, \end{aligned} \quad (9.74)$$

Když obě strany vynásobíme $(1 - u^2)^{\alpha-2}$

$$\begin{aligned} (1 - u^2)^2 \frac{d^2 X}{du^2} - 4\alpha u (1 - u^2) \frac{dX}{du} - 2\alpha (1 - u^2) X - 2\alpha (1 - u^2) X + 4\alpha(\alpha - 1)u^2 X \\ - 2u (1 - u^2) \frac{dX}{du} - 4\alpha u^2 X + \lambda^2 (1 - u^2) X - \mu^2 X = 0, \end{aligned} \quad (9.75)$$

zůstanou v rovnici už jen kladné mocniny $(1 - u^2)$. Proto můžeme bez obav dosadit $u = \pm 1$. Přitom vypadne množství členů s $(1 - u^2) = 0$, což rovnici značně zjednoduší

$$(4\alpha(\alpha - 1) - 4\alpha - \mu^2)X = (4\alpha^2 - \mu^2)X = 0. \quad (9.76)$$

Pokud má být tato rovnice splněna pro jakékoli X , musí být $\alpha = |\mu|/2$ (pro $\alpha = -|\mu|/2$ by rovnice 9.69 v případě $u^2 = 1$ neměla řešení). Vztah 9.71 tedy můžeme upřesnit na

$$\Theta(u) = (1 - u^2)^{\frac{|\mu|}{2}} X(u). \quad (9.77)$$

Hodnotu $\alpha = |\mu|/2$ můžeme dosadit do rovnice 9.75 a seskupit v ní stejné derivace X

$$\begin{aligned} (1 - u^2)^2 \frac{d^2 X}{du^2} - 2(|\mu| + 1)u(1 - u^2) \frac{dX}{du} + (\lambda^2(1 - u^2) - 2|\mu|(1 - u^2) + |\mu|(|\mu| - 2)u^2 - 2|\mu|u^2 - |\mu^2|) X \\ = (1 - u^2)^2 \frac{d^2 X}{du^2} - 2(|\mu| + 1)u(1 - u^2) \frac{dX}{du} + (\lambda^2 - |\mu|(|\mu| + 1)) (1 - u^2) X \\ = \left((1 - u^2)^2 \frac{d^2 X}{du^2} - 2(|\mu| + 1)u \frac{dX}{du} + (\lambda^2 - |\mu|(|\mu| + 1)) X \right) (1 - u^2) = 0. \end{aligned} \quad (9.78)$$

Pro $u \neq \pm 1$ tato rovnice platí, když se výraz ve velké závorce rovná nule.

9.9 Legendrova diferenciální rovnice

Naším posledním cílem je najít funkce $X(u)$, pro které platí

$$(1 - u^2) \frac{d^2 X}{du^2} - 2(|\mu| + 1)u \frac{dX}{du} + (\lambda^2 - |\mu|(|\mu| + 1)) X = 0, \quad (9.79)$$

což je *Legendrova diferenciální rovnice*.

Základní úvaha je následující. V rovnici 9.79 se kromě $X(u)$ vyskytují mocniny u . My hledáme takovou funkci $X(u)$, aby se levá strana rovnice 9.79 rovnala nule pro jakýkoli úhel ϑ , tedy pro jakékoli $u = \cos \vartheta$ mezi -1 a 1 . Pokud by i funkce $X(u)$ byla polynomem proměnné u , byly by i derivace $X(u)$ polynomy a celá levá strana rovnice 9.79 byla polynom. Aby se levá strana rovnala nule pro všechna u mezi -1 a 1 , musely by se rovnat nule koeficienty u všech mocnin u na levé straně. Takže hledání správné $X(u)$ by znamenalo hledání takových koeficientů polynomu $X(u)$, aby výsledné koeficienty po dosazení do rovnice 9.79 byly nulové u všech mocnin u .

Zkusme si tedy funkci $X(u)$ zapsat jako mocninnou řadu s teoreticky neomezeným počtem členů a koeficientů a_k

$$X = \sum_{k=0}^{\infty} a_k u^k. \quad (9.80)$$

První a druhá derivace $X(u)$ budou

$$\frac{dX}{du} = \sum_{k=0}^{\infty} k a_k u^{k-1}, \quad (9.81)$$

$$\frac{d^2 X}{du^2} = \sum_{k=0}^{\infty} k(k-1) a_k u^{k-2}. \quad (9.82)$$

Po dosazení do rovnice 9.79

$$(1 - u^2) \sum_{k=0}^{\infty} k(k-1)a_k u^{k-2} - 2(|\mu| + 1) \sum_{k=0}^{\infty} k a_k u^k + (\lambda^2 - |\mu|(|\mu| + 1)) \sum_{k=0}^{\infty} a_k u^k = 0 \quad (9.83)$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} k(k-1)a_k u^{k-2} - \sum_{k=0}^{\infty} k(k-1)a_k u^k - 2(|\mu| + 1) \sum_{k=0}^{\infty} k a_k u^k + (\lambda^2 - |\mu|(|\mu| + 1)) \sum_{k=0}^{\infty} a_k u^k = 0. \quad (9.84)$$

V první sumě jsou první dva členy rovné nule (první obsahuje násobení $k = 0$ a druhý násobení $k - 1 = 0$ pro $k = 1$). Proto můžeme v prvním členu začít sčítat až od $k = 2$

$$\sum_{k=2}^{\infty} k(k-1)a_k u^{k-2} - \sum_{k=0}^{\infty} k(k-1)a_k u^k - 2(|\mu| + 1) \sum_{k=0}^{\infty} k a_k u^k + (\lambda^2 - |\mu|(|\mu| + 1)) \sum_{k=0}^{\infty} a_k u^k = 0 \quad (9.85)$$

a posunout index v první sumě o dva, abychom první sumu zapsali se stejnými mocninami u , jako ostatní dvě sumy

$$\sum_{k=0}^{\infty} (k+2)(k+1)a_{k+2} u^k - \sum_{k=0}^{\infty} k(k-1)a_k u^k - 2(|\mu| + 1) \sum_{k=0}^{\infty} k a_k u^k + (|\mu|(|\mu| + 1) - \lambda^2) \sum_{k=0}^{\infty} a_k u^k = 0 \quad (9.86)$$

$$\begin{aligned} & \sum_{k=0}^{\infty} ((k+2)(k+1)a_{k+2} - (k(k-1) + 2(|\mu| + 1)k + |\mu|(|\mu| + 1) - \lambda^2)a_k) u^k \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \underbrace{((k+2)(k+1)a_{k+2} - ((k+|\mu|)(k+|\mu|+1) - \lambda^2)a_k)}_{\text{musí být rovno nule}} u^k = 0. \end{aligned} \quad (9.87)$$

Tato rovnice platí pro $u \neq 0$ pouze pokud se označený výraz rovná nule. To nám umožní vyjádřit si koeficienty rekurentně, vyšší a_{k+2} pomocí nižšího a_k :

$$a_{k+2} = \frac{(k+|\mu|)(k+|\mu|+1) - \lambda^2}{(k+2)(k+1)} a_k. \quad (9.88)$$

Tento vzorec můžeme použít k zapsání mocninné řady pomocí a_0 a a_1 :

$$\begin{aligned} X &= a_0 \left(+ \frac{|\mu|(|\mu|+1) - \lambda^2}{1 \cdot 2} u^2 + \frac{|\mu|(|\mu|+1) - \lambda^2}{1 \cdot 2} \cdot \frac{(|\mu|+2)(|\mu|+3) - \lambda^2}{3 \cdot 4} u^4 + \dots \right) \\ &+ a_1 \left(u + \frac{(|\mu|+1)(|\mu|+2) - \lambda^2}{2 \cdot 3} u^3 + \frac{(|\mu|+1)(|\mu|+2) - \lambda^2}{2 \cdot 3} \cdot \frac{(|\mu|+3)(|\mu|+4) - \lambda^2}{4 \cdot 5} u^5 + \dots \right). \end{aligned} \quad (9.89)$$

Pokud budou řady u a_0 a a_1 nekonečné, porostou jejich hodnoty pro $u = \pm 1$ donekonečna. Tomu můžeme zabránit tím, že řadu ukončíme (získáme konečný polynom). Vyžijeme toho, že $a_{k+2} = 0$, když zatím neurčená konstanta $\lambda^2 = (k+|\mu|)(k+|\mu|+1)$. Pokud si konstantu λ^2 zapíšeme jako $\lambda^2 = l(l+1)$, jednu z řad zastavíme na hodnotě $k = l - |\mu|$, protože koeficient a_{k+2} bude nulový pro $l = k + |\mu|$

$$a_{k+2} = \frac{(k+|\mu|)(k+|\mu|+1) - l(l+1)}{(k+2)(k+1)} a_k. \quad (9.90)$$

Abychom tím ukončili celou řadu X , musíme zvolit pro sudé rozdíly $l - |\mu|$ koeficient $a_1 = 0$ a pro liché rozdíly $l - |\mu|$ koeficient $a_0 = 0$. Nenulové a_0 a a_1 budou pak představovat konstantu, kterou si označíme $B_{l,|\mu|}$ a určíme ji z okrajových podmínek. Volba l také omezuje možné hodnoty $|\mu|$. Konstanta $|\mu|$ je celé číslo nejvýš rovné l , protože nejnižší hodnota indexu $k = l - |\mu|$ je nula. Řešení pro l rovno 0, 1 a 2 jsou v tabulce

l	$ \mu $	k	a_0	a_1	$X_{l, \mu }(u)$	$\Theta_{l, \mu }(u)$
0	0	≤ 0	$B_{0,0}$	0	$B_{0,0}$	$B_{0,0}$
1	0	≤ 1	0	$B_{1,0}$	$B_{1,0}u$	$B_{1,0}u$
1	1	≤ 0	$B_{1,1}$	0	$B_{1,1}$	$B_{1,1}(1-u^2)^{\frac{1}{2}}$
2	0	≤ 2	$B_{2,0}$	0	$B_{2,0}(\frac{3}{2}u^2 - \frac{1}{2})$	$B_{2,0}(\frac{3}{2}u^2 - \frac{1}{2})$
2	1	≤ 1	0	$B_{2,1}$	$B_{2,1}u$	$B_{2,1}(1-u^2)^{\frac{1}{2}}u$
2	2	≤ 0	$B_{2,2}$	0	$B_{2,2}$	$B_{2,2}(1-u^2)$

Ve vzorcích 9.77 a 9.90 se vyskytuje jen $|\mu|$, zatímco funkce Φ je definována pro kladná i záporná μ . Měli bychom tedy určit i funkci Θ pro všechny hodnoty μ . Pro $\mu \geq 0$ je $\mu = |\mu|$ a tedy $\Theta_{l,\mu} = \Theta_{l,|\mu|}$. Pro $\mu < 0$ je $\mu = -|\mu|$. Funkci Θ pro záporná μ si dodefinujeme jako $\Theta_{l,\mu} = \Theta_{l,-|\mu|} = (-1)^\mu \Theta_{l,|\mu|}$.

9.10 Sférické harmonické funkce

Po odvození tvarů funkcí Φ a Θ přichází čas spojit je opět do funkce Y , popisující hustotu pravděpodobnosti jednotlivých orientací. Kombinací vztahů 9.68, 9.77, 9.80 a 9.90 získáme obecný tvar funkce $Y_{l,\mu}$ pro různé hodnoty l a μ , ve kterém musíme ještě z okrajových podmínek určit konstanty B_μ a parametry A_μ z rovnice 9.68.

Jako okrajovou podmínku budeme požadovat, aby funkce $Y_{l,\mu}$ byly *ortonormální*, tedy aby integrál

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi Y_{l,\mu} Y_{l',\mu'}^* \sin \theta d\theta = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 1^1 Y_{l,\mu} Y_{l',\mu'}^* du \quad (9.91)$$

byl roven jedné, když $l = l'$ a zároveň $\mu = \mu'$, a roven nule, pokud se indexy l a l' , nebo indexy μ a μ' , liší. Hvězdička u $Y_{l',\mu'}^*$ nám říká, že ve funkci $Y_{l',\mu'}$ máme změnit znaménko o imaginární jednotky, tedy použít komplexně sdruženou hodnotu k $Y_{l',\mu'}$. Protože Φ závisí jen na φ a Θ na ϑ nebo u , můžeme integrál rozdělit

$$\int_0^{2\pi} \Phi_\mu \Phi_{\mu'}^* d\varphi \int_{-1}^1 \Theta_{l,\mu} \Theta_{l',\mu'}^* du = \int_0^{2\pi} A_\mu A_{\mu'}^* e^{i(\mu-\mu')\varphi} d\varphi \int_{-1}^1 \Theta_{l,\mu} \Theta_{l',\mu'}^* du = I_{\mu,\mu'} \int_{-1}^1 \Theta_{l,\mu} \Theta_{l',\mu'}^* du. \quad (9.92)$$

Pro $\mu = \mu'$

$$I_{\mu,\mu'} = I_{\mu,\mu} = \int_0^{2\pi} A_\mu A_{\mu'}^* d\varphi = |A_\mu|^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi |A_\mu|^2, \quad (9.93)$$

takže $I_{\mu,\mu} = 1$, pokud zvolíme $A_\mu = 1/\sqrt{2\pi}$ pro všechna μ .

Jestliže μ a μ' jsou celá čísla, tak jejich rozdíl $\mu - \mu'$ je také celé číslo. Pro $\mu \neq \mu'$ můžeme při integrování

$$I_{\mu,\mu'} = \int_0^{2\pi} A_\mu A_{\mu'}^* e^{i(\mu-\mu')\varphi} d\varphi = \int_0^{2\pi} A_\mu A_{\mu'}^* \cos((\mu-\mu')\varphi) d\varphi + \int_0^{2\pi} A_\mu A_{\mu'}^* \sin((\mu-\mu')\varphi) d\varphi \quad (9.94)$$

použít substituci $(\mu - \mu')\varphi = \alpha$:

$$I_{\mu,\mu'} = \int_0^{2\pi(\mu-\mu')} A_\mu A_{\mu'}^* e^{i\alpha} d\alpha = \int_0^{2\pi} A_\mu A_{\mu'}^* \cos(\alpha) d\alpha + \int_0^{2\pi} A_\mu A_{\mu'}^* \sin(\alpha) d\alpha = 0, \quad (9.95)$$

protože integrujeme přes celočíselný násobek period (od 0 do $2\pi(\mu - \mu')$) a integrál funkcí sinus a kosinus přes celou periodu je nulový.

Po zjištění, že integrál $I_{\mu,\mu'} = 0$ pro $\mu \neq \mu'$ a $I_{\mu,\mu} = 1$ pro $\mu = \mu'$, můžeme postoupit k druhému integrálu. Pro integrál

$$\int_{-1}^1 \Theta_{l,\mu} \Theta_{l',\mu'}^* du \quad (9.96)$$

lze také obecně dokázat, že je roven jedné pro $l = l'$ a nule pro $l \neq l'$. Odvození je ale zdlouhavé, proto si hodnoty integrálů ověříme jen pro funkce $\Theta_{l,\mu}$ vypočítané pro hodnotu l rovnou 0, 1 a 2. Budeme počítat integrály

$$\int_{-1}^1 I_{\mu,\mu'} \Theta_{l,\mu} \Theta_{l',\mu'}^* du \quad (9.97)$$

součinů uvedených v tabulce

l, μ	0, 0	1, 0	1, 1	2, 0	2, 1	2, 2
0, 0	$I_{0,0} \Theta_{0,0} \Theta_{0,0}^*$	$I_{0,0} \Theta_{0,0} \Theta_{1,0}^*$	$I_{1,0} \Theta_{0,0} \Theta_{1,1}^*$	$I_{0,0} \Theta_{0,0} \Theta_{2,0}^*$	$I_{1,0} \Theta_{0,0} \Theta_{2,1}^*$	$I_{2,0} \Theta_{0,0} \Theta_{2,2}^*$
1, 0		$I_{0,0} \Theta_{1,0} \Theta_{1,0}^*$	$I_{1,0} \Theta_{1,0} \Theta_{1,1}^*$	$I_{0,0} \Theta_{1,0} \Theta_{2,0}^*$	$I_{1,0} \Theta_{1,0} \Theta_{2,1}^*$	$I_{2,0} \Theta_{1,0} \Theta_{2,2}^*$
1, 1			$I_{1,1} \Theta_{1,1} \Theta_{1,1}^*$	$I_{0,1} \Theta_{1,1} \Theta_{2,0}^*$	$I_{1,1} \Theta_{1,1} \Theta_{2,1}^*$	$I_{2,1} \Theta_{1,1} \Theta_{2,2}^*$
2, 0				$I_{0,0} \Theta_{2,0} \Theta_{2,0}^*$	$I_{1,0} \Theta_{2,0} \Theta_{2,1}^*$	$I_{2,0} \Theta_{2,0} \Theta_{2,2}^*$
2, 1					$I_{1,1} \Theta_{2,1} \Theta_{2,1}^*$	$I_{2,1} \Theta_{2,1} \Theta_{2,2}^*$
2, 0						$I_{2,2} \Theta_{2,2} \Theta_{2,2}^*$

V tabulce mají být integrály výrazů na diagonále rovné jedné a integrály ostatních výrazů rovné nule. Červeně jsou označené nulové hodnoty $I_{\mu,\mu'}$ s $\mu \neq \mu'$. Integrály, které červená $I_{\mu,\mu'}$ obsahují, budou rovné nule určitě. Modře jsou označené hodnoty $I_{\mu,\mu} = 1$. Mimo diagonálu se vyskytují pouze čtyři výrazy s modrým $I_{\mu,\mu} = 1$. Integrály tří z nich se budou rovnat nule na první pohled:

$$\int_{-1}^1 \Theta_{0,0} \Theta_{1,0}^* du = \int_{-1}^1 B_{0,0} B_{1,0}^* u du = 0, \quad (9.98)$$

$$\int_{-1}^1 \Theta_{1,0} \Theta_{2,0}^* du = \int_{-1}^1 B_{1,0} B_{2,0}^* u \left(\frac{3}{2} u^2 - \frac{1}{2} \right) du = B_{1,0} B_{2,0}^* \int_{-1}^1 \frac{3}{2} u^3 du - B_{1,0} B_{2,0}^* \int_{-1}^1 \frac{1}{2} u du = 0, \quad (9.99)$$

$$\int_{-1}^1 \Theta_{1,1} \Theta_{2,1}^* du = \int_{-1}^1 B_{1,1} B_{2,1}^* (1-u^2)^{\frac{1}{2}} (1-u^2)^{\frac{1}{2}} u du = B_{1,1} B_{2,1}^* \int_{-1}^1 u du - B_{1,1} B_{2,1}^* \int_{-1}^1 u^3 du = 0, \quad (9.100)$$

protože integrujeme samé liché funkce, a integrál liché funkce $f(u)$ v mezích od -1 do 1 musí být nulový

$$\int_{-1}^1 f(u)du = \int_0^1 f(u)du + \int_{-1}^0 f(u)du = \int_0^1 f(u)du - \int_0^{-1} f(-u)d(-u) = \int_0^1 f(u)du - \int_0^1 f(u)du = 0, \quad (9.101)$$

protože pro liché funkce $f(u)$ platí $f(u) = -f(-u)$. Poslední mimodiagonální integrál s modrým $I_{\mu,\mu} = 1$ musíme spočítat:

$$\int_{-1}^1 \Theta_{0,0}\Theta_{2,0}^* du = \int_{-1}^1 B_{0,0}B_{2,0}^* \left(\frac{3}{2}u^2 - \frac{1}{2} \right) du = B_{0,0}B_{2,0}^* \int_{-1}^1 \left(\frac{3}{2}u^2 - \frac{1}{2} \right) du = \frac{B_{0,0}B_{2,0}^*}{2} [u^3 - u]_{-1}^1 = 0. \quad (9.102)$$

Zbývá už jen spočítat hodnoty B z okrajové podmínky, že integrály na diagonále jsou rovné jedné

$$1 = \int_{-1}^1 \Theta_{0,0}\Theta_{0,0}^* du = \int_{-1}^1 B_{0,0}^2 du = B_{0,0}^2 [u]_{-1}^1 = B_{0,0}^2 (1 + 1) = 2B_{0,0}^2 \Rightarrow B_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad (9.103)$$

$$1 = \int_{-1}^1 \Theta_{1,0}\Theta_{1,0}^* du = \int_{-1}^1 B_{1,0}^2 u^2 du = B_{1,0}^2 \left[\frac{u^3}{3} \right]_{-1}^1 = \frac{2}{3} B_{1,0}^2 \Rightarrow B_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{2}}, \quad (9.104)$$

$$1 = \int_{-1}^1 \Theta_{1,1}\Theta_{1,1}^* du = \int_{-1}^1 B_{1,1}^2 (1 - u^2) du = B_{1,1}^2 \left[u - \frac{u^3}{3} \right]_{-1}^1 = \frac{4}{3} B_{1,1}^2 \Rightarrow B_{1,1} = \sqrt{\frac{3}{4}}, \quad (9.105)$$

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-1}^1 \Theta_{2,0}\Theta_{2,0}^* du = \int_{-1}^1 B_{2,0}^2 \left(\frac{3}{2}u^2 - \frac{1}{2} \right)^2 du = \int_{-1}^1 B_{2,0}^2 \left(\frac{9}{4}u^4 - \frac{3}{2}u^2 + \frac{1}{4} \right)^2 du \\ &= B_{2,0}^2 \left[\frac{9}{20}u^5 - \frac{1}{2}u^3 + \frac{1}{4}u \right]_{-1}^1 = \frac{B_{2,0}^2}{20} [9u^5 - 10u^3 + 5u]_{-1}^1 = \frac{2}{5} B_{2,0}^2 \Rightarrow B_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{2}}, \end{aligned} \quad (9.106)$$

$$1 = \int_{-1}^1 \Theta_{2,1}\Theta_{2,1}^* du = \int_{-1}^1 B_{2,1}^2 (1 - u^2)u^2 du = B_{2,1}^2 \left[\frac{u^3}{3} - \frac{u^5}{5} \right]_{-1}^1 = \frac{2}{15} B_{2,1}^2 \Rightarrow B_{2,1} = \sqrt{\frac{15}{2}}, \quad (9.107)$$

$$1 = \int_{-1}^1 \Theta_{2,2}\Theta_{2,2}^* du = \int_{-1}^1 B_{2,1}^2 (1 - u^2)^2 du = B_{2,2}^2 \left[u - \frac{2u^3}{3} - \frac{u^5}{5} \right]_{-1}^1 = \frac{8}{15} B_{2,2}^2 \Rightarrow B_{2,2} = \sqrt{\frac{15}{8}}. \quad (9.108)$$

Ted' již máme vše, abychom mohli vyjádřit $Y_{l,\mu} = \Phi_{\mu}\Theta_{l,\mu}$

$$Y_{0,0} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}, \quad Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta, \quad Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \vartheta.$$

$$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1), \quad Y_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \vartheta \cos \vartheta, \quad Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{\pm 2i\varphi} \sin^2 \vartheta. \quad (9.109)$$

Takto normalizované ortonormální $Y_{l,\mu}$ se nazývají *sférické harmonické funkce*.

Po zahrnutí časové závislosti popsané rovnicí 9.63 získáme obecné řešení jako lineární kombinaci všech možných $Y_{l,\mu}$

$$\rho(\vartheta, \varphi, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\mu=-1}^l Y_{l,\mu}(\vartheta, \varphi) g_{l,\mu}(0) e^{-l(l+1)D^{\text{rot}}t} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\mu=-1}^l Y_{l,\mu}(\vartheta, \varphi) Y_{l,\mu}^*(\vartheta_0, \varphi_0) e^{-l(l+1)D^{\text{rot}}t}, \quad (9.110)$$

kde ϑ_0, φ_0 jsou hodnoty ϑ, φ v čase $t = 0$.

9.11 Korelační funkce

K čemu je taková analýza rotační difuze dobrá? Rotační difuze ovlivňuje výsledky řady metod, používaných ke studiu molekul, například měření anizotropie fluorescence nebo spekter NMR. Vliv rotační difuze na tyto metody popisuje *časová korelační funkce* C . Korelační funkce nám říká, jak rychle se v důsledku náhodných srážek molekul ztrácí informace o hodnotě nějakého parametru určující výsledek měření. Obecně má takový parametr vztah k orientaci zkoumané molekuly. V případě anizotropie fluorescence, nebo relaxačních dějů ve spektroskopii NMR, je příslušný parametr úměrný hodnotě $Y_{2,0}$.

Korelační funkce C_2 (pro $Y_{2,0}$) je definovaná

$$C_2(t) = \int_0^{2\pi} d\varphi_0 \int_0^{\pi} \rho_0(\varphi_0, \vartheta_0) Y_{2,0}^*(\varphi_0, \vartheta_0) \sin \theta_0 d\vartheta_0 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \rho(\varphi_0, \vartheta_0 | \varphi, \vartheta, t) Y_{2,0}(\varphi, \vartheta) \sin \theta d\vartheta, \quad (9.111)$$

kde φ_0, ϑ_0 popisují orientaci v čase $t = 0$, $\rho_0(\varphi_0, \vartheta_0)$ je hustota pravděpodobnosti nalezení molekuly v orientaci s φ_0, ϑ_0 v čase $t = 0$ a $\rho(\varphi_0, \vartheta_0 | \varphi, \vartheta, t)$ je takzvaný *propagátor*, hustota pravděpodobnosti, že pokud byla molekula v čase $t = 0$ v orientaci s φ_0, ϑ_0 , najdeme ji v čase t v orientaci s φ, ϑ . Hvězdičku u $Y_{2,0}$ vlastně nemusíme psát, protože tato sférická harmonická funkce je reálná.

V běžných (izotropních¹) rozpouštědlech můžeme předpokládat, že všechny orientace mají stejnou hustotu pravděpodobnosti. Proto můžeme hustotu pravděpodobnosti ρ_0 vytknout před integrál a její hodnotu určit z okrajové podmínky, že nějakou orientaci molekula mít musí

$$1 = \rho_0 \int_0^{2\pi} d\varphi_0 \int_0^{\pi} \sin \theta_0 d\vartheta_0 = \rho_0 \int_0^{2\pi} d\varphi_0 \int_{-1}^1 u du = 2\pi(1+1)\rho_0 = 4\pi\rho_0 \quad \Rightarrow \quad \rho_0 = \frac{1}{4\pi}. \quad (9.112)$$

Roli propagátoru hraje právě výsledek naší analýzy, uvedený v rovnici 9.110

$$C_2(t) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi_0 \int_0^{\pi} Y_{2,0}^*(\varphi_0, \vartheta_0) \sin \theta_0 d\vartheta_0 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} Y_{2,0}(\varphi, \vartheta) \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\mu=-1}^l Y_{l,\mu}(\vartheta, \varphi) Y_{l,\mu}^*(\vartheta_0, \varphi_0) e^{-l(l+1)D^{\text{rot}}t} \sin \theta d\vartheta. \quad (9.113)$$

Díky ortonormalitě sférických harmonických funkcí budou součiny $Y_{2,0}^*(\varphi_0, \vartheta_0) Y_{2,0}(\varphi, \vartheta)$ se všemi $Y_{l,\mu}^*(\varphi_0, \vartheta_0) Y_{l,\mu}(\varphi, \vartheta)$ z dvojité sumy rovné nule, s výjimkou součinů s $Y_{2,0}^*(\varphi_0, \vartheta_0) Y_{2,0}(\varphi, \vartheta)$, které budou rovny jedné. Výpočet korelační funkce se nám tak zjednoduší na

¹I asymetrické molekuly, jejichž rotační difuze je anizotropní, jsou v běžných rozpouštědlech orientovány izotropně. Nesmíme zaměňovat izotropii pohybu s izotropií orientace.

$$C_2(t) = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi_0 \int_0^\pi \sin \theta_0 d\vartheta_0 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi e^{-2 \cdot 3 \cdot D^{\text{rot}} t} \sin \theta d\vartheta = \frac{e^{-6D^{\text{rot}} t}}{4\pi} \cdot 4\pi \cdot 4\pi = \frac{1}{4\pi} e^{-6D^{\text{rot}} t}. \quad (9.114)$$

Složitá analýza nás tak dovedla (díky předpokladu izotropní difuze) k jednoduché exponenciální závislosti.

Kapitola 10

Náboje

La force répulsive de deux petits globes électrisés de la même nature d'électricité est en raison inverse du carré de la distance du centre des deux globes.

Charles-Augustin Coulomb

Matematika: Sférické souřadnice, skalární a vektorová pole, vektorová algebra (gradient, divergence, rotace), integrování *per partes*, Taylorův rozvoj, mocninné řady, Laplaceův operátor ve sférických souřadnicích, druhé derivace exponenciálních funkcí.

10.1 Elektrické pole

Hodně jsme si již povídali o tom, že molekuly na sebe vzájemně působí. Zatím jsme se ale nezabývali fyzikální podstatou sil mezi molekulami. Z nich jsou pro chování molekul zdaleka nejdůležitější síly elektrické. Protože elektrické síly závisí také na vlastnostech samotných molekul (na tom, jaký má molekula elektrický náboj, nebo jak jsou elektrické náboje v molekule rozloženy), popisujeme elektrické pole pomocí veličiny *elektrická intenzita*, což je síla působící na jednotkový náboj

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}}{Q}, \quad (10.1)$$

kde \vec{F} je síla, kterou působí pole na náboj Q , a \vec{E} je elektrická intenzita pole.

Je pozoruhodné, že popis působení elektrických sil vychází ze stejných úvah o tocích povrchem, jaké jsme použili při popisu difuze. Pokud se elektrické pole nemění a náboje nepohybují, vyplývají vlastnosti tohoto pole z následujícího konstatování. Celkový tok elektrické intenzity \vec{E} povrchem kouzelného pytle je určen elektrickým nábojem uvnitř pytle. To můžeme zapsat

$$\int_{\sigma_{\text{pytle}}} \vec{E} \cdot d\vec{\sigma} = \frac{1}{\epsilon_0} \int_{V_{\text{pytle}}} \rho dV, \quad (10.2)$$

kde ρ je hustota elektrického náboje a elektrická permitivita vakua $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ je konstanta, která vlastně definuje jednotky elektrického náboje. Pokud v pytli žádný náboj není, je celkový tok povrchem pytle nulový (kolik elektrické intenzity míří dovnitř, tolik míří ven). Stejně úvahy, pomocí kterých jsme analyzovali difuzní tok, nás dovedou ke vztahu

$$\int_{V_{\text{pytle}}} \vec{\nabla} \cdot \vec{E} dV = \frac{1}{\epsilon_0} \int_{V_{\text{pytle}}} \rho dV \quad \Rightarrow \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (10.3)$$

což je první Maxwellova rovnice.

10.2 Elektrický potenciál

V části 3.5 jsme počítali, jakou práci koná vnější síla, když tlačí píst určitým směrem. Podobně můžeme spočítat práci, kterou vykonáme proti elektrické síle mezi náboji Q_1 a Q_2 , když přesuneme zkušební náboj Q_2 z místa o souřadnicích x_1, y_1, z_1 do místa o souřadnicích x_2, y_2, z_2 . Nejužitečnější je spočítat práci, kterou vykonáme při přesunutí náboje Q_2 z místa, kde mezi náboji žádná síla nepůsobí. Kde je takové místo? Kdekoli, kde jsou náboje nekonečně daleko od sebe. Pokud si zvolíme náboj Q_1 jako počátek souřadné soustavy a směr posouvání náboje Q_2 jako směr osy x , bude se vykonaná práce rovnat integrálu

$$W = - \int_{\infty}^r F dx, \quad (10.4)$$

kde r je výsledná vzdálenost mezi náboji. Po celou dobu přesouvání působí elektrická síla \vec{F} ve směru x , takže $\vec{F} = [F_x; F_y; F_z] = [F; 0; 0]$. Vykonáním této práce získá náboj Q_2 v poli náboje Q_1 *elektrickou potenciální energii* rovnou hodnotě W . Pokud vydělíme obě strany rovnice nábojem Q_2 , získáme na pravé straně místo elektrické síly elektrickou intenzitu \vec{E} a na levé straně místo elektrické potenciální energie elektrický potenciál ϕ v bodě o souřadnicích $r, 0, 0$.

$$\phi(r, 0, 0) = - \int_{\infty}^r E dx. \quad (10.5)$$

Elektrický potenciál pole tvořeného nábojem Q_1 , nebo složitějšího pole tvořeného mnoha náboji, můžeme spočítat v jakémkoli místě o souřadnicích x_0, y_0, z_0 . Zkusme spočítat příspěvek k práci (diferenciál dW), který odpovídá posunutí zkušební náboje z místa x_0, y_0, z_0 ve směru x o dx . Protože diferenciál dx je nekonečně malá vzdálenost, můžeme předpokládat že se potenciál ϕ v rámci této vzdálenosti mění se stejnou směrnici $\frac{\partial \phi}{\partial x}$. Potom je příspěvek k práci spojený s tímto přesunem roven

$$dW = Q_2 (\phi(x_0 + dx, y_0, z_0) - \phi(x_0, y_0, z_0)) = Q_2 \left(\phi(x_0, y_0, z_0) + \frac{\partial \phi}{\partial x} dx - \phi(x_0, y_0, z_0) \right) = Q_2 \frac{\partial \phi}{\partial x} dx. \quad (10.6)$$

Tento příspěvek se ale také rovná

$$dW = -Q_2 E_x dx, \quad (10.7)$$

z čehož vyplývá

$$E_x = - \frac{\partial \phi}{\partial x}. \quad (10.8)$$

Totéž platí pro posunutí ve směru y a z . Můžeme tedy psát

$$\vec{E} = [E_x; E_y; E_z] = - \left[\frac{\partial \phi}{\partial x}; \frac{\partial \phi}{\partial y}; \frac{\partial \phi}{\partial z} \right] = -\vec{\nabla} \phi. \quad (10.9)$$

Po dosazení do rovnice 10.3

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \phi = -\nabla^2 \phi = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (10.10)$$

což je vztah známý jako *Poissonova rovnice*. Výsledek 10.9 můžeme také dosadit do rovnice 8.113

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \phi = -\vec{\nabla} \times \vec{E} = 0, \quad (10.11)$$

což nám říká, že rotace statického elektrického pole popsaného potenciálem ϕ je nulová. Rovnice 10.10 a 10.11 představují plný popis *elektrostatiky* (elektrických polí nehybných nábojů) a odpovídají prvním dvěma Maxwellovým rovnicím pro tento případ.

10.3 Coulombův zákon

Z úvah o kouzelném pytli vedoucích k první Maxwellově rovnici můžeme odvodit i *Coulombův zákon* ve formě popisující elektrickou sílu mezi dvěma náboji. Představme si, že máme bodový náboj Q_1 a zajímá nás, jakou silou působí na jiný náboj Q_2 . Náboj Q_1 uzavřeme do kouzelného pytle. Protože je náboj Q_1 soustředěn do jediného bodu, můžeme tvar pytle zvolit chytře jako kulový povrch s nábojem Q_1 uprostřed a nábojem Q_2 přesně na povrchu pytle. V čem je kulový tvar výhodný? Bodový náboj Q_1 je sféricky symetrický. Pokud je Q_1 jediným zdrojem elektrického pole, měly by elektrické síly působící na případné náboje v okolí směřovat buď směrem ke Q_1 nebo naopak od Q_1 , tedy směrem kolmým na povrch koule se středem v náboji Q_1 . V jakémkoli místě na povrchu kulového pytle o poloměru r kolem náboje Q_1 bude tedy vektor \vec{E} kolmý k vektoru $d\vec{\sigma}$. Skalární součin $\vec{E} \cdot d\vec{\sigma}$ je tedy v každém místě rovný součinu velikosti E a velikosti plošky $d\sigma$

$$\frac{1}{\epsilon_0} \int_{V_{\text{koule}}} \rho \, dV = \frac{Q_1}{\epsilon_0} = \int_{\sigma_{\text{povrch koule}}} \vec{E} \cdot d\vec{\sigma} = \int_{\sigma_{\text{povrch koule}}} E \, d\sigma. \quad (10.12)$$

Vzdálenost povrchu koule od náboje Q_1 je ve všech místech na povrchu rovná r . Proto je také velikost elektrické intenzity kdekoli na povrchu stejná, můžeme si ji označit $E(r)$ a vytknout před integrál

$$\frac{Q_1}{\epsilon_0} = E(r) \int_{\sigma_{\text{povrch koule}}} d\sigma. \quad (10.13)$$

Integrál na pravé straně představuje počítání všech plošek na povrchu koule, takže výsledkem musí být obsah povrchu koule

$$\frac{Q_1}{\epsilon_0} = E(r) \cdot 4\pi r^2, \quad (10.14)$$

z čehož jednoduchou úpravou získáme obvyklý tvar Coulombova zákona

$$E(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1}{r^2} \quad \Rightarrow \quad F(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r^2}. \quad (10.15)$$

Je také dobré si uvědomit, že síla a elektrická intenzita jsou vektory, mají směr. Směr síly můžeme do Coulombova zákona zahrnout pomocí *jednotkového vektoru mířícího ve směru síly*. Takový jednotkový vektor můžeme zapsat jako \vec{r}/r , kde \vec{r} je vektor udávající vzájemnou polohu interagujících nábojů v dané souřadné soustavě a r je velikost tohoto vektoru, tedy vzdálenost nábojů:

$$\vec{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r^2} \frac{\vec{r}}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r^3} \vec{r}. \quad (10.16)$$

Obdobně můžeme popsat vektor elektrické intenzity jako vektor elektrické síly působící na jednotkový náboj v elektrickém poli jiného náboje o velikosti Q

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r^2} \frac{\vec{r}}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{r^3} \vec{r}. \quad (10.17)$$

Čemu se rovná potenciální energie naší dvojice nábojů? Jak jsme si řekli v části 10.2, potenciální energie náboje kterou bychom vykonali při přemístění nábojů ze vzdálenosti, kde na sebe náboje již nepůsobí (což by musela být nekonečná vzdálenost), do vzdálenosti r . Pokud zvolíme osu x ve směru posouvání náboje Q_2 k náboji Q_1 , spočítáme práci jako integrál

$$W = \int_{\infty}^r F dr' = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\infty}^r \frac{1}{r'^2} dr' = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r}. \quad (10.18)$$

Pokud budeme chtít uvádět energii nábojů v jednom molu molekul, musíme výsledek vynásobit Avogadrovým číslem:

$$U = \frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r}. \quad (10.19)$$

V molekulách se obvykle nesetkáme s dvojicí bodových nábojů, ale spíše s poměrně složitým rozložením hustoty elektrického náboje (elektronové hustoty). Rozložení nábojů můžeme popsat pomocí *elektrických multipólových momentů*, tedy navenek neutrálních dvojic, čtveřic atd. opačných nábojů. My se podíváme jen na interakce nejjednoduššího multipólu, kterým je *elektrický dipól*. Vzájemné působení nábojů a dipólů lze popsat nepříliš složitými rovnicemi. Jde o různé varianty Coulombova zákona. Odvození uvedených rovnic často jednoduché není, v učebnicích většinou chybí a v literatuře se hledá obtížně. V této kapitole si uvedeme i poměrně zdlouhavá odvození, abychom si ukázali, odkud se vzaly různé mocniny vzdálenosti mezi interagujícími náboji a dipólovými momenty a závislosti na teplotě.

10.4 Energie náboje a elektrického dipólu v jedné molekule

Energie U interakce mezi nábojem Q a trvalým elektrickým dipólovým momentem o velikosti qd , který odpovídá dvojici nábojů $+q$ a $-q$ ve vzájemné vzdálenosti d , je rovná práci spojené s otočením dipólu v poli náboje Q . Dle dohody začínáme dipól otáčet z polohy znázorněné na obrázku 10.1 vlevo. Jak je ukázáno na obrázku 10.1, na každý náboj Q působí síla směřující od nebo k náboji Q (na obrázku červeně). Pokud je vzdálenost dipólu od náboje Q mnohem větší, než vzájemná vzdálenost nábojů $+q$ a $-q$, lze síly považovat za téměř rovnoběžné (na obrázku znázorněno černě). Posunutí $+q$ a $-q$ vůči Q lze pak vyjádřit pomocí úhlu ϑ , definovaného na obrázku 10.1 vpravo. Celkovou práci na posunutí obou nábojů o hodnotu $\Delta r \ll r$ lze spočítat

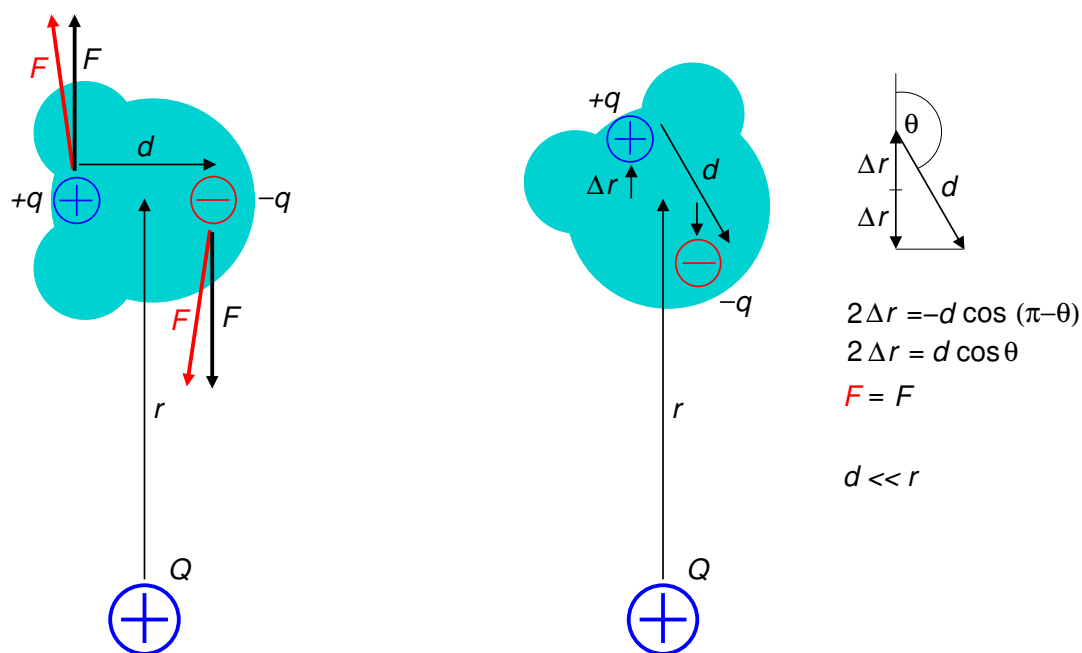
$$\begin{aligned} U &= \int_r^{r+\Delta r} F_1 dr' + \int_r^{r-\Delta r} F_2 dr' = \frac{qQ}{4\pi\epsilon_0} \int_r^{r+\Delta r} \frac{1}{(r')^2} dr' - \frac{qQ}{4\pi\epsilon_0} \int_r^{r-\Delta r} \frac{1}{(r')^2} dr' \\ &= -\frac{qQ}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r+\Delta r} - \frac{1}{r} - \frac{1}{r-\Delta r} + \frac{1}{r} \right) = \frac{qQ}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\Delta r}{r^2 - \Delta r^2} \approx \frac{qQ}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\Delta r}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qQ}{r} \frac{d}{r} \cos \vartheta. \end{aligned} \quad (10.20)$$

Po vynásobení Avogadrovou konstantou

$$U = \frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{qQ}{r} \frac{d}{r} \cos \vartheta, \quad (10.21)$$

kde červená barva zvýrazňuje, čím se vztah liší od energie dvou nábojů. Porovnání s rovnicí 10.17 nám říká, že

$$U = \frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{qQ}{r^3} dr \cos \vartheta = \frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{qQ}{r^3} \vec{r} \cdot \vec{d} = N_A q \vec{E} \cdot \vec{d}, \quad (10.22)$$



Obrázek 10.1: Interakce elektrického dipólového momentu s nábojem.

čehož využijeme při zkoumání vzájemného působení dvou elektrických dipólů.

10.5 Energie dvou elektrických dipólů v jedné molekule

Vzájemná interakce dvou elektrických dipólových momentů vlastně zahrnuje vzájemné silové působení čtyř nábojů. Jak ukazuje obrázek 10.2, k popisu vzájemné polohy dvou dipólů potřebujeme určit vzájemnou orientaci dvou vektorů v prostoru (\vec{d}_1, \vec{d}_2). Pro zápis vektorů je výhodné použít sférické souřadnice:

$$d_{1x} = d_1 \sin \vartheta_1 \cos \varphi_1, \quad (10.23)$$

$$d_{1y} = d_1 \sin \vartheta_1 \sin \varphi_1, \quad (10.24)$$

$$d_{1z} = d_1 \cos \vartheta_1 \quad (10.25)$$

a

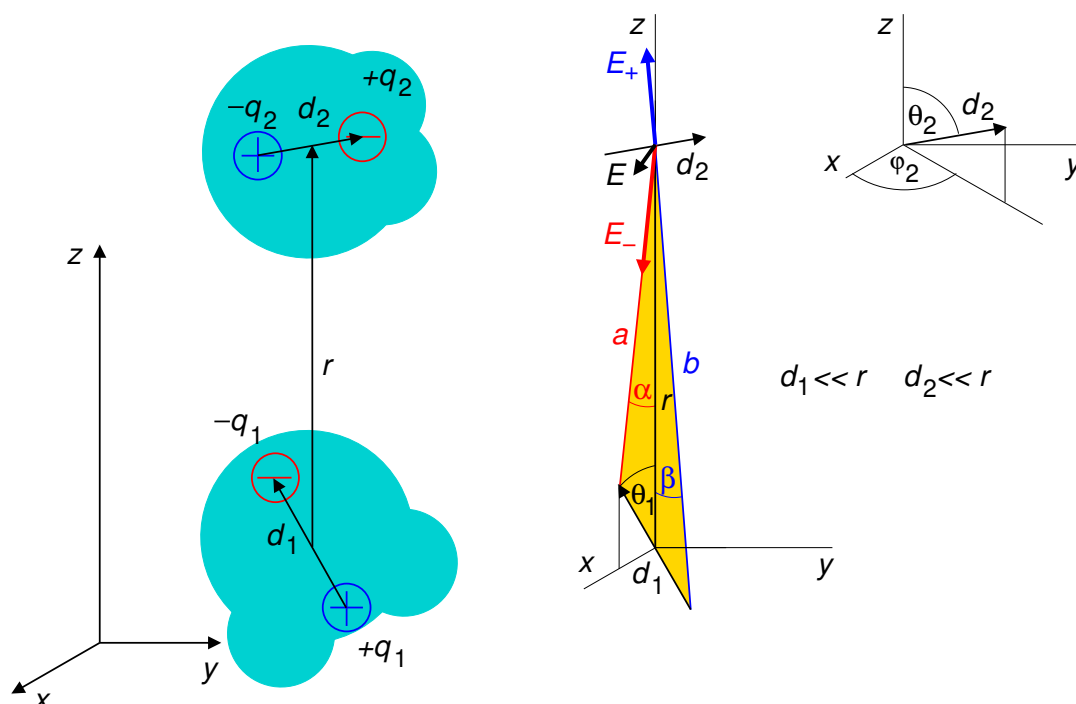
$$d_{2x} = d_2 \sin \vartheta_2 \cos \varphi_2, \quad (10.26)$$

$$d_{2y} = d_2 \sin \vartheta_2 \sin \varphi_2, \quad (10.27)$$

$$d_{2z} = d_2 \cos \vartheta_2 \quad (10.28)$$

Souřadnou soustavu můžeme přitom vždy zvolit tak, aby $\varphi_1 = 0$ (aby \vec{d}_1 leželo v rovině xz), jak je ukázáno na obrázku 10.2.

Analýza vzájemné interakce čtyř nábojů nebo dvou dipólů je poměrně náročná, ale značně nám ji zjednoduší vztah 10.22. Stačí nám určit, jakou intenzitu \vec{E} (tedy sílu působící na jednotkový náboj)



Obrázek 10.2: Interakce dvou elektrických dipólových momentů. Žlutě vybarvený trojúhelník leží v rovině xz .

má elektrické pole prvního dipólu v místě, kde se nachází druhý dipól. Energii pak snadno spočítáme pomocí skalárního součinu podle rovnice 10.22:

$$U = N_A q_2 \vec{E} \cdot \vec{d}_1. \quad (10.29)$$

Kde ale vzít intenzitu \vec{E} ? Obecně to je dosti složitý úkol. Intenzita \vec{E} v místě určeném polohovým vektorem \vec{r} je vektorovým součtem sil, kterými na jednotkový náboj v daném místě působí oba náboje prvního dipólu. Na obrázku 10.2 jsou intenzity odpovídající těmto silám znázorněny červenou šipkou \vec{E}_- (intenzita záporného náboje) a modrou šipkou \vec{E}_+ (intenzita kladného náboje). V souřadné soustavě, použité na obrázku 10.2, mají obě intenzity nulovou složku ve směru y . Složky ve všech směrech můžeme vyjádřit

$$E_{-,x} = E_- \sin \alpha, \quad (10.30)$$

$$E_{-,y} = 0, \quad (10.31)$$

$$E_{-,z} = E_- \cos \alpha \quad (10.32)$$

a

$$E_{+,x} = E_+ \sin \beta, \quad (10.33)$$

$$E_{+,y} = 0, \quad (10.34)$$

$$E_{+,z} = E_+ \cos \beta, \quad (10.35)$$

kde E_- a E_+ jsou velikosti (absolutní hodnoty) intenzit a úhly α, β jsou vyznačeny na obrázku 10.2.

Absolutní hodnoty E_- a E_+ jsou nepřímo úměrné druhé mocnině vzdálenosti od příslušného náboje (červená úsečka délky a a modrá úsečka délky b na obrázku 10.2):

$$E_- = \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{a^2}, \quad (10.36)$$

$$E_+ = \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{b^2}. \quad (10.37)$$

Siny úhlů α, β můžeme vyjádřit pomocí sinové věty

$$\sin \alpha = \frac{d_1}{2a} \sin \vartheta_1, \quad (10.38)$$

$$\sin \beta = \frac{d_1}{2b} \sin(\pi - \vartheta_1) = \frac{d_1}{2b} \sin \vartheta_1. \quad (10.39)$$

K vyjádření kosinů zase použijeme větu kosinovou

$$\frac{d_1^2}{4} = a^2 + r^2 - 2ar \cos \alpha \Rightarrow \cos \alpha = \frac{a^2 + r^2 - \frac{d_1^2}{4}}{2ar}, \quad (10.40)$$

$$\frac{d_1^2}{4} = b^2 + r^2 - 2br \cos \beta \Rightarrow \cos \beta = \frac{b^2 + r^2 - \frac{d_1^2}{4}}{2br}. \quad (10.41)$$

Jak ukazuje obrázek 10.2, celková intenzita ve směru x je součtem složek intenzit E_- a E_+ v tomto směru:

$$E_x = E_{+,x} + E_{-,x} = E_+ \sin \beta + E_- \sin \alpha = \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0} \frac{d_1 \sin \vartheta_1}{2} \left(\frac{1}{b^3} + \frac{1}{a^3} \right) = \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0} \frac{a^3 + b^3}{a^3 b^3} \frac{d_1 \sin \vartheta_1}{2}. \quad (10.42)$$

Celková intenzita ve směru z je naopak rozdílem svislých složek intenzit E_- a E_+ :

$$E_z = E_{+,z} + E_{-,z} = E_+ \cos \beta - E_- \cos \alpha = \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2r} \left(\frac{b^2 + r^2 - \frac{d_1^2}{4}}{b^3} - \frac{a^2 + r^2 - \frac{d_1^2}{4}}{a^3} \right). \quad (10.43)$$

Vzdálenosti a a b nám poskytne opět kosinová věta

$$a^2 = \frac{d_1^2}{4} + r^2 - d_1 r \cos \vartheta_1, \quad (10.44)$$

$$b^2 = \frac{d_1^2}{4} + r^2 - d_1 r \cos(\pi - \vartheta_1) = \frac{d_1^2}{4} + r^2 + d_1 r \cos \vartheta_1. \quad (10.45)$$

Po dosazení do čitatele rovnice 10.43

$$\begin{aligned} E_z &= \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2r} \left(\frac{2r^2 - d_1 r \cos \vartheta_1}{b^3} - \frac{2r^2 + d_1 r \cos \vartheta_1}{a^3} \right) = \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0} \left(\left(\frac{1}{b^3} - \frac{1}{a^3} \right) r - \left(\frac{1}{b^3} + \frac{1}{a^3} \right) \frac{d_1 \cos \vartheta_1}{2} \right) \\ &= \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{a^3 - b^3}{a^3 b^3} r - \frac{a^3 + b^3}{a^3 b^3} \frac{d_1 \cos \vartheta_1}{2} \right). \end{aligned} \quad (10.46)$$

Výrazy $a^3 + b^3$ a $a^3 - b^3$ můžeme převést na součiny

$$a^3 + b^3 = (a + b)(a^2 + b^2 - ab) \quad (10.47)$$

$$a^3 - b^3 = (a - b)(a^2 + b^2 + ab). \quad (10.48)$$

Součet $a^2 + b^2$ můžeme snadno převést na $2r^2 + d_1^2/2$, ale snaha vyjádřit ab , $a + b$ a $a - b$ pomocí r a d_1 vede k nepřehledným odmocninám

$$\begin{aligned} ab &= \sqrt{\left(\frac{d_1^2}{4} + r^2 - d_1 r \cos \vartheta_1\right) \left(\frac{d_1^2}{4} + r^2 + d_1 r \cos \vartheta_1\right)} = \sqrt{\left(\frac{d_1^2}{4} + r^2\right)^2 - (d_1 r \cos \vartheta_1)^2} = \\ &= \sqrt{\frac{d_1^4}{16} + r^4 + \frac{d_1^2 r^2}{2} - (d_1 r \cos \vartheta_1)^2} = r^2 \sqrt{1 + \left(\frac{d_1}{2r}\right)^4 - \left(\frac{d_1}{r} \cos \vartheta_1\right)^2}. \end{aligned} \quad (10.49)$$

$$\begin{aligned} a + b &= \sqrt{(a + b)^2} = \sqrt{a^2 + b^2 + 2ab} = \sqrt{2r^2 + \frac{d_1^2}{2} + 2r^2 \sqrt{1 + \left(\frac{d_1}{2r}\right)^4 - \left(\frac{d_1}{r} \cos \vartheta_1\right)^2}} \\ &= r \sqrt{2 + \frac{1}{2} \left(\frac{d_1}{r}\right)^2 + 2 \sqrt{1 + \left(\frac{d_1}{2r}\right)^4 - \left(\frac{d_1}{r} \cos \vartheta_1\right)^2}}, \end{aligned} \quad (10.50)$$

$$a - b = \frac{a^2 - b^2}{a + b} = \frac{2d_1 \cos \vartheta_1}{\sqrt{2 + \frac{1}{2} \left(\frac{d_1}{r}\right)^2 + 2 \sqrt{1 + \left(\frac{d_1}{2r}\right)^4 - \left(\frac{d_1}{r} \cos \vartheta_1\right)^2}}}. \quad (10.51)$$

Pro $d_1 \ll r$ můžeme naštěstí zanedbat vyšší mocniny zlomku d_1/r , což výrazy pro ab , $a + b$ a $a - b$ dramaticky zjednoduší:

$$ab = r^2 \quad (10.52)$$

$$a + b = 2r \quad (10.53)$$

$$a - b = d_1 \cos \vartheta_1, \quad (10.54)$$

takže

$$\frac{a^3 + b^3}{a^3 b^3} = \frac{(a + b)(a^2 + b^2 - ab)}{a^3 b^3} = \frac{(2r)(2r^2 - r^2)}{r^6} = \frac{2}{r^3} \quad (10.55)$$

$$\frac{a^3 - b^3}{a^3 b^3} = \frac{(a - b)(a^2 + b^2 + ab)}{a^3 b^3} = \frac{(d_1 \cos \vartheta_1)(2r^2 + r^2)}{r^6} = \frac{3d_1 \cos \vartheta_1}{r^4}. \quad (10.56)$$

Po dosazení do vztahů pro E_x a E_z

$$E_x = \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0} \frac{d_1 \sin \vartheta_1}{r^3} \quad (10.57)$$

$$E_z = -\frac{q_1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2d_1 \cos \vartheta_1}{r^3}. \quad (10.58)$$

Konečně,

$$U = N_A q_2 \vec{E} \cdot \vec{d}_2 = N_A q_2 (E_x d_{2x} + E_y d_{2y} + E_z d_{2z}) = \frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r} \frac{d_1}{r} \frac{d_2}{r} (\sin\vartheta_1 \sin\vartheta_2 \cos\varphi_2 - 2 \cos\vartheta_1 \cos\vartheta_2), \quad (10.59)$$

kde červená barva zvýrazňuje, čím se vztah liší od energie dvou nábojů.

10.6 Energie náboje a indukovaného elektrického dipólu

Vnější elektrické síly působící na elektrony vedou ke vzniku *indukovaných elektrických dipólů* i v jinak nepolárních molekulách. Velikost indukovaného dipólu je úměrná elektrické intenzitě (elektrické síle na působící na jednotkový náboj) indukujícího pole. Orientace indukovaného dipólu je dána směrem, kterým na elektrony síla působí. Protože má elektron záporný náboj, je tento směr opačný ke směru elektrické intenzity \vec{E} . Můžeme tedy psát

$$q\vec{d} = -\alpha\epsilon_0\vec{E}. \quad (10.60)$$

Konstantou úměrnosti obsahuje takzvanou *polarizovatelnost* α , ochotu elektronů nechat se vnější silou posunout. Permittivita vakua ϵ_0 je zahrnuta do konstanty úměrnosti z historických důvodů.

Zkusme teď odvodit, jaká je energie molekuly s polarizovatelnými elektrony poblíž náboje Q . Jako obvykle, energii spočítáme jako práci, kterou by dipól vykonal, kdybychom jej přemístili z místa s nulovou elektrickou intenzitou (tedy z nekonečna) do dané vzdálenosti od náboje Q . Vyjdeme přitom z dříve odvozeného vztahu pro energii elektrického dipólu v poli náboje Q :

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{qdQ}{r^2} \cos\vartheta = qdE \cos\vartheta = q\vec{d} \cdot \vec{E}. \quad (10.61)$$

Příspěvek k práci dU' při každém maličkém posunutí dipólu můžeme tedy spočítat

$$dU' = q\vec{d} \cdot d\vec{E}' = -\alpha\epsilon_0\vec{E}' \cdot d\vec{E}' = -\frac{1}{2}\alpha\epsilon_0 d(E')^2, \quad (10.62)$$

kde \vec{E}' je elektrická intenzita ve vzdálenosti r' . Celkovou energii získáme integrací všech příspěvků k práci

$$U = \int_{\infty}^r dU' = -\frac{1}{2} \int_0^E \alpha\epsilon_0 d(E')^2 = -\frac{1}{2} \alpha\epsilon_0 E^2 = -\frac{\alpha\epsilon_0}{2} N_A \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{Q^2}{r^2}, \quad (10.63)$$

kde červená barva označuje rozdíl od vztahu pro energii dvou nábojů.

10.7 Energie permanentního a indukovaného elektrického dipólu

Obdobně můžeme odvodit i energii dipólu indukovaného permanentním elektrickým dipólem. S využitím vztahů pro energii dvou permanentních dipólů

$$dU' = q\vec{d} \cdot d\vec{E}' = -\alpha\epsilon_0\vec{E}' \cdot d\vec{E}' = -\alpha\epsilon_0 (E'_x dE'_x + E'_z dE'_z) = -\frac{1}{2} \alpha\epsilon_0 (d(E'_x)^2 + d(E'_z)^2) \quad (10.64)$$

a

$$U = \int_{\infty}^r dU' = -\frac{1}{2} \int_0^E \alpha \epsilon_0 (d(E'_x)^2 + d(E'_z)^2) = -\frac{1}{2} \alpha \epsilon_0 (E_x^2 + E_z^2) = -\frac{\alpha \epsilon_0}{2} N_A \left(\frac{1}{4\pi \epsilon_0} \right)^2 \frac{q^2 d^2}{r^2 r^2} (1 + 3 \cos^2 \vartheta), \quad (10.65)$$

kde červená barva opět označuje rozdíly od vztahu pro energii dvou nábojů.

10.8 Průměrování závislostí na orientaci

Zatím jsme počítali energie nábojů a dipólů pro jejich jednu určitou orientaci. Pokud jsou náboj a elektrický dipól v různých molekulách, které se mohou vůči sobě volně otáčet, dává smysl počítat průměrnou energii pro všechny vzájemné orientace. Různé orientace přitom nebudou stejně pravděpodobné, ale jejich hustota pravděpodobnosti bude záviset na energiích nábojů a dipólů v různých orientacích. S počítáním průměrů vážených různou hustotou pravděpodobnosti jsme se seznámili již v části 6.5. Tehdy nám ale stačilo průměrovat funkce jedné proměnné, zatímco k popisu orientace v prostoru potřebujeme dvě sférické souřadnice ϑ a φ .

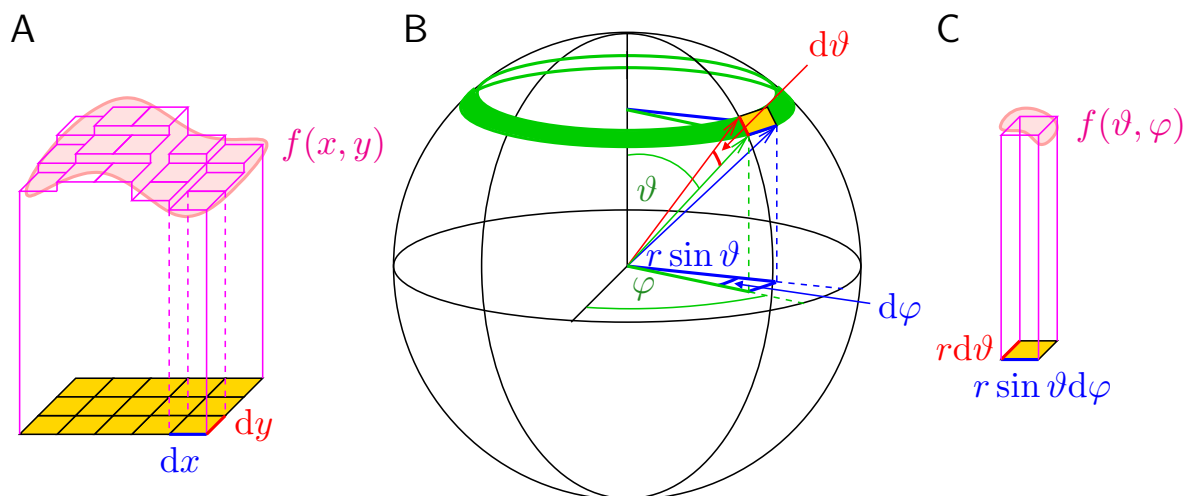
Rozšíření průměrování na funkce dvou kartézských souřadnic je snadné

$$\overline{f(x, y)} = \frac{\int_{x_0}^{x_N} \int_{y_0}^{y_N} f(x, y) dx dy}{\int_{x_0}^{x_N} \int_{y_0}^{y_N} dx dy} = \frac{\int_{x_0}^{x_N} \int_{y_0}^{y_N} f(x, y) dx dy}{(x_N - x_0)(y_N - y_0)}. \quad (10.66)$$

Geometrická interpretace je ukázána na obrázku 10.3A. Průměr funkce $f(x, y)$ odpovídá objemu pod růžovou plochou nad obdélníkem o rozměrech $(x_N - x_0) \times (y_N - y_0)$, vydělenému objemem hranolu o rozměrech $(x_N - x_0) \times (y_N - y_0) \times 1$. Objem pod růžovou plochou je přitom součtem objemů velkého počtu fialových hranolků s nepatrným obsahem podstavy $dx \cdot dy$ (žlutě na obrázku 10.3A). Vážený průměr funkce $f(x, y)$ v celém jejím rozsahu pak je

$$\overline{f(x, y)} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x, y) f(x, y) dx dy. \quad (10.67)$$

S průměrováním závislosti na orientaci je to trochu složitější. Orientaci můžeme popsat pomocí vektoru \vec{r} , který definuje všechny orientace jako body na povrchu koule o poloměru $|r|$ (obrázek 10.3B). Pokud nás nezajímá závislost na vzdálenosti, můžeme pro jednoduchost zvolit $|r| = 1$. Hodnota f závislá na orientaci pak může být popsána pomocí úhlů ϑ a φ . Průměrnou $f(\vartheta, \varphi)$ spočítáme jako integrál hodnot $df(\vartheta, \varphi)$ „nad“ povrchem koule, vydělený obsahem povrchu koule 4π (pro $r = 1$). Integrál „nad“ povrchem koule je součtem integrálů nad úzkými proužky na povrchu koule, z nichž jeden je znázorněn zeleně na obrázku 10.3B. Každý proužek si můžeme rozdělit na malé obdélníčky, z nichž jeden je znázorněn žlutě na obrázku 10.3B. Strana obdélníčku, která je na obrázku 10.3B nakreslena červeně, odpovídá šířce zeleného pásku. Tato šířka je daná délkou oblouku mezi body vymezenými vektory $\vec{r}(\vartheta, \varphi)$ (na obrázku 10.3B zakreslen zeleně) a $\vec{r}(\vartheta - d\vartheta, \varphi)$ (na obrázku 10.3B zakreslen červeně). Strana žlutého obdélníčku, která je na obrázku 10.3B nakreslena modře, odpovídá délce oblouku mezi *průměty* vektorů $\vec{r}(\vartheta, \varphi)$ (na obrázku 10.3B zakreslen zeleně) a $\vec{r}(\vartheta, \varphi + d\varphi)$ (na obrázku 10.3B zakreslen modře). Délka tohoto oblouku je $r \sin \vartheta d\varphi$. Z toho vyplývá, že obsah žlutého obdélníčku je $r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$, nebo jednoduše $\sin \vartheta d\vartheta d\varphi$, protože $r = 1$. Integrovaní „nad“ povrchem koule je sčítání maličkých objemů hranolků podobných těm z obrázku 10.3A. Jeden takový hranolek je nakreslen na obrázku 10.3C. Celkový výsledný integrál je



Obrázek 10.3: Integrovaní ve výpočtu průměrů. Integrovaní funkce $f(x, y)$ (A), integrování funkce $f(\vartheta, \varphi)$ (B) a diferenciál objemu $f(\vartheta, \varphi)r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ (C). Detaily jsou popsány v textu.

$$\int_{\vartheta=0}^{\vartheta=\pi} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} f(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta f(\vartheta, \varphi) \quad (10.68)$$

a průměr se rovná

$$\overline{f(\vartheta, \varphi)} = \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta f(\vartheta, \varphi)}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta} = \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta f(\vartheta, \varphi)}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 du} = \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta f(\vartheta, \varphi)}{4\pi}, \quad (10.69)$$

kde jsme využili substituci

$$u = \cos \vartheta \Rightarrow du = \frac{du}{d\vartheta} d\vartheta = \frac{d \cos \vartheta}{d\vartheta} d\vartheta = -\sin \vartheta d\vartheta. \quad (10.70)$$

V případě váženého průměru

$$\overline{f(\vartheta, \varphi)} = \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta \rho(\vartheta) \mu_z(\vartheta, \varphi)}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \rho(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta}. \quad (10.71)$$

10.9 Energie náboje a dipólu v různých molekulách

Pokud se bude v jedné molekule nacházet náboj Q a v druhé dipól qd , bude výpočet průměrné energie jednodušší. Orientace dipólu vůči náboji můžeme totiž popsat jediným úhlem ϑ . Navíc platí, že nějakou orientaci dipól mít musí, takže pravděpodobnost nalezení dipólu v nějaké orientaci je rovná jedné

$$\int_0^{\pi} \rho(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta = 1. \quad (10.72)$$

Proto

$$\overline{U(\vartheta)} = \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta \rho(\vartheta) U(\vartheta)}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \rho(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta} = \frac{\left(\int_0^{2\pi} d\varphi \right) \left(\int_0^{\pi} \rho^{\text{eq}}(\vartheta) U(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta \right)}{\int_0^{2\pi} d\varphi} = \int_0^{\pi} \rho^{\text{eq}}(\vartheta) U(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta, \quad (10.73)$$

kde $\rho^{\text{eq}}(\vartheta)$ je hustota pravděpodobnosti nalezení určité orientace v termodynamické rovnováze. Tuto hustotu pravděpodobnosti poskytuje Boltzmannův zákon

$$\rho^{\text{eq}}(u) = \frac{e^{-U(u)/RT}}{Z} = \frac{e^{uw}}{Z}, \quad (10.74)$$

kde

$$u = \cos \vartheta, \quad (10.75)$$

$$w = -\frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{dqQ}{r^2 RT} \quad (10.76)$$

a Z je součet všech možných hodnot e^{uw} , zvaný *partiční funkce*. Tento součet můžeme spočítat jako integrál

$$Z = \int_0^{\pi} \rho^{\text{eq}}(\cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta = -\int_1^{-1} e^{uw} du = \int_{-1}^1 e^{uw} du = \frac{e^w - e^{-w}}{w}. \quad (10.77)$$

Při výpočtu integrálu jsme využili toho, že

$$\frac{du}{d\vartheta} = \frac{d(\cos \vartheta)}{d\vartheta} = -\sin \vartheta, \quad (10.78)$$

takže $\sin \vartheta d\vartheta = -du$. Průměrnou energii potom můžeme spočítat

$$\overline{U} = \int_{-1}^1 \rho^{\text{eq}}(u) U(u) du = \frac{-RTw^2}{e^w - e^{-w}} \int_{-1}^1 u e^{uw} du. \quad (10.79)$$

Integrál funkce ue^{uw} je výhodné počítat *per partes*. Vzpomeneme, že derivace součinu je

$$\frac{d(fg)}{du} = \frac{df}{du}g + f\frac{dg}{du} \quad (10.80)$$

a hledáme takové funkce f a g , abychom mohli náš integrál vyjádřit jako

$$\int_{-1}^1 u e^{uw} du = \int_{-1}^1 f \frac{dg}{du} du = \int_{-1}^1 \frac{d(fg)}{du} du - \int_{-1}^1 g \frac{df}{du} du = \int_{-1}^1 d(fg) - \int_{-1}^1 g \frac{df}{du} du = [fg]_{-1}^1 - \int_{-1}^1 g \frac{df}{du} du, \quad (10.81)$$

kde $g \frac{df}{du}$ je funkce, jejíž integrál je známý. Určitě bude dobré využít toho, že

$$\frac{du}{du} = 1 \quad (10.82)$$

a zvolit si $f = u$. Pak nám nezůstane, než považovat e^{uw} za derivaci nějaké funkce g . To ale není velký problém, protože podle pravidla o derivování složené funkce

$$\frac{de^{uw}}{du} = \frac{d(uw)}{du} \frac{de^{uw}}{d(uw)} = we^{uw}, \quad (10.83)$$

takže hledanou funkcí g je $\frac{1}{w}de^{uw}$. Po dosazení za f a g do rovnice 10.81

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 ue^{uw} du &= \int_{-1}^1 \frac{1}{w} d(ue^{uw}) - \int_{-1}^1 \frac{1}{w} e^{uw} du = \frac{1}{w} [ue^{uw}]_{-1}^1 - \frac{1}{w^2} [e^{uw}]_{-1}^1 \\ &= \frac{1}{w} (e^w + e^{-w}) - \frac{1}{w^2} (e^w - e^{-w}). \end{aligned} \quad (10.84)$$

Když tento výsledek dosadíme do rovnice 10.79,

$$\bar{U} = -RTw \frac{(e^w + e^{-w}) - \frac{1}{w}(e^w - e^{-w})}{e^w - e^{-w}} = -RTw \left(\frac{e^w + e^{-w}}{e^w - e^{-w}} - \frac{1}{w} \right) \quad (10.85)$$

10.10 Taylorův rozvoj

V rovnici 10.85 jsme získali přesný výsledek průměrné energie pro různé orientace elektrického dipólu poblíž náboje. Mohli bychom tedy být spokojeni. Poměr součtu a rozdílu exponenciálních funkcí je ale dost složitá závislost. Proto se pokusíme výsledek ještě zjednodušit. Exponenciální funkce jsme pro malé hodnoty v exponentu zjednodušovali už víckrát. Obvyklým předpokladem bylo

$$e^{\Delta t} \approx 1 + \Delta t, \quad (10.86)$$

kde $\Delta t \ll 1$. V rovnici 10.85 by nám to ale moc nepomohlo. Výraz $e^w + e^{-w}$ v závorkách by se zjednodušil

$$\frac{e^w + e^{-w}}{e^w - e^{-w}} - \frac{1}{w} \approx \frac{1 + w + 1 - w}{1 + w - 1 + w} - \frac{1}{w} = \frac{2}{2w} - \frac{1}{w} = \frac{1}{w} - \frac{1}{w} = 0, \quad (10.87)$$

takže bychom žádnou průměrnou energii nezískali. Přesto jsme ale nebyli na úplně špatné cestě, jen se musíme na zjednodušování podívat systematictěji.

Představme si, že máme funkci g_0 , která je n -tou derivací nějaké jiné funkce f

$$g = \frac{d^n f(t)}{dt^n}. \quad (10.88)$$

Zkusme spočítat integrál g pro proměnnou t v rozsahu od t_0 po nějakou hodnotu t_1

$$g_1 = \int_{t_0}^{t_1} g dt = \int_{t_0}^{t_1} \frac{d^n f(t)}{dt^n} dt = \frac{d^{n-1} f(t_1)}{dt^{n-1}} - \frac{d^{n-1} f(t_0)}{dt^{n-1}}. \quad (10.89)$$

Předpokládejme, že výpočet opakujeme mnohokrát pro stejné t_0 , ale různá t_1 . Ve výsledném vztahu pak bude t_0 konstantou a t_1 proměnnou, $d^{n-1} f(t_1)/dt^{n-1}$ bude funkce proměnné t_1 a $d^{n-1} f(t_0)/dt^{n-1}$ bude jedno konkrétní číslo. Abychom to zdůraznili, nahradíme si t_1 obecným t

$$g_1(t) = \frac{d^{n-1}f(t)}{dt^{n-1}} - \frac{d^{n-1}f(t_0)}{dt^{n-1}}. \quad (10.90)$$

V dalším kroku spočítáme stejný integrál pro g_1

$$g_2 = \int_{t_0}^{t_1} g_1 dt = \int_{t_0}^{t_1} \frac{d^{n-1}f(t)}{dt^{n-1}} dt - \frac{d^{n-1}f(t_0)}{dt^{n-1}} \int_{t_0}^{t_1} dt = \frac{d^{n-2}f(t_1)}{dt^{n-2}} - \frac{d^{n-2}f(t_0)}{dt^{n-2}} - \frac{d^{n-1}f(t_0)}{dt^{n-1}}(t_1 - t_0). \quad (10.91)$$

Tento integrál opět napočítáme pro různá t_1 , která budeme považovat za proměnnou, a v zápise tedy t_1 nahradíme obecným t

$$g_2(t) = \frac{d^{n-2}f(t)}{dt^{n-2}} - \frac{d^{n-2}f(t_0)}{dt^{n-2}} - \frac{d^{n-1}f(t_0)}{dt^{n-1}}(t - t_0). \quad (10.92)$$

Dále budeme integrovat g_2 . Přitom využijeme toho, že $d(t - t_0)/dt = 1$ a při integrování posledních dvou členů zavedeme substituci $t - t_0 = \Delta t$

$$\begin{aligned} g_3 &= \int_{t_0}^{t_1} g_2(t) dt = \int_{t_0}^{t_1} \frac{d^{n-2}f(t)}{dt^{n-2}} dt - \frac{d^{n-2}f(t_0)}{dt^{n-2}} \int_0^{\Delta t_1} d\Delta t - \frac{d^{n-1}f(t_0)}{dt^{n-1}} \int_0^{\Delta t_1} \Delta t d\Delta t \\ &= \frac{d^{n-3}f(t_1)}{dt^{n-3}} - \frac{d^{n-3}f(t_0)}{dt^{n-3}} - \frac{d^{n-2}f(t_0)}{dt^{n-2}} \Delta t_1 - \frac{d^{n-1}f(t_0)}{dt^{n-1}} \frac{\Delta t_1^2}{2}. \end{aligned} \quad (10.93)$$

Stejně zintegrujeme g_3 po záměně $t_1 \rightarrow t$

$$\begin{aligned} g_4 &= \int_{t_0}^{t_1} g_3(t) dt = \int_{t_0}^{t_1} \frac{d^{n-3}f(t)}{dt^{n-3}} dt - \frac{d^{n-3}f(t_0)}{dt^{n-3}} \int_0^{\Delta t_1} d\Delta t - \frac{d^{n-2}f(t_0)}{dt^{n-2}} \int_0^{\Delta t_1} \Delta t d\Delta t - \frac{d^{n-1}f(t_0)}{dt^{n-1}} \int_0^{\Delta t_1} \frac{\Delta t^2}{2} d\Delta t \\ &= \frac{d^{n-4}f(t_1)}{dt^{n-4}} - \frac{d^{n-4}f(t_0)}{dt^{n-4}} - \frac{d^{n-3}f(t_0)}{dt^{n-3}} \Delta t_1 - \frac{d^{n-2}f(t_0)}{dt^{n-2}} \frac{\Delta t_1^2}{2} - \frac{d^{n-1}f(t_0)}{dt^{n-1}} \frac{\Delta t_1^3}{3 \cdot 2}. \end{aligned} \quad (10.94)$$

Když budeme celý postup opakovat n -krát, získáme

$$g_n = f(t) - f(t_0) - (t - t_0) \frac{df(t_0)}{dt} - \frac{(t - t_0)^2}{2!} \frac{d^2f(t_0)}{dt^2} - \dots - \frac{d^{n-2}f(t_0)}{dt^{n-2}} \frac{(t - t_0)^{n-2}}{(n-2)!} - \frac{d^{n-1}f(t_0)}{dt^{n-1}} \frac{(t - t_0)^{n-1}}{(n-1)!}. \quad (10.95)$$

Převedením $f(t)$ na levou stranu a g_n na pravou stranu dojdeme k vyjádření funkce $f(t)$

$$f(t) = f(t_0) - (t - t_0) \frac{df(t_0)}{dt} - \frac{(t - t_0)^2}{2!} \frac{d^2f(t_0)}{dt^2} - \dots - \frac{(t - t_0)^{n-2}}{(n-2)!} \frac{d^{n-2}f(t_0)}{dt^{n-2}} - \frac{(t - t_0)^{n-1}}{(n-1)!} \frac{d^{n-1}f(t_0)}{dt^{n-1}} + g_n. \quad (10.96)$$

Připomeňme, že g_n je n -násobný integrál funkce $g_0 = d^n f(t)/dt^n$. Obecně je tedy g_n nějaká funkce proměnné t . Pro některé funkce $f(t)$ se ale hodnota integrálu g_n blíží nule pro $n \rightarrow \infty$. Takové funkce můžeme zapsat jako nekonečné řady

$$f(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d^n f(t_0)}{dt^n} \cdot \frac{(t - t_0)^n}{n!}. \quad (10.97)$$

Tomuto způsobu zápisu se říká *Taylorův rozvoj* a nekonečné řady v tomto zápisu se označují jako *Taylorovy řady*. Pokud $g_n \rightarrow 0$ pro $n \rightarrow \infty$, je nekonečná Taylorova řada přesným zápisem funkce $f(t)$. Pro rozhodnutí, zda se g_n blíží k nule pro $n \rightarrow \infty$, je užitečná následující úvaha.

Při výpočtu g_n integrujeme n -tou derivaci funkce $f(t)$. Tato derivace je konečnou zase nějaká funkce, řekněme ji třeba $D(t)$. Nejvyšší a nejnižší hodnotu této funkce pro interval $\langle t_0, t_1 \rangle$ si označíme H a h . Integrál $D(t)$ v mezích od t_0 do t_1 je rovný obsahu plochy pod grafem $D(t)$ v rozmezí od t_0 do t_1 . Tento obsah je určitě menší, než obsah obdélníku šířky $t_1 - t_0$ a výšky H , a určitě větší, než obsah obdélníku šířky $t_1 - t_0$ a výšky h . Zmíněné obdélníky jsou přitom integrály konstantních funkcí H a h v mezích od t_0 do t_1 . Je také jasné, že integrál $D(t)$ se rovná obsahu obdélníku šířky $t_1 - t_0$ a nějaké výšky η , což je hodnota $D(\tau)$ pro nějaké τ v intervalu $\langle t_0, t_1 \rangle$. Při počítání dvojného integrálu bude integrál rovný objemu pod plochou grafu $D(t)$ nad čtvercem rozměrů $(t_1 - t_0) \times (t_1 - t_0)$. Tento objem je menší, než objem hranolu výšky H nad základnou $(t_1 - t_0) \times (t_1 - t_0)$, a větší, než objem hranolu výšky h nad stejnou základnou. Objemy hranolů jsou přitom dvojně integrály konstantních funkcí H a h v mezích od t_0 do t_1 v obou rozměrech. Opět musí existovat takové τ , že hranol se základnou $(t_1 - t_0) \times (t_1 - t_0)$ a výškou $D(\tau)$ má stejný objem, jako dvojný integrál $D(t)$. Vícenásobné integrály už si graficky znázornit nedokážeme. I pro ně však platí, že (1) n -násobný integrál funkce $D(t)$ je větší, než n -násobný integrál konstantní funkce H , a menší, než n -násobný integrál konstantní funkce h pro stejné meze, a (2), že musí existovat hodnota $t = \tau$, pro kterou je n -násobný integrál konstantní funkce $D(\tau)$ stejný, jako n -násobný integrál $D(t)$. Integrály konstantních funkcí spočítáme snadno s použitím substituce $\Delta t = t - t_0$

$$\int_0^{\Delta t} d\Delta t \cdots n\text{-krát} \cdots \int_0^{\Delta t} K d\Delta t = K \int_0^{\Delta t} d\Delta t \cdots n\text{-krát} \cdots \int_0^{\Delta t} d\Delta t = K \frac{\Delta t^n}{n!}, \quad (10.98)$$

kde K je H , h , nebo $D(\tau)$. Z toho vyplývá, že

$$\frac{(t - t_0)^n}{n!} h \leq g_n = \frac{(t - t_0)^n}{n!} \cdot \frac{d^n f(\tau)}{dt^n} \leq \frac{(t - t_0)^n}{n!} H \quad (10.99)$$

pro nějaké τ mezi t_0 a t . Pokud výraz rovnající se g_n v rovnici 10.99 klesá k nule, když víc a víc zvětšujeme n , popisuje Taylorova řada přesně funkci $f(t)$.

To, jestli g_n klesá k nule, nebo ne, zjistíme porovnáním hodnot g_n v rovnici 10.99 pro n a $n - 1$. Například všechny derivace exponenciální funkce $f(t) = e^t$ se rovnají e^t , takže hodnota $\frac{d^n f(\tau)}{dt^n}$ v rovnici 10.99 je rovná e^τ pro jakékoli n . Zbývá nám tedy porovnat $(t - t_0)^n/n!$ a $(t - t_0)^{n-1}/(n - 1)!$

$$\begin{aligned} \frac{g_n}{g_{n-1}} &= \frac{(t - t_0)^n}{(t - t_0)^{n-1}} \frac{(n - 1)!}{n!} = \frac{t - t_0}{n} \Rightarrow \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{g_n}{g_{n-1}} \right) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{t - t_0}{n} \right) = 0 \\ &\Rightarrow \lim_{n \rightarrow \infty} (g_n) = 0 \cdot g_{n-1} = 0. \end{aligned} \quad (10.100)$$

Díky tomu, že všechny derivace exponenciální funkce $f(t) = e^t$ se rovnají e^t , je také snadné spočítat Taylorův rozvoj exponenciální funkce. Pro $t_0 = 0$ jsou všechny derivace v řadě $e^0 = 1$ a řada má tvar

$$f(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} = 1 + t + \frac{t^2}{2!} + \frac{t^3}{3!} + \frac{t^4}{4!} \cdots \quad (10.101)$$

Nejčastějším využitím Taylorova rozvoje je nahrazení nějaké složité funkce proměnné t v okolí bodu t_0 funkcí polynomiální, se kterou umíme dobře zacházet. Pokud se hodnoty vyšších členů Taylorovy řady rychle snižují, je dostatečně dobrým přibližným vyjádřením funkce $f(t)$ několik málo nejnižších členů Taylorovy řady. Naše zjednodušení $e^{\Delta t} \approx 1 + \Delta t$ je vlastně použitím prvních dvou členů (konstantního a lineárního) Taylorovy řady.

Pro zjednodušení vztahu v rovnici 10.85 se nám vyplatí začít s celou Taylorovou řadou

$$e^{\pm w} = \frac{1}{0!}(\pm w)^0 + \frac{1}{1!}(\pm w)^1 + \frac{1}{2!}(\pm w)^2 + \frac{1}{3!}(\pm w)^3 + \dots = 1 \pm w + \frac{1}{2}w^2 \pm \frac{1}{6}w^3 + \dots \quad (10.102)$$

Protože jsme předpokládali, že $d \ll r$, můžeme také předpokládat, že $w \ll 1$. Proto můžeme zanedbat vysoké mocniny w . Jmenovatel prvního zlomku ve výsledku rovnice 10.85 je pro velmi malá w přibližně

$$e^w - e^{-w} \approx 1 + w + \dots - 1 + w - \dots \approx 2w. \quad (10.103)$$

Při vyčíslení čitatele musíme být ale opatrnější. Po převedení na společného jmenovatele $w(e^w - e^{-w})$ bude čítec $w(e^w + e^{-w}) - (e^w - e^{-w})$. Kdybychom v jeho rozvoji zanedbali všechny mocniny vyšší než první, vyliči bychom s vaničkou i dítě: získali bychom nulu. Když ale zachováme mocniny až do w^3 , získáme

$$w(e^w + e^{-w}) - (e^w - e^{-w}) \approx w(2 + w^2) - (2w + \frac{1}{3}w^3) = (2w + w^3) - (2w + \frac{1}{3}w^3) = \frac{2}{3}w^3. \quad (10.104)$$

Celkově tedy

$$\bar{U} = -RTw \frac{w(e^w + e^{-w}) - (e^w - e^{-w})}{w(e^w - e^{-w})} \approx -RTw \frac{\frac{2}{3}w^3}{w \cdot 2w} = \frac{RTw^2}{3} = -\frac{1}{3RT} \left(\frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{qdQ}{r^2} \right)^2, \quad (10.105)$$

kde je červeně vyznačen rozdíl od energie dipólu a náboje pevně zakotvených v jedné molekule.

10.11 Energie dvou elektrických dipólů v různých molekulách

Výpočet průměrné energie interakce elektrických dipólů ve dvou molekulách, které se mohou vůči sobě volně otáčet, jak ukazuje obrázek 10.2, je dosti zdlouhavý. Při počítání průměrů musíme integrovat přes všechny tři úhly $\vartheta_1, \vartheta_2, \varphi_2$. Exponenciální člen Boltzmannova zákona můžeme opět psát jako

$$e^{-U/RT} = e^{uw}, \quad (10.106)$$

kde

$$w = -\frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r} \frac{d_1}{r} \frac{d_2}{r} \quad (10.107)$$

podobně jako ve vztahu pro náboj a dipól, ale

$$u = \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos \varphi_2 - 2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2. \quad (10.108)$$

Průměrnou energii pak počítáme jako

$$\bar{U} = \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi \int_0^\pi U e^{uw} \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 \sin \vartheta_2 d\vartheta_2}{Z} = \frac{-RTw \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi \int_0^\pi u e^{uw} \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 \sin \vartheta_2 d\vartheta_2}{\int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi \int_0^\pi e^{uw} \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 \sin \vartheta_2 d\vartheta_2}. \quad (10.109)$$

Vztah se velmi zjednoduší, když si uvědomíme, že

$$ue^{uw} = \frac{de^{uw}}{dw}. \quad (10.110)$$

Protože w nezávisí na úhlech $\vartheta_1, \vartheta_2, \varphi_2$, můžeme podle w derivovat celý integrál. Integrál v čitateli je tak vlastně derivací partiční funkce Z podle w :

$$\bar{U} = \frac{-RTw \frac{dZ}{dw}}{Z}. \quad (10.111)$$

Když si uvědomíme, že

$$\frac{d(\ln Z)}{dZ} = \frac{1}{Z}, \quad (10.112)$$

můžeme psát

$$\bar{U} = -RTw \frac{d(\ln Z)}{dw} = -RTw \frac{d}{dw} \ln \left(\int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi \int_0^\pi e^{uw} \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 \right). \quad (10.113)$$

Při výpočtu integrálu Z můžeme opět exponenciální závislost vyjádřit jako mocninnou řadu

$$e^{uw} = \frac{1}{0!}(uw)^0 + \frac{1}{1!}(uw)^1 + \frac{1}{2!}(uw)^2 + \frac{1}{3!}(uw)^3 + \dots = 1 + uw + \frac{1}{2}(uw)^2 + \frac{1}{6}(uw)^3 + \dots \quad (10.114)$$

a předpokládat, že $w \ll 1$. Tentokrát budeme moci zanedbat všechny mocniny vyšší než druhou a integrovat výraz

$$\begin{aligned} \left(1 + uw + \frac{1}{2}(uw)^2 \right) \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 &= \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 + w \sin^2 \vartheta_1 \sin^2 \vartheta_2 \cos \varphi_2 - 2w \sin \vartheta_1 \cos \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos \vartheta_2 + \\ &+ 2w^2 \cos^2 \vartheta_1 \cos^2 \vartheta_2 \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 - 2w^2 \sin^2 \vartheta_1 \cos \vartheta_1 \sin^2 \vartheta_2 \cos \vartheta_2 \cos \varphi_2 + \frac{w^2}{2} \sin^3 \vartheta_1 \sin^3 \vartheta_2 \cos^2 \varphi_2 \end{aligned} \quad (10.115)$$

Integrály výrazů obsahujících $\cos \varphi_2$ musí být rovné nule, protože integrujeme přes celou periodu (přes všechna φ_2 od nuly do 2π) a integrály funkcí sinus a kosinus přes celou periodu (úměrné průměrným hodnotám těchto funkcí) jsou nulové. Ze stejného důvodu je nulový integrál výrazu

$$2 \sin \vartheta_1 \cos \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos \vartheta_2 = \frac{1}{2} \sin(2\vartheta_1) \sin(2\vartheta_2), \quad (10.116)$$

protože úhly ϑ_1 a ϑ_2 integrujeme od nuly do π , což odpovídá celé periodě pro $2\vartheta_1$ a $2\vartheta_2$ (od nuly do 2π). Stačí nám tedy spočítat integrály třech výrazů. Výpočet usnadní substituce $u_1 = \cos \vartheta_1$ a $u_2 = \cos \vartheta_2$, pro které platí $du_1 = \sin \vartheta_1 d\vartheta_1$ a $du_2 = \sin \vartheta_2 d\vartheta_2$.

První integrál je

$$\int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi \int_0^\pi \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 = \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_1^{-1} \int_1^{-1} du_1 du_2 = [\varphi_2]_0^{2\pi} [u_1]_1^{-1} [u_2]_1^{-1} = 8\pi. \quad (10.117)$$

Druhý integrál je

$$\begin{aligned}
2w^2 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi \int_0^\pi \cos^2 \vartheta_1 \cos^2 \vartheta_2 \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 &= 2w^2 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_1^{-1} \int_1^{-1} u_1^2 u_2^2 du_1 du_2 \\
&= 2w^2 [\varphi_2]_0^{2\pi} \left[\frac{u_1^3}{3} \right]_1^{-1} \left[\frac{u_2^3}{3} \right]_1^{-1} = \frac{16}{9} \pi w^2.
\end{aligned} \tag{10.118}$$

Při řešení třetího integrálu navíc využijeme toho, že $\cos^2 \varphi_2 = \frac{1}{2}(1 + \cos(2\varphi_2))$. Integrál členu $\cos(2\varphi_2)$ přes dvě celé periody (pro φ_2 od nuly do 2π , tedy pro $2\varphi_2$ od nuly do 4π) je nula. Stačí tedy spočítat

$$\begin{aligned}
\frac{w^2}{4} \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi \int_0^\pi \sin^3 \vartheta_1 \sin^3 \vartheta_2 d\vartheta_1 d\vartheta_2 &= \frac{w^2}{4} \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi \int_0^\pi (1 - \cos^2 \vartheta_1)(1 - \cos^2 \vartheta_2) \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 \\
&= \frac{w^2}{4} \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_1^{-1} \int_1^{-1} (1 - u_1^2)(1 - u_2^2) du_1 du_2 = \frac{w^2}{4} [\varphi_2]_0^{2\pi} \left[\frac{u_1 - u_1^3}{3} \right]_1^{-1} \left[\frac{u_2 - u_2^3}{3} \right]_1^{-1} = \frac{8}{9} \pi w^2.
\end{aligned} \tag{10.119}$$

Sečtením integrálů získáme $Z = 8\pi(1 + w^2/3)$. Podle rovnice 10.113 musíme $\ln Z$ zderivovat podle w :

$$\frac{d(\ln Z)}{dw} = \frac{d(\ln(8\pi(1 + w^2/3)))}{dw} = \frac{d(\ln 8\pi + \ln(1 + w^2/3))}{dw} = \frac{2w/3}{1 + w^2/3} \approx \frac{2w}{3}, \tag{10.120}$$

kde jsme v posledním kroku předpokládali, že $w \ll 1$.
 Dosazením do rovnice 10.113 získáme výsledný vztah,

$$\bar{U} = -RTw \frac{d(\ln Z)}{dw} = -RT \frac{w^2}{3} = -\frac{2}{3RT} \left(\frac{N_A}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r} \frac{d_1}{r} \frac{d_2}{r} \right)^2, \tag{10.121}$$

ve kterém jsou červeně zvýrazněny rozdíly od vztahu pro energii dvou iontů.

10.12 Debyeova–Hückelova teorie

Dalším stránkou elektrostatických interakcí je ovlivnění energie iontu přítomností ostatních iontů v okolí. Debye a Hückel popsali roztoky iontů následujícím způsobem. Zkoumaný ion položili do středu souřadné soustavy a ostatní ionty v okolí popsali jako rozložení hustoty elektrického náboje ρ . Přitom předpokládali, že rozložení hustoty náboje kolem pozorovaného iontu je sféricky symetrické. To samozřejmě není příliš realistické, pokud ostatní ionty nejsou hodně daleko (za nízkých koncentrací). Sféricky symetrické rozložení náboje má ale obrovskou výhodu výpočetní. Umožní nám zapsat Poissonovu rovnici (rovnice 10.10) ve tvaru, který je snadno řešitelný, což pro rovnice s parciálními druhými derivacemi není zdaleka samozřejmé.

Poissonovu rovnici si nejprve vyjádříme ve sférických souřadnicích, stejně jako v případě rovnice popisující prostorovou závislost sféricky symetrické translační difuze. Poissonova rovnice tak získá tvar

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) = -\frac{\rho}{\epsilon} \tag{10.122}$$

(parciální derivace jsme nahradili obyčejnými, protože na jiné proměnné, než r , potenciál nezávisí). Kromě symetrického rozložení náboje je dalším omezením Debyeovy–Hückelovy teorie, že ignoruje molekuly rozpouštědla. Rozpouštědlo, zvláště polární, ovšem dramaticky ovlivňuje volnou energii roztoků iontů, protože orientace molekul rozpouštědla vyžaduje nemalou práci, která spolyká větší část potenciální energie. V upravené Poissonově rovnici se to snažíme postihnout tím, že permitivitu vakua ϵ_0 nahradíme nějakou jinou konstantou ϵ . Opět jde jen o hrubé přiblížení, které nebude fungovat například poblíž rozhraní s jiným prostředím.

S vědomím všech zmíněných omezení zkusíme nějak vyjádřit rozložení hustoty náboje. Pro každý ion v okolí platí, že práce, kterou musíme vykonat, abychom ion číslo i o náboji Q_i přenesli z nekonečna do místa s potenciálem ϕ , se rovná potenciální energii $Q_i\phi$. Podle Boltzmannova zákona (rovnice 5.33) je poměr počtu iontů s energií $Q_i\phi$ k počtu iontů s průměrnou energií $\bar{\mathcal{E}}$ v nějakém objemu rovný

$$\frac{n_i}{\bar{n}_i} = e^{-\frac{Q_i\phi - \bar{\mathcal{E}}}{k_B T}}. \quad (10.123)$$

Vzhledem k tomu, že navenek jsou roztoky iontů elektricky neutrální, je průměrná energie všech kladných a záporných iontů nulová. Celková hustota náboje v objemu V je součet všech nábojů vydělený objemem V

$$\rho = \sum_{i=1}^N Q_i \frac{\bar{n}_i}{V} e^{-\frac{Q_i\phi}{k_B T}}. \quad (10.124)$$

Řekli jsme si, že Debyeova–Hückelova teorie je rozumným přiblížením jen pro zředěné roztoky, kde jsou náboje daleko od sebe. Pokud jsou náboje hodně vzdálené od zkoumaného náboje, budou energie $Q_i\phi$ nižší než kinetické energie iontů a tedy i než $k_B T$. Kdyby tomu tak nebylo, neroztptýlily by se ionty difúzí v celém objemu roztoku, ale elektrostatické síly by je přitáhly k sobě a ionty by vytvořily iontový krystal. Proto můžeme exponenciální funkci nahradit Taylorovým rozvojem

$$\rho = \sum_{i=1}^N Q_i \frac{\bar{n}_i}{V} \left(1 - \frac{Q_i\phi}{k_B T} + \dots \right) = \sum_{i=1}^N Q_i \frac{\bar{n}_i}{V} - \frac{\phi}{k_B T} \sum_{i=1}^N \frac{\bar{n}_i}{V} Q_i^2 + \dots \quad (10.125)$$

První člen rozvoje se musí rovnat nule, aby byl roztok elektricky neutrální, a vyšší členy můžeme pro $Q_i\phi \ll k_B T$ zanedbat, takže Poissonovu rovnici můžeme zapsat

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) = \frac{\phi}{\epsilon k_B T} \sum_{i=1}^N \frac{\bar{n}_i}{V} Q_i^2 = \frac{\phi}{r_D^2}, \quad (10.126)$$

kde jsme na pravé straně všechno kromě potenciálu zahrnuli do parametru $1/r_D^2$ (proč jsme zvolili právě tento zápis, si ukážeme za chvíli). Této rovnici se říká *Poissonova–Boltzmannova*. Co nám brání tuto rovnici vyřešit? V závorce v levé straně nám r^2 překáží v tom, abychom jednoduše vyjádřili druhou derivaci nějaké proměnné. Tento problém jsme ale již řešili v části 9.4. Substitucí $f = r\rho$ jsme rovnici 9.36, obsahující stejný problematický člen, jako Poissonova–Boltzmannova rovnice, převedli na rovnici 9.39 s druhou derivací podle r . Zkusme obdobně nahradit $r\phi$ novou funkcí u . Když si zapíšeme levou stranu Poissonovy–Boltzmannovy rovnice s funkcí u

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(\frac{d(ru)}{dr} - 2u \right) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(u + r \frac{du}{dr} - 2u \right) = \frac{1}{r^2} \left(\frac{du}{dr} + \frac{du}{dr} + r \frac{d^2u}{dr^2} - 2 \frac{du}{dr} \right) = \frac{1}{r} \frac{d^2u}{dr^2} = \frac{\phi}{r_D^2}, \quad (10.127)$$

získáme jako v části 9.4 rovnici pouze s druhou derivací. Vynásobením obou stran r dojdeme k rovnici

$$\frac{d^2 u}{dr^2} = \frac{u}{r_D^2}, \quad (10.128)$$

kteřou už budeme umět vyřešit. Rovnice nám totiž říká, že druhou derivací funkce u je (až na kladnou konstantu $1/r_D^2$) tatáž funkce. Takto se chová funkce exponenciální

$$\frac{d}{dr} e^{\pm kr} = \pm k e^{\pm kr} \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2}{dr^2} = k^2 e^{\pm kr}. \quad (10.129)$$

Z toho vyplývá, že řešením Poissonovy–Boltzmannovy rovnice je buď $e^{\frac{r}{r_D}}$, nebo $e^{-\frac{r}{r_D}}$, nebo jejich lineární kombinace

$$u = A_+ e^{\frac{r}{r_D}} + A_- e^{-\frac{r}{r_D}}. \quad (10.130)$$

Výrazy v exponentu musí být bezrozměrné. To nám říká, že r_D má rozměr délky. Proto jsme v Poissonově–Boltzmannově rovnici shrnuli konstanty do výrazu $1/r_D^2$, ve kterém se vyskytuje r_D . Těto konstantě se říká Debyeova délka. Hodnotu konstant A_+ a A_- určíme z okrajových podmínek, když se od funkce u vrátíme k potenciálu ϕ

$$\phi = A_+ \frac{e^{\frac{r}{r_D}}}{r} + A_- \frac{e^{-\frac{r}{r_D}}}{r}. \quad (10.131)$$

Potenciál ϕ je nulový pro $r \rightarrow \infty$. Člen s A_- se skutečně k nule blíží. K čemu se blíží A_+ zjistíme podobně jako v rovnici 6.35. Protože čitatel i jmenovatel v limitě

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \frac{e^{\frac{z}{r_D}}}{z} = \frac{\infty}{\infty} \quad (10.132)$$

jsou nekonečné, spočítáme, jak rychle se hodnoty v čitateli a jmenovateli k nekonečnu blíží. To nám podle L'Hospitalova pravidla řeknou jejich derivace

$$\frac{de^{\frac{r}{r_D}}}{dr} = \frac{1}{r_D} e^{\frac{r}{r_D}}, \quad \frac{dr}{dr} = 1, \quad \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{\frac{1}{r_D} e^{\frac{z}{r_D}}}{1} = \frac{\infty}{1} = \infty. \quad (10.133)$$

Jak vidíme, člen s A_+ se blíží nekonečnu, protože exponenciální funkce v čitateli roste rychleji, než lineární v jmenovateli. Aby byl potenciál nulový, musí být $A_+ = 0$. Hodnotu A_- získáme, když porovnáme pravé strany rovnic 10.122 a 10.126

$$-\frac{\rho}{\epsilon} = \frac{\phi}{r_D^2} = \frac{A_-}{r_D^2} \frac{e^{-\frac{r}{r_D}}}{r}. \quad (10.134)$$

V elektricky neutrálním roztoku je integrál nábojové hustoty ρ v celém okolí zkoumaného iontu (tedy od iontového poloměru r_0 do nekonečna) rovný náboji zkoumaného iontu Q_0 s opačným znaménkem

$$Q_0 = - \int_{V_{\text{okolí}}} \rho dV = - \int_{r_0}^{\infty} 4\pi r^2 \rho dr = \frac{4\pi A_- \epsilon}{r_D^2} \int_{r_0}^{\infty} r e^{-\frac{r}{r_D}} dr. \quad (10.135)$$

Takový integrál jsme řešili metodou *per partes* v rovnici 10.81. Když si jako funkce f a g z rovnice 10.81 zvolíme r a $-r_D e^{-\frac{r}{r_D}}$, je řešení

$$\int_{r_0}^{\infty} r e^{-\frac{r}{r_D}} dr = \int_{r_0}^{\infty} f \frac{dg}{dr} dr = \int_{r_0}^{\infty} \frac{d(fg)}{dr} dr - \int_{r_0}^{\infty} g \frac{df}{dr} dr = \int_{r_0}^{\infty} d(fg) - \int_{r_0}^{\infty} g \frac{df}{dr} dr = [fg]_{r_0}^{\infty} - \int_{r_0}^{\infty} g \frac{df}{dr} dr. \quad (10.136)$$

Po dosazení za f a g (a opět s použitím L'Hospitalova pravidla)

$$\int_{r_0}^{\infty} r e^{-\frac{r}{r_D}} dr = \left[-r r_D e^{-\frac{r}{r_D}} \right]_{r_0}^{\infty} + \int_{r_0}^{\infty} r_D e^{-\frac{r}{r_D}} dr = \left[-r r_D e^{-\frac{r}{r_D}} \right]_{r_0}^{\infty} - \left[r_D^2 e^{-\frac{r}{r_D}} \right]_{r_0}^{\infty} = (r_0 + r_D) r_D e^{-\frac{r_0}{r_D}}, \quad (10.137)$$

takže

$$Q_0 = \frac{4\pi A_- \epsilon}{r_D^2} (r_0 + r_D) r_D e^{-\frac{r_0}{r_D}} \quad (10.138)$$

a odtud

$$A_- = \frac{Q_0}{4\pi \epsilon} \frac{r_D}{r_0 + r_D} e^{\frac{r_0}{r_D}}. \quad (10.139)$$

Celkový potenciál je tedy

$$\phi = A_- \frac{e^{-\frac{r}{r_D}}}{r} = \frac{Q_0}{4\pi \epsilon} \frac{r_D}{r_0 + r_D} e^{\frac{r_0}{r_D}} \frac{e^{-\frac{r}{r_D}}}{r}. \quad (10.140)$$

Když od tohoto potenciálu odečteme potenciál zkoumaného iontu, podle Coulombova zákona rovný $\frac{1}{4\pi \epsilon} \frac{Q_0}{r}$, získáme potenciál ostatních iontů (iontové atmosféry okolo zkoumaného iontu)

$$\phi_{\text{atm}} = \frac{Q_0}{4\pi \epsilon} \frac{r_D}{r_0 + r_D} e^{\frac{r_0}{r_D}} \frac{e^{-\frac{r}{r_D}}}{r} - \frac{1}{4\pi \epsilon} \frac{Q_0}{r} = \frac{1}{4\pi \epsilon} \frac{Q_0}{r} \left(\frac{r_D}{r_0 + r_D} e^{\frac{r_0}{r_D}} e^{-\frac{r}{r_D}} - 1 \right). \quad (10.141)$$

Tento potenciál se ve vzdálenosti, kam se mohou ostatní ionty ke zkoumanému iontu nejlépe přiblížit (iontový poloměr r_0), rovná

$$\phi_{\text{atm}}(r_0) = \frac{1}{4\pi \epsilon} \frac{Q_0}{r_0} \left(\frac{r_D}{r_0 + r_D} e^{\frac{r_0}{r_D}} e^{-\frac{r_0}{r_D}} - 1 \right) = \frac{1}{4\pi \epsilon} \frac{Q_0}{r_0} \left(\frac{r_D}{r_0 + r_D} - 1 \right) = -\frac{1}{4\pi \epsilon} \frac{Q_0}{r_0 + r_D}. \quad (10.142)$$

Protože ve zředěných roztocích je $r_0 \ll r_D$,

$$\phi_{\text{atm}}(r_0) \approx -\frac{1}{4\pi \epsilon} \frac{Q_0}{r_D}. \quad (10.143)$$

Potenciál iontové atmosféry nám umožňuje spočítat tu část Gibbsovy volné energie roztoku, která souvisí s tím, že roztok obsahuje nabitě ionty. Tento příspěvek se rovná práci, kterou bychom museli vynaložit na to, abychom nějakým kouzlem zvýšili náboj iontu z nuly na Q_0

$$\Delta G_{\text{el}} = W = \int_0^{Q_0} \phi_{\text{atm}}(r_0) dQ = -\frac{1}{4\pi \epsilon} \frac{1}{r_0 + r_D} \int_0^{Q_0} Q dQ = -\frac{1}{8\pi \epsilon} \frac{1}{r_0 + r_D} Q_0^2 \approx -\frac{1}{8\pi \epsilon r_D} Q_0^2. \quad (10.144)$$

Pro popis souvisejících vlivů na chování reálných roztoků byl zaveden *aktivitní koeficient* γ , pro který platí

$$\ln \gamma = \frac{\Delta G_{\text{el}}}{k_B T} = -\frac{1}{8\pi \epsilon k_B T} \frac{1}{r_0 + r_D} Q_0^2 \approx -\frac{Q_0^2}{8\pi \epsilon r_D k_B T} = -\frac{Q_0^2}{8\pi \epsilon k_B T} \sqrt{\frac{1}{\epsilon k_B T} \sum_{i=1}^N \frac{\bar{n}_i}{V} Q_i^2}, \quad (10.145)$$

kde výraz pod odmocninou je pro zředěné roztoky úměrný *iontové síle* I .

Kapitola 11

Vibrace

The career of a young theoretical physicist consists of treating the harmonic oscillator in ever-increasing levels of abstraction.

Sidney R. Coleman

Matematika: Diferenciální rovnice druhého řádu, druhé derivace goniometrických funkcí, Legendrova transformace, soustavy diferenciálních rovnic druhého řádu, separace proměnných, komplexní čísla v exponenciálním tvaru, homogenní a nehomogenní soustavy lineárních rovnic a jejich maticový zápis, Gaussova eliminační metoda, vlastní hodnoty a vlastní vektory, determinanty, charakteristický polynom, vektorový součin a kolmost vektorů.

11.1 Harmonický oscilátor

V chemii se často setkáváme s *periodickými jevy*, a to jak v čase, tak i v prostoru. Jedním z nejjednodušších příkladů jsou *vibrace*, například atomů v molekulách. Síly, které určují kmitání atomů kolem jejich rovnovážných poloh, mají svůj původ ve složitých elektrických interakcích jader a elektronů v molekulách. Intuitivní představu nám ale poskytne makroskopický objekt zvaný pružina (obrázek 11.1).

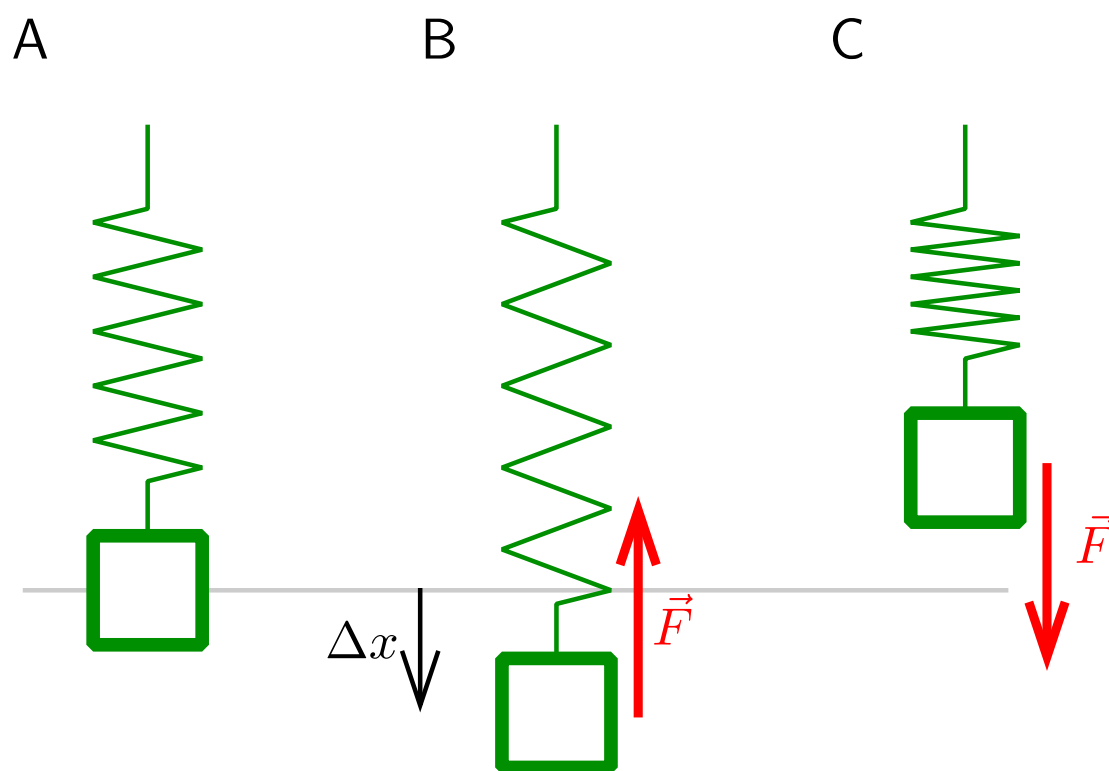
Když pověsíme na svislou pružinu závaží, bude na ně působit rozdíl (neboli vektorový součet) dvou sil: tíhy, táhnoucí závaží dolů, a silou pružnosti, táhnoucí závaží nahoru. Kdyby se pružina chovala jako ideální *harmonický oscilátor*, byla by výsledná síla F úměrná výchylce závaží od jeho rovnovážné polohy $F = -k\Delta x$. Konstantě této úměrnosti k se říká *tuhost pružiny* a výchylku můžeme při vhodné volbě souřadné soustavy považovat za souřadnici polohy závaží $x = \Delta x$. Podle druhého Newtonova zákona se výsledná síla zároveň rovná derivaci hybnosti závaží p podle času, což je druhá derivace výchylky vynásobená hmotností m

$$F = \frac{dp}{dt} = ma = m \frac{d^2x}{dt^2} = -kx. \quad (11.1)$$

Podle této diferenciální rovnice je druhá derivace výchylky přímo úměrná záporné hodnotě výchylky samotné. K řešení nám pomůže, když si uvědomíme, že stejně se chovají funkce sinus a kosinus:

$$\frac{d^2}{dt^2} \sin(\omega t) = \frac{d}{dt} \left(\frac{d \sin(\omega t)}{dt} \right) = \frac{d}{dt} (\omega \cos(\omega t)) = -\omega^2 \sin(\omega t), \quad (11.2)$$

$$\frac{d^2}{dt^2} \cos(\omega t) = \frac{d}{dt} \left(\frac{d \cos(\omega t)}{dt} \right) = \frac{d}{dt} (-\omega \sin(\omega t)) = -\omega^2 \cos(\omega t). \quad (11.3)$$



Obrázek 11.1: Pružina se závažím jako harmonický oscilátor v rovnovážné poloze (A), natažená (B) a stlačená (C). Vodorovná šedá čára označuje rovnovážnou polohu, svislá černá šipka odchylku od rovnovážné polohy a červená šipka výslednou sílu působící na závaží.

Řešením naší diferenciální rovnice je tedy jakákoli lineární kombinace funkcí sinus a kosinus

$$x = A \sin(\omega t) + B \cos(\omega t). \quad (11.4)$$

S využitím vztahu 7.31 můžeme výsledek zapsat také

$$A \sin(\omega t + \phi) = \underbrace{A \cos \phi}_A \sin(\omega t) + \underbrace{A \sin \phi}_B \cos(\omega t). \quad (11.5)$$

Nebo můžeme použít vztah 7.89 a řešení zapsat

$$\underbrace{\frac{B + iA}{2}}_{C_-} e^{-i\varphi} + \underbrace{\frac{-B + iA}{2}}_{C_+} e^{i\varphi}. \quad (11.6)$$

Vztah konstanty ω k hmotnosti m a tuhosti k přímo vyplývá z výsledku druhé derivace řešení naší rovnice

$$\frac{d^2x}{dt^2} = A \frac{d^2 \sin(\omega t)}{dt^2} + B \frac{d^2 \cos(\omega t)}{dt^2} = -A\omega^2 \sin(\omega t) - B\omega^2 \cos(\omega t) = -\omega^2 x = -\frac{k}{m} x \quad \Rightarrow \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (11.7)$$

Koeficienty A, B určíme z počátečních podmínek. Pokud například začneme měřit čas od okamžiku, kdy závaží prochází rovnovážnou polohou, bude v čase $t = 0$ výchylka $x = 0$ a rychlost maximální (označme ji v_0). Z toho vyplývá

$$x(t=0) = 0 = A \sin(0) + B_+ \cos(0) = B \quad \Rightarrow \quad x(t) = A \sin(\omega t) \quad (11.8)$$

$$\frac{dx(t=0)}{dt} = v_0 = A\omega \cos(0) = A\omega \quad \Rightarrow \quad A = \frac{v_0}{\omega} = v_0 \sqrt{\frac{m}{k}} \quad (11.9)$$

a tedy maximální výchylka A je maximální rychlost vydělená $\omega = \sqrt{k/m}$.

Zatímco síla působící na závaží, jeho výchylka, rychlost a zrychlení se s kmitáním pružiny stále mění, celková energie pružiny zůstává konstantní. Tato celková energie se skládá z kinetické energie závaží a potenciální energie stlačení či natažení pružiny. Kinetická energie je $mv^2/2$, potenciální energii můžeme spočítat jako práci potřebnou k přemístění závaží z rovnovážné polohy, kde $x = 0$, do polohy s okamžitou výchylkou x_t

$$W = \int_0^{x_t} (-F) dx = \int_0^{x_t} (kx) dx = \frac{1}{2} kx_t^2. \quad (11.10)$$

Celková neměnná energie závaží s pružinou je tedy

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} m v_t^2 + \frac{1}{2} k x_t^2, \quad (11.11)$$

kde v_t je rychlost závaží ve chvíli, kdy je výchylka x_t .

11.2 Lagrangián

Při popisu vibrace jsme začínali Newtonovým zákonem síly

$$\vec{F} = m\vec{a} = \frac{d\vec{p}}{dt}. \quad (11.12)$$

Jinou možností je vyjít z *energií*. Celková kinetická energie molekuly skládající se z N atomů je

$$\mathcal{E}_{\text{kin}} = \frac{1}{2}m \sum_{k=1}^N \vec{v}_k \cdot \vec{v}_k \quad (11.13)$$

a závisí jen na rychlostech jednotlivých atomů \vec{v}_n , ne na jejich polohách \vec{r}_n . Zrychlení atomů a_n souvisí s derivacemi kinetické energie podle rychlostí a času

$$\frac{\partial \mathcal{E}_{\text{kin}}}{\partial v_{nl}} = \frac{1}{2}m(2v_{nl}) = mv_{nl} = p_{nl}, \quad (11.14)$$

$$ma_{nl} = \frac{d}{dt}(mv_{nl}) = \frac{dp_{nl}}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{E}_{\text{kin}}}{\partial v_{nl}}, \quad (11.15)$$

kde n je číslo atomu a l je složka vektoru (x , y , nebo z). V přítomnosti sil, které závisí pouze na souřadnicích x , y , z a mohou být tedy vypočítány jako gradienty potenciální energie, může být zákon síly zapsán

$$\frac{dp_{nl}}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{E}_{\text{kin}}}{\partial v_{nl}} = \frac{\partial \mathcal{E}_{\text{pot}}}{\partial r_{nl}} = F_{nl}. \quad (11.16)$$

Protože \mathcal{E}_{kin} závisí jen na rychlostech (ne na polohách) a \mathcal{E}_{pot} zase závisí jen na polohách atomů (ne na jejich rychlostech), můžeme sloučit \mathcal{E}_{kin} a \mathcal{E}_{pot} do jedné funkce, zvané *Lagrangián* \mathcal{L} :

$$0 = \frac{dp_{nl}}{dt} - F_{nl} = \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{E}_{\text{kin}}}{\partial v_{nl}} - \frac{\partial \mathcal{E}_{\text{pot}}}{\partial r_{nl}} = \frac{d}{dt} \frac{\partial (\mathcal{E}_{\text{kin}} - \mathcal{E}_{\text{pot}})}{\partial v_{nl}} - \frac{\partial (\mathcal{E}_{\text{kin}} - \mathcal{E}_{\text{pot}})}{\partial r_{nl}} \equiv \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v_{nl}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial r_{nl}}. \quad (11.17)$$

Soustava rovnic 11.17 pro všechny hodnoty n a l (celkem $3N$ kombinací) dobře poslouží popisu N volných atomů (například vzácných plynů), které mají $3N$ stupňů volnosti. Pokud jsou atomy omezeny $3N - C$ vaznými podmínkami, například vazbami v molekule, počet stupňů volnosti je snížen na $3N - C$ a tolik by také mělo být rovnic, které pohyby atomů popisují. Proto je žádoucí $3N$ hodnot r_{nl} nahradit $3N - C$ hodnotami jiných proměnných, zvaných *zobecněné souřadnice* q_j . Každá hodnota r_{nl} pak může být kombinací více hodnot q_j , takže

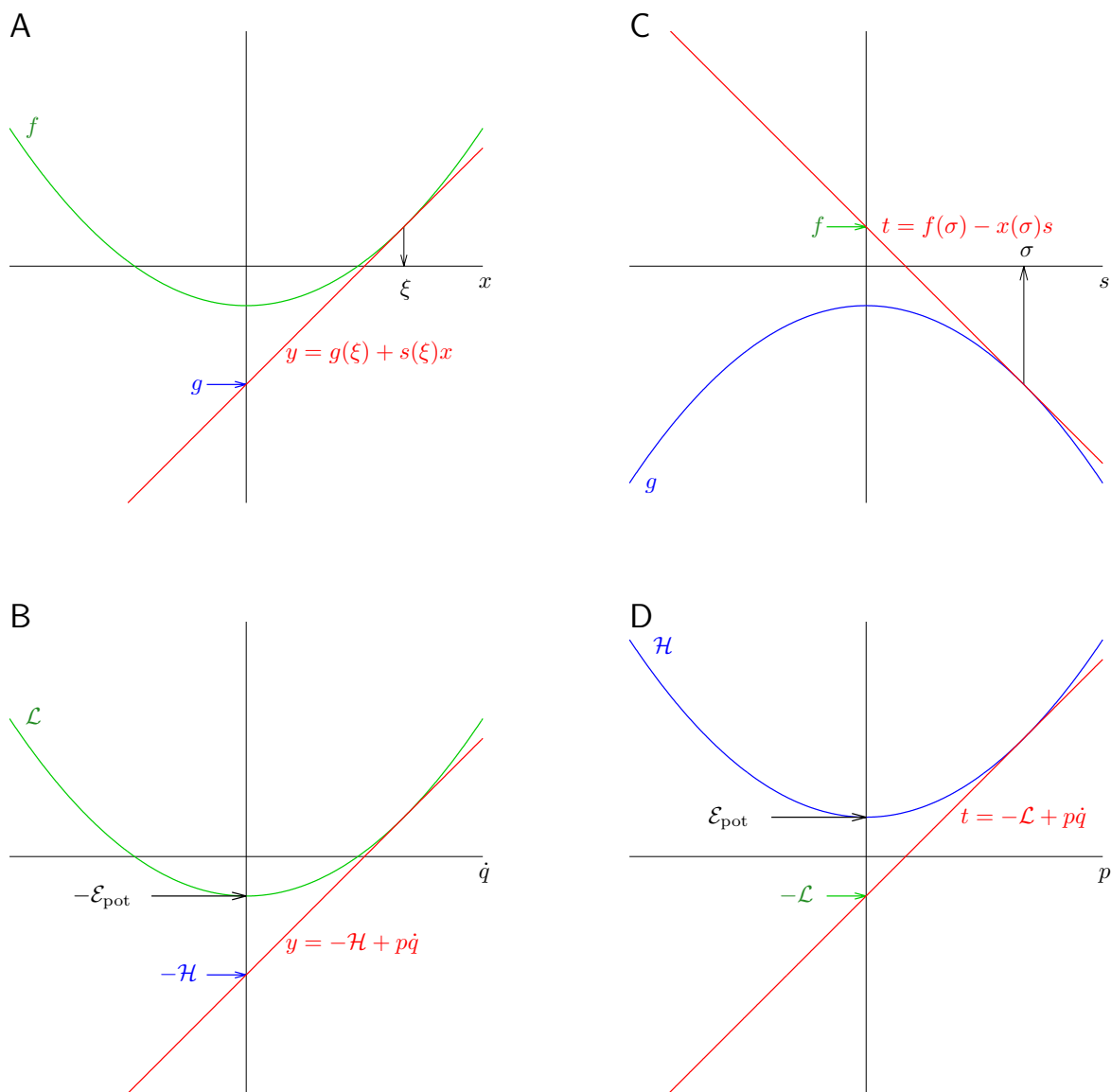
$$dr_{nl} = \sum_{j=1}^{3N-C} \frac{\partial r_{nl}}{\partial q_j} dq_j, \quad (11.18)$$

a pokud vazné podmínky nezávisí na čase

$$v_{nl} = \frac{dr_{nl}}{dt} = \sum_{j=1}^{3N-C} \frac{\partial r_{nl}}{\partial q_j} \frac{dq_j}{dt} \equiv \sum_{j=1}^{3N-C} \frac{\partial r_{nl}}{\partial q_j} \dot{q}_j, \quad (11.19)$$

kde tečka označuje derivaci podle času. Pohybovou rovnicí pak můžeme přepsat

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_j} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_j}. \quad (11.20)$$



Obrázek 11.2: Legendrova transformace obecné funkce $f(x)$ (A) a jednorozměrného Lagrangiánu \mathcal{L} (B) a inverzní Legendrova transformace obecné funkce $g(s)$ (C) a jednorozměrného Hamiltoniánu \mathcal{H} (D). Transformace je znázorněna pro Lagrangián \mathcal{L} a Hamiltonián \mathcal{H} popisující síly nezávislé na rychlosti.

Rovnici 11.20 jsme si odvodili z Newtonova zákona síly. Mechanika může být ale vybudována i opačným směrem. Můžeme vyjít z tvrzení, že *pohybové rovnice popisující děj, který začíná v čase t_1 a končí v čase t_2 musí být takové, aby integrál $\int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L} dt$ byl stacionární, tedy aby variace tohoto integrálu byla nulová*. Toto tvrzení je známé jako *princip nejmenšího účinku* a pomocí variačního počtu z něj může být rovnice 11.20 odvozena. Radost z nalezení Svatého Grálu mechaniky v Lagrangiánu je ale zkalena skutečností, že neexistuje obecné pravidlo, podle kterého bychom mohli Lagrangián vyjádřit jako konkrétní matematickou funkci. Nalezení Lagrangiánu může být pěkný oříšek, vyžadující zkušenost a fyzikální intuici. Naštěstí se v naší základní analýze pohybů atomů v molekule můžeme omezit na síly nezávislé na rychlostech. V tomto případě je Lagrangián jednoduše rozdílem kinetické a potenciální energie.

Z Lagrangiánu můžeme spočítat jinou funkci spojenou s energií, zvanou *Hamiltonián*. Vztah mezi Lagrangiánem a Hamiltoniánem popisuje takzvaná Legendrova transformace

$$\mathcal{H}(q_j, p_j) + \mathcal{L}(q_j, \dot{q}_j) = \sum_j (p_j \cdot \dot{q}_j), \quad (11.21)$$

kde

$$p_j = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_j}. \quad (11.22)$$

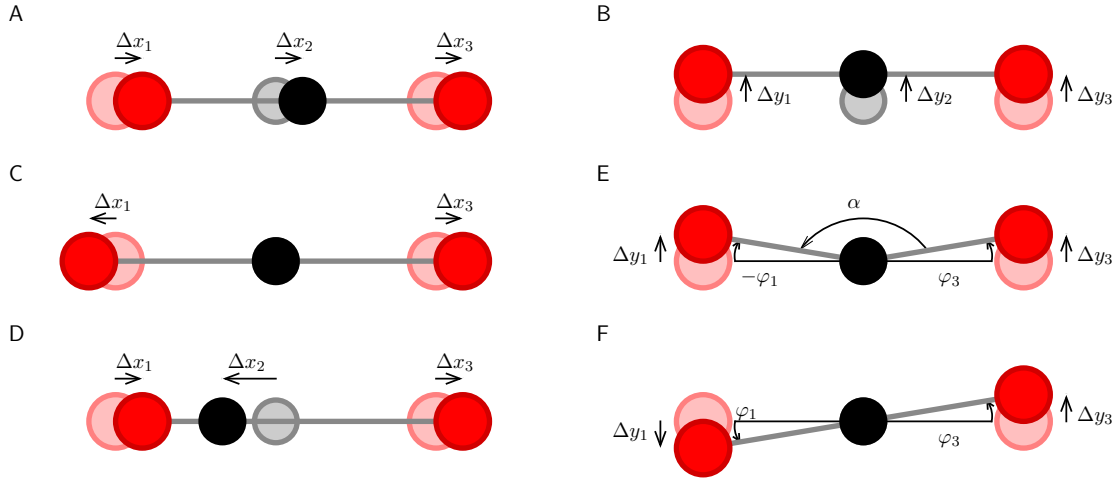
Pro naši soustavu N volných atomů, na které nepůsobí síly, které by závisely na rychlostech, $q_j = r_{nl}$, $p_j = \partial \mathcal{L} / \partial \dot{q}_j$ je hybnost n -tého atomu ve směru l (rovnice 11.14) a Hamiltonián je jednoduše součet kinetické a potenciální energie ($\mathcal{H} = \mathcal{E}_{\text{kin}} + \mathcal{E}_{\text{pot}}$). Obecně je proměnná p_j nazývána *zobecněnou hybností*.

Ačkoli se zavedení Lagrangiánu a Hamiltoniánu může zdát zbytečnou komplikací Newtonovy mechaniky, tyto funkce jsou užitečné při řešení složitějších mechanických úloh a hrají zásadní roli v kvantové mechanice. Stejně tak může Legendrova transformace vypadat jen jako složitý název pro prostý součet. V případě sil závislých na rychlostech se ale stává důležitým a netriviálním předpisem. Jde o obecnou matematickou operaci, která nespojuje jen Lagrangián s Hamiltoniánem, ale také například různé termodynamické funkce.

Na obrázku 11.2 je Legendrova transformace znázorněna graficky. Obrázek 11.2A je obecné znázornění. Pokud $f(x)$ je funkce proměnné x , směrnice pro určitou hodnotu x je rovna $s(\xi) = (\partial f / \partial x)_\xi$. Rovnice červené tečny $y(\xi)$, dotýkající se grafu funkce f v místě o souřadnici $x = \xi$, je $y = g + s(\xi)x$, kde $s(\xi)$ je směrnice tečny a $g(\xi)$ úsek. Závislost velikosti úseku na hodnotě ξ můžeme vyjádřit jako funkci směrnice $g(s) = y(\xi) - s(\xi)\xi = f(\xi) - s(\xi)\xi$ (y a f mají stejnou hodnotu pro $x = \xi$, protože se dotýkají v bodě s touto souřadnicí). Konkrétní znázornění pro transformaci Lagrangiánu na Hamiltonián v jednorozměrném případě ($j = 1$) ukazuje obrázek 11.2B, kde x představuje \dot{q} , f představuje Lagrangián \mathcal{L} , a $-g$ představuje Hamiltonián \mathcal{H} . Inverzní Legendrova transformace je definována obdobně pro funkci $g(s)$ a její směrnici t v bodě se souřadnicí $s = \sigma$, jak je ukázáno obecně na obrázku 11.2C. Příklad Legendrovy transformace Hamiltoniánu \mathcal{H} , hrajícího roli $-g$, na Lagrangián \mathcal{L} , hrajícího roli f , je znázorněn na obrázku 11.2D.

11.3 Pohyby molekul

S výjimkou nejjednodušších molekul se v chemii nesetkáváme s nezávislými vibracemi dvojic atomů, ale s provázanými, spřaženými pohyby atomů v celé molekule. Podívejme se na jednoduchý příklad molekuly oxidu uhličitého (CO_2). Tato molekula se skládá ze tří atomů, které musíme popsat devíti souřadnicemi. Odchytky těchto souřadnic od hodnot v nějakém počátečním okamžiku, kdy je tvar molekuly energeticky nejvýhodnější, si označíme $\Delta x_1, \Delta y_1, \Delta z_1$ pro první atom (kyslík s hmotností m_O), $\Delta x_2, \Delta y_2, \Delta z_2$ pro druhý atom (uhlík s hmotností m_C), a $\Delta x_3, \Delta y_3, \Delta z_3$ pro třetí atom (druhý kyslík).



Obrázek 11.3: Pohybové módy molekuly oxidu uhličitého. Translační módy popsané proměnnou q_1 (A) a q_2 (B), znázornění módu popsaného proměnnou q_3 bychom získali výměnou osy y za osu z v panelu B. Vibrační módy popsané proměnnou q_4 (C), q_5 (D), q_6 (E), znázornění módu popsaného proměnnou q_7 bychom získali výměnou osy y za osu z v panelu E. Rotační mód popsaný proměnnou q_8 (F), znázornění módu popsaného proměnnou q_9 bychom získali výměnou osy y za osu z v panelu F. Atomy kyslíku a uhlíku jsou zobrazeny červeně a černě, světlými barvami jsou znázorněny počáteční (rovnovážné) polohy atomů.

Molekula CO_2 má tedy devět stupňů volnosti, takže bychom měli řešit devět pohybových rovnic, které získáme ze vztahů pro energie. Kinetickou energii získáme snadno

$$\mathcal{E}_{\text{kin}} = \frac{m_{\text{O}}v_{1x}^2}{2} + \frac{m_{\text{O}}v_{1y}^2}{2} + \frac{m_{\text{O}}v_{1z}^2}{2} + \frac{m_{\text{C}}v_{2x}^2}{2} + \frac{m_{\text{C}}v_{2y}^2}{2} + \frac{m_{\text{C}}v_{2z}^2}{2} + \frac{m_{\text{O}}v_{3x}^2}{2} + \frac{m_{\text{O}}v_{3y}^2}{2} + \frac{m_{\text{O}}v_{3z}^2}{2}. \quad (11.23)$$

Při vyjádření potenciální energie vyjdeme z toho, že konformace s nejnižší potenciální energií je lineární, s nějakou délkou vazby r . Počáteční orientaci této lineární molekuly budeme považovat za směr osy x . Budeme předpokládat, že malé oscilace vazebné délky budou přispívat k potenciální energii jako natahování a smršťování pružin tuhosti k_x spojující atomy

$$\mathcal{E}_{\text{pot},x} = \frac{k_x(\Delta x_2 - \Delta x_1)^2}{2} + \frac{k_x(\Delta x_3 - \Delta x_2)^2}{2}. \quad (11.24)$$

Molekula se také může ohýbat, což popíšeme oscilacemi vazebného úhlu $\alpha = \angle\text{OCO}$. Pokud budeme považovat rovinu, ve které dochází k ohýbání, za rovinu xy , budou se polohy kyslíků vychylovat o hodnoty Δy_1 a Δy_3 na jednu stranu a poloha uhlíku o Δy_2 na druhou stranu. Když odchylku vazeb $\text{C}-\text{O}$ od směru x do směru y popíšeme úhly rotace vektorů $\text{C}\rightarrow\text{O}$, které označíme φ_1 a φ_3 , bude mezi úhly α , φ_1 a φ_3 vztah

$$\alpha - \varphi_1 + \varphi_3 = \pi \quad \Rightarrow \quad \alpha = \pi + \varphi_1 - \varphi_3. \quad (11.25)$$

Pro malé odchylky od lineárního tvaru budeme opět předpokládat kvadratickou závislost energie na odchylce úhlu α od jeho nejvýhodnější hodnoty $\alpha_0 = \pi$, což odpovídá lineární závislosti vratné síly na odchylce $\alpha - \alpha_0$

$$\mathcal{E}_{\text{pot},\alpha} = \frac{k_\alpha(\alpha - \alpha_0)^2}{2} = \frac{k_\alpha(\alpha - \pi)^2}{2} = \frac{k_\alpha(\pi + \varphi_1 - \varphi_3 - \pi)^2}{2} = \frac{k_\alpha(\varphi_1 - \varphi_3)^2}{2}. \quad (11.26)$$

Pro naši definici (malých) úhlů φ_1 a φ_3 bude platit

Tabulka 11.1: Odvození pohybových rovnic pro molekulu CO₂.

$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial r_{ni}}$	$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v_{ni}}$	pohybová rovnice	číslo
$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_1} = k_x(\Delta x_2 - \Delta x_1)$	$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v_{1x}} = m_O \frac{d^2 x_1}{dt^2}$	$m_O \frac{d^2 x_1}{dt^2} = k_x(\Delta x_2 - \Delta x_1)$	I
$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_2} = k_x(\Delta x_3 - \Delta x_2) - k_x(\Delta x_2 - \Delta x_1)$	$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v_{2x}} = m_C \frac{d^2 x_2}{dt^2}$	$m_C \frac{d^2 x_2}{dt^2} = k_x(\Delta x_3 - \Delta x_2) - k_x(\Delta x_2 - \Delta x_1)$	II
$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_3} = -k_x(\Delta x_3 - \Delta x_2)$	$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v_{1x}} = m_O \frac{d^2 x_3}{dt^2}$	$m_O \frac{d^2 x_3}{dt^2} = -k_x(\Delta x_3 - \Delta x_2)$	III
$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial y_1} = \frac{k_\alpha}{r}(2\Delta y_2 - \Delta y_1 - \Delta y_3)$	$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v_{1y}} = m_O \frac{d^2 y_1}{dt^2}$	$m_O \frac{d^2 y_1}{dt^2} = \frac{k_\alpha}{r}(2\Delta y_2 - \Delta y_1 - \Delta y_3)$	IV
$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial y_2} = -\frac{k_\alpha}{r}(2\Delta y_2 - \Delta y_1 - \Delta y_3)$	$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v_{2y}} = m_C \frac{d^2 y_2}{dt^2}$	$m_C \frac{d^2 y_2}{dt^2} = -\frac{k_\alpha}{r}(2\Delta y_2 - \Delta y_1 - \Delta y_3)$	V
$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial y_3} = \frac{k_\alpha}{r}(2\Delta y_2 - \Delta y_1 - \Delta y_3)$	$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v_{1y}} = m_O \frac{d^2 y_3}{dt^2}$	$m_O \frac{d^2 y_3}{dt^2} = \frac{k_\alpha}{r}(2\Delta y_2 - \Delta y_1 - \Delta y_3)$	VI
$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial z_1} = \frac{k_\alpha}{r}(2\Delta z_2 - \Delta z_1 - \Delta z_3)$	$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v_{1z}} = m_O \frac{d^2 z_1}{dt^2}$	$m_O \frac{d^2 z_1}{dt^2} = \frac{k_\alpha}{r}(2\Delta z_2 - \Delta z_1 - \Delta z_3)$	VII
$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial z_2} = -\frac{k_\alpha}{r}(2\Delta z_2 - \Delta z_1 - \Delta z_3)$	$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v_{2z}} = m_C \frac{d^2 z_2}{dt^2}$	$m_C \frac{d^2 z_2}{dt^2} = -\frac{k_\alpha}{r}(2\Delta z_2 - \Delta z_1 - \Delta z_3)$	VIII
$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial z_3} = \frac{k_\alpha}{r}(2\Delta z_2 - \Delta z_1 - \Delta z_3)$	$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v_{1z}} = m_O \frac{d^2 z_3}{dt^2}$	$m_O \frac{d^2 z_3}{dt^2} = \frac{k_\alpha}{r}(2\Delta z_2 - \Delta z_1 - \Delta z_3)$	IX

$$\Delta y_2 - \Delta y_1 \approx r \sin \varphi_1 \approx r \varphi_1, \quad \Delta y_3 - \Delta y_2 \approx r \sin \varphi_3 \approx r \varphi_3, \quad (11.27)$$

kde r je délka vazby mezi kyslíkem a uhlíkem. Proto

$$\mathcal{E}_{\text{pot},\alpha} \approx \frac{k_\alpha(2\Delta y_2 - \Delta y_1 - \Delta y_3)^2}{2r^2}. \quad (11.28)$$

K ohýbání ovšem může docházet ve všech směrech kolmých k x . Obecně tedy bude druhá mocnina výchylky podle Pythagorovy věty $(2\Delta y_2 - \Delta y_1 - \Delta y_3)^2 + (2\Delta z_2 - \Delta z_1 - \Delta z_3)^2$. Celková potenciální energie tak je

$$\mathcal{E}_{\text{pot}} = \frac{k_x(\Delta x_2 - \Delta x_1)^2}{2} + \frac{k_x(\Delta x_3 - \Delta x_2)^2}{2} + \frac{k_\alpha(2\Delta y_2 - \Delta y_1 - \Delta y_3)^2}{2r^2} + \frac{k_\alpha(2\Delta z_2 - \Delta z_1 - \Delta z_3)^2}{2r^2}. \quad (11.29)$$

Rozdíl kinetické a potenciální energie je Lagrangianem, jehož derivace nám podle rovnice 11.17 poskytnou pohybové rovnice, shrnuté v tabulce 11.1.

V pohybových rovnicích v tabulce 11.1 zrychlení, tedy druhá derivace každé souřadnice podle času (například $d^2 x_1/dt^2$), závisí i na hodnotách ostatních souřadnic. Abychom rovnice vyřešili, potřebovali bychom proměnné *separovat*, aby druhá derivace každé proměnné závisela jen na této proměnné samotné. K tomuto úkolu můžeme přistoupit dvěma způsoby. Buď můžeme použít intuici a rovnice vhodně zkombinovat, nebo můžeme následovat obecný předpis lineární algebry.

11.4 Translační pohyby

Začneme nejdříve intuicí. Pohyby ve směru x popisují jen rovnice I–III. Když tyto rovnice sečteme, získáme na pravé straně nulu. První rovnice se separovanými proměnnými tedy je

$$\frac{d^2}{dt^2} (m_O x_1 + m_C x_2 + m_O x_3) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2}{dt^2} \frac{m_O x_1 + m_C x_2 + m_O x_3}{2m_O + m_C} = \frac{d^2 q_1}{dt^2} = 0. \quad (11.30)$$

Jako první separovanou proměnnou q_1 jsme tedy odhalili souřadnici x polohy těžiště a její pohybová rovnice nám říká, že má nulové zrychlení. Ke stejnému závěru dojdeme pro souřadnice y a z polohy těžiště sečtením rovnic IV–VI a VII–VIII.

$$\frac{d^2}{dt^2} \frac{m_O y_1 + m_C y_2 + m_O y_3}{2m_O + m_C} = \frac{d^2 q_2}{dt^2} = 0, \quad \frac{d^2}{dt^2} \frac{m_O z_1 + m_C z_2 + m_O z_3}{2m_O + m_C} = \frac{d^2 q_3}{dt^2} = 0. \quad (11.31)$$

To nám říká, že translačním pohybem celé molekuly (obrázek 11.3A,B) se nemění potenciální energie a na atomy tedy nepůsobí žádná síla, která by je vracela do původní polohy (*vratná síla*). Tak jsme popsali tři translační pohybové módy molekuly CO₂, se kterými není spojen žádný periodický pohyb. Tyto pohybové módy jsou navzájem kolmé, tedy z geometrického pohledu *normální*, vzájemně nezávislé, všechny atomy se při nich pohybují zároveň. Celkový translační pohyb celé molekuly v libovolném směru je lineární kombinací popsaných tří módů.

11.5 Vibrační pohyby

Vraťme se k rovnicím I-III. Při porovnání rovnic I a III nás ihned napadne, že další separovanou proměnnou získáme jejich odečtením

$$m_O \frac{d^2}{dt^2} (x_1 - x_3) = m_O \frac{d^2}{dt^2} (\Delta x_1 - \Delta x_3) = m_O \frac{d^2 q_4}{dt^2} = -k_x (\Delta x_1 - \Delta x_3) = -k_x q_4, \quad (11.32)$$

$$\frac{d^2 q_4}{dt^2} = -\frac{k_x}{m_O} q_4. \quad (11.33)$$

Získali jsme pohybovou rovnici harmonického oscilátoru (rovnice 11.7). Protože jsme se rozhodli měřit čas od okamžiku, kdy atomy mají nulové odchylky od nevyhodnějších poloh, je počáteční hodnota $q_4(0) = \Delta x_1(0) - \Delta x_3(0) = 0$. Řešením rovnice pro $q_4 = \Delta x_1 - \Delta x_3$ je proto

$$q_4(t) = A_4 \sin(\omega_4 t), \quad (11.34)$$

kde $\omega_4 = \sqrt{k_x/m_O}$. Pohybový mód, který tato rovnice popisuje, je asymetrická vibrace, při které atom uhlíku zůstává nehybný a atomy kyslíku se od něj se stejnou fází a s frekvencí ω_4 vzdalují nebo k němu přibližují (obrázek 11.3C).

Poslední kombinace rovnic I-III možná není tak zřejmá. Odvodíme si ji proto trochu podrobněji. Začneme tím, že sečteme velmi podobné rovnice I a III a porovnáme je s rovnicí II

$$m_O \frac{d^2(x_1 + x_3)}{dt^2} = m_O \frac{d^2(\Delta x_1 + \Delta x_3)}{dt^2} = -k_x(\Delta x_1 + \Delta x_3) + 2k_x \Delta x_2 \quad (11.35)$$

$$m_C \frac{d^2 x_2}{dt^2} = m_C \frac{d^2 \Delta x_2}{dt^2} = +k_x(\Delta x_1 + \Delta x_3) - 2k_x \Delta x_2. \quad (11.36)$$

Druhou rovnici vynásobíme nějakou konstantou λ a obě rovnice sečteme

$$\frac{d^2}{dt^2} (m_O(\Delta x_1 + \Delta x_3) + \lambda m_C \Delta x_2) = (\lambda - 1)k_x(\Delta x_1 + \Delta x_3) - 2(\lambda - 1)k_x \Delta x_2. \quad (11.37)$$

Jakou hodnotu musí mít λ , aby poměr konstant násobících Δx_2 ke konstantám násobícím $(\Delta x_1 + \Delta x_3)$ byl stejný na levé i pravé straně, a mohli jsme tak výchylky $\Delta x_1, \Delta x_2, \Delta x_3$ sloučit do jedné proměnné q_5 ?

$$\frac{\lambda m_C}{m_O} = -2 \quad \Rightarrow \quad \lambda = -2 \frac{m_O}{\lambda m_C}. \quad (11.38)$$

Jak vidíme, třetí kombinace rovnic I–III je I + III – (2m_O/m_C)II

$$m_{\text{O}} \frac{d^2}{dt^2} (\Delta x_1 + \Delta x_3 - 2\Delta x_2) = -k_x \left(1 + \frac{2m_{\text{O}}}{m_{\text{C}}} \right) (\Delta x_1 + \Delta x_3 - 2\Delta x_2), \quad (11.39)$$

$$\frac{d^2}{dt^2} (\Delta x_1 + \Delta x_3 - 2\Delta x_2) = \frac{d^2 q_5}{dt^2} = -\frac{k_x}{m_{\text{O}}} \left(1 + \frac{2m_{\text{O}}}{m_{\text{C}}} \right) (\Delta x_1 + \Delta x_3 - 2\Delta x_2) = -\omega_5^2 q_5. \quad (11.40)$$

Řešením této rovnice je

$$q_5(t) = A_5 \sin(\omega_5 t), \quad \omega_5 = \sqrt{\frac{k_x}{m_{\text{O}}} \left(1 + \frac{2m_{\text{O}}}{m_{\text{C}}} \right)}. \quad (11.41)$$

Rovnice pro q_5 popisuje symetrickou vibraci, při které se atomy kyslíku pohybují stejným směrem se stejnou fází, zatímco atom uhlíku se pohybuje také se stejnou fází, ale v opačném směru, tak aby těžiště zůstalo nehybné (obrázek 11.3D).

Podívejme se teď na rovnice IV–IX. Translační pohybové módy, popsané souřadnicemi q_2 a q_3 , jsme už zmínili. Srovnání součtu rovnic IV a VI s rovnicí V připomíná rovnice 11.35 a 11.36. To nám napovídá, že k dalšímu pohybovému módu nás dovede kombinace IV + VI – (2m_O/m_C)V. Výsledkem je

$$\frac{d^2}{dt^2} (y_1 + y_3 - 2y_2) = \frac{d^2 q_6}{dt^2} = -\frac{k_y}{m_{\text{O}}} \left(1 + \frac{2m_{\text{O}}}{m_{\text{C}}} \right) (y_1 + y_3 - 2y_2) = -\omega_6^2 q_6 \quad (11.42)$$

s řešením

$$q_6(t) = A_6 \sin(\omega_6 t), \quad \omega_6 = \sqrt{\frac{k_y}{m_{\text{O}}} \left(1 + \frac{2m_{\text{O}}}{m_{\text{C}}} \right)}. \quad (11.43)$$

Tato rovnice popisuje deformační vibraci, kdy se atomy kyslíku pohybují na jednu stranu se stejnou fází a atom uhlíku se pohybuje v opačném směru, takže těžiště zůstává nehybné (obrázek 11.3E). Úplně stejně dojdeme k popisu deformační vibrace v rovině xz

$$\frac{d^2}{dt^2} (y_1 + y_3 - 2y_2) = \frac{d^2}{dt^2} (\Delta y_1 + \Delta y_3 - 2\Delta y_2) = \frac{d^2 q_7}{dt^2} = -\frac{k_y}{m_{\text{O}}} \left(1 + \frac{2m_{\text{O}}}{m_{\text{C}}} \right) (\Delta y_1 + \Delta y_3 - 2\Delta y_2) = -\omega_7^2 q_7, \quad (11.44)$$

$$q_7(t) = A_7 \sin(\omega_7 t), \quad \omega_7 = \sqrt{\frac{k_y}{m_{\text{O}}} \left(1 + \frac{2m_{\text{O}}}{m_{\text{C}}} \right)}. \quad (11.45)$$

Vztah mezi vibračními pohybovými módy, popsanými proměnnými q_4, q_5, q_6, q_7 , je podobný jako v případě translačních pohybů. Vibrace jsou nezávislé, druhá derivace každé proměnné závisí (přímou úměrou) pouze na hodnotě této proměnné. Jednotlivé módy popisují pohyby, při kterých všechny atomy vibrují se stejnou frekvencí i fází. Požadavek na stejnou frekvenci a fází bývá uváděn přímo jako definice *normálních vibračních módů*. Popsané vibrační módy jsou ale normální i ve smyslu *kolmosti* (v geometrii slovo normála popisuje kolmici). V čtyřrozměrném abstraktním prostoru tvořeném proměnnými q_4, q_5, q_6, q_7 jsou pohyby, které souvisejí se změnou vždy jen jedné proměnné, vzájemně *kolmé*. Kolmosti vektorů budeme věnovat pozornost ještě později.

11.6 Rotační pohyby

Poslední kombinací trojice rovnic IV–VI je rozdíl IV a VI. Protože jsou pravé strany těchto rovnic stejné, výsledkem je

$$m_{\text{O}} \frac{d^2}{dt^2} (y_1 - y_3) = m_{\text{O}} \frac{d^2}{dt^2} (\Delta y_1 - \Delta y_3) = m_{\text{O}} \frac{d^2 q_8}{dt^2} = 0. \quad (11.46)$$

Separovaná proměnná q_8 , což je rozdíl výchylek atomů kyslíku do směru y při zachování atomu uhlíku v těžišti, má nulové zrychlení. Takové malé výchylky atomů kyslíku na opačnou stranu vedou k maličké rotaci celé molekuly kolem osy z (obrázek 11.3F). Ke stejnému závěru dojdeme pro souřadnici $q_9 = \Delta z_1 - \Delta z_3$ v rozdílu rovnic VII a IX. Tento pohybový mód zase popisuje rotaci kolem osy y .

Nulová zrychlení proměnných q_8 a q_9 připomínají translační pohybové módy. To dává smysl, protože ani rotačním pohybem celé molekuly se nemění potenciální energie a na atomy tedy nepůsobí žádná síla, která by je vracela do původní polohy.¹ V něčem se ale rotační pohybové módy od translačních liší. S rotačními pohybovými módy, na rozdíl od translačních, je spojen periodický pohyb. Zatím jsme předpokládali, že výchylky jsou malé. To je rozumný předpoklad pro vibrační módy, kde velké vratné síly udržují molekulu poblíž nejvýhodnější konformace. V případě rotace (a translace) jsou však vratné síly nulové. Proto nemá smysl omezovat úhly φ_1 a φ_2 na malé hodnoty.

Pro větší φ_1 a φ_2 ovšem neplatí rovnice 11.27. Můžeme ale použít postup popsany v části 7.9 a popsat rotaci kolem osy z jako

$$x_3 + ix_3 = r e^{i\omega_{\text{rot}} t}, \quad (11.47)$$

kde $\vec{r} = [x_3; y_3; z_3]$ je polohový vektor kyslíku 3 vůči těžišti a ω_{rot} je úhlová rychlost rotace. Podobně pro rotaci kolem osy y platí

$$z_3 + iz_3 = r e^{i\omega_{\text{rot}} t}, \quad (11.48)$$

se stejnou úhlovou rychlostí ω_{rot} (oba rotační pohybové módy jsou degenerované, spojené se stejnou kinetickou energií). Dva rotační módy molekuly CO_2 jsou nezávislé, popisují rotace kolem os na sebe kolmých, atomy při nich rotují se stejnou frekvencí, takže je také můžeme považovat za normální.

11.7 Gaussova eliminační metoda

Pohybové rovnice atomů v molekule oxidu uhličitého jsme vyřešili s pomocí naší intuice. Ukažme si teď, jak by nás k řešení dovedly předpisy lineární algebry. Začneme typickým úkolem lineární algebry, řešením *soustavy lineárních rovnic*. V pohybových rovnicích v tabulce 11.1 jsou separované výchylky ve směrech jednotlivých os, takže místo jedné soustavy devíti rovnic řešíme tři soustavy tří rovnic pro tři neznámé. Podívejme se tedy na obecný příklad řešení soustavy tří lineárních rovnic

$$Y_1 = b_{11}X_1 + b_{12}X_2 + b_{13}X_3 \quad (11.49)$$

$$Y_2 = b_{21}X_1 + b_{22}X_2 + b_{23}X_3 \quad (11.50)$$

$$Y_3 = b_{31}X_1 + b_{32}X_2 + b_{33}X_3, \quad (11.51)$$

Podobně jako v části 7.4 můžeme naši soustavu zapsat také pomocí matic

¹Toto ovšem platí jen tehdy, když zanedbáme odstředivou sílu, která přinejmenším u vyšších frekvencí rotace vede k natažení vazebné délky.

$$\underbrace{\begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ Y_3 \end{bmatrix}}_{\vec{Y}} = \underbrace{\begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{bmatrix}}_{\hat{B}} \cdot \underbrace{\begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix}}_{\vec{X}}. \quad (11.52)$$

Přímočarým způsobem řešení takové soustavy je *Gaussova eliminační metoda*. V prvním kroku vynásobíme druhou rovnici poměrem b_{11}/b_{21} a od výsledku odečteme první rovnici. Stejně tak vynásobíme třetí rovnici poměrem b_{11}/b_{31} a od výsledku opět odečteme první rovnici

$$\begin{aligned} Y_1 &= b_{11} X_1 + b_{12} X_2 + b_{13} X_3, \\ Y_2 \frac{b_{11}}{b_{21}} - Y_1 &= \left(b_{21} \frac{b_{11}}{b_{21}} - b_{11} \right) X_1 + \left(b_{22} \frac{b_{11}}{b_{21}} - b_{12} \right) X_2 + \left(b_{23} \frac{b_{11}}{b_{21}} - b_{13} \right) X_3, \\ Y_3 \frac{b_{11}}{b_{31}} - Y_1 &= \left(b_{31} \frac{b_{11}}{b_{31}} - b_{11} \right) X_1 + \left(b_{32} \frac{b_{11}}{b_{31}} - b_{12} \right) X_2 + \left(b_{33} \frac{b_{11}}{b_{31}} - b_{13} \right) X_3. \end{aligned} \quad (11.53)$$

Koeficienty násobící X_1 v druhé a třetí rovnici jsou ovšem rovny nule, takže z druhé a třetí rovnice jsme *eliminovali* proměnnou X_1 . Když si označíme nové koeficienty násobící X_l v druhém a třetím řádku jako $B_{2l}^{(1)}$ a $B_{3l}^{(1)}$ a nové levé strany rovnic jako $B_{20}^{(1)}$ a $B_{30}^{(1)}$, má soustava po první eliminaci tvar

$$\begin{aligned} Y_1 &= b_{11} X_1 + b_{12} X_2 + b_{13} X_3, \\ B_{20}^{(1)} &= 0 X_1 + B_{22}^{(1)} X_2 + B_{23}^{(1)} X_3, \\ B_{30}^{(1)} &= 0 X_1 + B_{32}^{(1)} X_2 + B_{33}^{(1)} X_3. \end{aligned} \quad (11.54)$$

Ve druhém kroku eliminace vynásobíme třetí rovnici poměrem $B_{22}^{(1)}/B_{32}^{(1)}$ a od výsledku odečteme druhou rovnici

$$\begin{aligned} Y_1 &= b_{11} X_1 + b_{12} X_2 + b_{13} X_3, \\ B_{20}^{(1)} &= 0 X_1 + B_{22}^{(1)} X_2 + B_{23}^{(1)} X_3, \\ B_{30}^{(1)} \frac{B_{22}^{(1)}}{B_{32}^{(1)}} - B_{20}^{(1)} &= 0 X_1 + \left(B_{32}^{(1)} \frac{B_{22}^{(1)}}{B_{32}^{(1)}} - B_{22}^{(1)} \right) X_2 + \left(B_{33}^{(1)} \frac{B_{22}^{(1)}}{B_{32}^{(1)}} - B_{23}^{(1)} \right) X_3. \end{aligned} \quad (11.55)$$

Tentokrát se nule rovná koeficient násobící X_2 ve třetí rovnici, takže z třetí rovnice jsme eliminovali také proměnnou X_2 . Když si označíme nový koeficient násobící X_3 jako $B_{33}^{(2)}$ a novou levou stranu třetí rovnice jako $B_{30}^{(2)}$, má soustava po druhé eliminaci tvar

$$\begin{aligned} Y_1 &= b_{11} X_1 + b_{12} X_2 + b_{13} X_3, \\ B_{20}^{(1)} &= 0 X_1 + B_{22}^{(1)} X_2 + B_{23}^{(1)} X_3, \\ B_{30}^{(2)} &= 0 X_1 + 0 X_2 + B_{33}^{(2)} X_3. \end{aligned} \quad (11.56)$$

Třetí rovnice má teď tvar

$$B_{30}^{(2)} = B_{33}^{(2)} X_3, \quad (11.57)$$

jejímž řešením je

$$X_3 = \frac{B_{30}^{(2)}}{B_{33}^{(2)}}. \quad (11.58)$$

Proměnná X_3 je tedy poměr kombinací levých stran rovnic a koeficientů b_{jl} , ke kterým jsme došli Gaussovou eliminační metodou a které jsme si označili $B_{30}^{(2)}$ a $B_{33}^{(2)}$. V řešení rovnic můžeme pokračovat buď tak, že X_3 dosadíme do druhé rovnice, vypočítáme X_2 a poslední proměnnou X_1 získáme dosazením X_2 a X_3 do první rovnice. Nebo můžeme vyměnit pořadí rovnic a stejným způsobem získat rovnici obsahující pouze X_1 a X_2 .

11.8 Homogenní soustavy lineárních rovnic

Posuňme se od obecného příkladu k našim pohybovým rovnicím. Například rovnice I–III z tabulky 11.1 můžeme zapsat

$$\frac{d^2x_1}{dt^2} = -\frac{k_x}{m_O} \Delta x_1 + \frac{k_x}{m_O} \Delta x_2, \quad (11.59)$$

$$\frac{d^2x_2}{dt^2} = \frac{k_x}{m_C} \Delta x_1 - 2\frac{k_x}{m_C} \Delta x_2 + \frac{k_x}{m_C} \Delta x_3, \quad (11.60)$$

$$\frac{d^2x_3}{dt^2} = \frac{k_x}{m_O} \Delta x_2 - \frac{k_x}{m_O} \Delta x_3. \quad (11.61)$$

Když si tyto pohybové rovnice porovnáme s obecnou soustavou rovnic 11.49–11.49, vidíme, že na místě čísel Y_1, Y_2, Y_3 máme na levé straně pohybových rovnic druhé derivace. Jak si s tím poradíme? Klíčem k úspěchu je uvědomit si, co je naším *cílem*. Pokud hledáme *normální módy*, tak to znamená, že chceme popsat takové pohyby, ve kterých se všechny zúčastněné výchylky poloh atomů mění *se stejnou frekvencí a se stejnou fází*. Hodnota fáze je dána počátečními podmínkami, které si můžeme například zvolit tak, aby každá výchylka byla popsána funkcí

$$X_n = A_n \sin(\omega t), \quad (11.62)$$

kde amplitudy A_n jednotlivých výchylek se mohou lišit, ale frekvence všech výchylek ω jsou pro daný normální mód stejné (mohou se ovšem lišit mezi různými normálními módy). Zkusme si takové řešení dosadit do pohybových rovnic I–III:

$$\frac{d^2(A_1 \sin(\omega t))}{dt^2} = -\frac{k_x}{m_O} A_1 \sin(\omega t) + \frac{k_x}{m_O} A_2 \sin(\omega t), \quad (11.63)$$

$$\frac{d^2(A_2 \sin(\omega t))}{dt^2} = \frac{k_x}{m_C} A_1 \sin(\omega t) - 2\frac{k_x}{m_C} A_2 \sin(\omega t) + \frac{k_x}{m_C} A_3 \sin(\omega t), \quad (11.64)$$

$$\frac{d^2(A_3 \sin(\omega t))}{dt^2} = \frac{k_x}{m_O} A_2 \sin(\omega t) - \frac{k_x}{m_O} A_3 \sin(\omega t). \quad (11.65)$$

Po výpočtu druhých derivací

$$-\omega^2 A_1 \sin(\omega t) = -\frac{k_x}{m_O} A_1 \sin(\omega t) + \frac{k_x}{m_O} A_2 \sin(\omega t), \quad (11.66)$$

$$-\omega^2 A_2 \sin(\omega t) = \frac{k_x}{m_C} A_1 \sin(\omega t) - 2\frac{k_x}{m_C} A_2 \sin(\omega t) + \frac{k_x}{m_C} A_3 \sin(\omega t), \quad (11.67)$$

$$-\omega^2 A_3 \sin(\omega t) = \frac{k_x}{m_O} A_2 \sin(\omega t) - \frac{k_x}{m_O} A_3 \sin(\omega t), \quad (11.68)$$

neboli

$$-\omega^2 X_1 = -\frac{k_x}{m_O} X_1 + \frac{k_x}{m_O} X_2, \quad (11.69)$$

$$-\omega^2 X_2 = \frac{k_x}{m_C} X_1 - 2\frac{k_x}{m_C} X_2 + \frac{k_x}{m_C} X_3, \quad (11.70)$$

$$-\omega^2 X_3 = \frac{k_x}{m_O} X_2 - \frac{k_x}{m_O} X_3. \quad (11.71)$$

Jak vidíme, získali jsme soustavu lineárních rovnic bez druhých derivací. Když si tuto soustavu zapíšeme pomocí matic tak jako soustavu 11.49–11.51,

$$\underbrace{\begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ Y_3 \end{bmatrix}}_{\vec{Y}} = \beta \underbrace{\begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix}}_{\vec{X}} = \underbrace{\begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{bmatrix}}_{\hat{B}} \cdot \underbrace{\begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix}}_{\vec{X}}, \quad (11.72)$$

vynikne podivuhodný rozdíl. Vektor \vec{Y} je teď násobkem vektoru \vec{X} . I když \vec{X} a \vec{Y} jsou vektory v matematickém smyslu a nepopisují směr ve fyzikálním trojrozměrném prostoru, můžeme říci, že \vec{X} a \vec{Y} jsou *rovnoběžné*.

Hledání podmínek, za kterých se vektory \vec{X} a \vec{Y} liší jen vynásobením číslem β , je jiným úkolem lineární algebry, než určení N neznámých z N rovnic. Jde o to nalézt pro matici \hat{B} všechna čísla β , pro která lze dohledat takové vektory \vec{X} , aby platilo $\hat{B} \cdot \vec{X} = \beta \vec{X}$. Hledaným číslům a vektorům se říká *vlastní hodnoty* a *vlastní vektory*. Z německého označení vlastní hodnoty *Eigenwert* pochází i podivný anglický název *eigenvalue*.

Hodnoty $-\omega^2 X_n$ nebo βX_n můžeme v naší soustavě převést na pravou stranu, takže na levé straně všech rovnic zůstanou nuly

$$0 = \left(\omega^2 - \frac{k_x}{m_O} \right) X_1 + \frac{k_x}{m_O} X_2, \quad (11.73)$$

$$0 = \frac{k_x}{m_C} X_1 + \left(\omega^2 - 2 \frac{k_x}{m_C} \right) X_2 + \frac{k_x}{m_C} X_3, \quad (11.74)$$

$$0 = \frac{k_x}{m_O} X_2 + \left(\omega^2 - \frac{k_x}{m_O} \right) X_3. \quad (11.75)$$

Takovéto soustavě lineárních rovnic se říká *homogenní*. Pomocí matic můžeme převedení X_n na pravou stranu zapsat

$$\underbrace{\begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}}_{\vec{0}} = \underbrace{\begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{bmatrix}}_{\hat{B}} \cdot \underbrace{\begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix}}_{\vec{X}} - \beta \underbrace{\begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix}}_{\vec{X}} = \begin{bmatrix} b_{11} - \beta & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} - \beta & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} - \beta \end{bmatrix} \cdot \underbrace{\begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix}}_{\vec{X}} = \underbrace{\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{bmatrix}}_{\hat{C}} \cdot \underbrace{\begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix}}_{\vec{X}}, \quad (11.76)$$

Proměnné můžeme v homogenní soustavě Gaussovou metodou eliminovat úplně stejně, jak jsme si popsali pro soustavu nehomogenní (s nenulovou levou stranou).

$$\begin{aligned} 0 &= c_{11} X_1 + c_{12} X_2 + c_{13} X_3, \\ 0 &= \left(c_{21} \frac{c_{11}}{c_{21}} - c_{11} \right) X_1 + \left(c_{22} \frac{c_{11}}{c_{21}} - c_{12} \right) X_2 + \left(c_{23} \frac{c_{11}}{c_{21}} - c_{13} \right) X_3, \\ 0 &= \left(c_{31} \frac{c_{11}}{c_{31}} - c_{11} \right) X_1 + \left(c_{32} \frac{c_{11}}{c_{31}} - c_{12} \right) X_2 + \left(c_{33} \frac{c_{11}}{c_{31}} - c_{13} \right) X_3, \end{aligned} \quad (11.77)$$

Tentokrát si označíme nové koeficienty násobící X_l v druhém a třetím řádku jako $C_{2l}^{(1)}$ a $C_{3l}^{(1)}$

$$\begin{aligned} Y_1 &= c_{11} X_1 + c_{12} X_2 + c_{13} X_3, \\ C_{20}^{(1)} &= 0 X_1 + C_{22}^{(1)} X_2 + C_{23}^{(1)} X_3, \\ C_{30}^{(1)} &= 0 X_1 + C_{32}^{(1)} X_2 + C_{33}^{(1)} X_3. \end{aligned} \quad (11.78)$$

Ve druhém kroku eliminace vynásobíme třetí rovnici poměrem $C_{22}^{(1)}/C_{32}^{(1)}$ a od výsledku odečteme druhou rovnici

$$\begin{aligned} 0 &= c_{11} X_1 + c_{12} X_2 + c_{13} X_3, \\ 0 &= 0 X_1 + C_{22}^{(1)} X_2 + C_{23}^{(1)} X_3, \\ 0 &= 0 X_1 + \left(C_{32}^{(1)} \frac{C_{22}^{(1)}}{C_{32}^{(1)}} - C_{22}^{(1)} \right) X_2 + \left(C_{33}^{(1)} \frac{C_{22}^{(1)}}{C_{32}^{(1)}} - C_{23}^{(1)} \right) X_3, \end{aligned} \quad (11.79)$$

$$\begin{aligned} 0 &= c_{11} X_1 + c_{12} X_2 + c_{13} X_3, \\ 0 &= 0 X_1 + C_{22}^{(1)} X_2 + C_{23}^{(1)} X_3, \\ 0 &= 0 X_1 + 0 X_2 + C_{33}^{(2)} X_3, \end{aligned} \quad (11.80)$$

takže rovnice, ve které nám zůstane X_3 , bude mít tvar

$$0 = C_{33}^{(2)} X_3. \quad (11.81)$$

Tato rovnice bude samozřejmě splněna pro $X_3 = 0$. Homogenní soustavy lineárních rovnic ale mají i nenulová řešení. V případě pohybových rovnic nás právě zajímají řešení pro nenulové výchylky, popsané funkcemi X_n . Aby rovnice 11.81 platila pro nenulové hodnoty X_3 , musíme X_3 násobit nulou.

Ukážeme si nejdříve řešení pro obecný tvar homogenní soustavy. Postupným zpětným dosazením získáme

$$0 = C_{33}^{(2)} = C_{33}^{(1)} \frac{C_{22}^{(1)}}{C_{32}^{(1)}} - C_{23}^{(1)} = \left(c_{33} \frac{c_{11}}{c_{31}} - c_{13} \right) \frac{c_{22} \frac{c_{11}}{c_{21}} - c_{12}}{c_{32} \frac{c_{11}}{c_{31}} - c_{12}} - \left(c_{23} \frac{c_{11}}{c_{21}} - c_{13} \right), \quad (11.82)$$

$$0 = \left(c_{22} \frac{c_{11}}{c_{21}} - c_{12} \right) \left(c_{33} \frac{c_{11}}{c_{31}} - c_{13} \right) - \left(c_{32} \frac{c_{11}}{c_{31}} - c_{12} \right) \left(c_{23} \frac{c_{11}}{c_{21}} - c_{13} \right). \quad (11.83)$$

Co vznikne roznásobením velkých závorek? V obou součinech se vyskytují červené výrazy c_{12} a c_{13} , výrazy $c_{12}c_{13}$ vzniklé jejich vynásobením se odečtou a ve výsledku se proto nevyskytnou. Všechny ostatní výrazy vzniklé roznásobením čitatele i jmenovatele budou obsahovat alespoň jednu modrý člen c_{11}

$$0 = \left(c_{22} \frac{c_{11}}{c_{21}} c_{33} \frac{c_{11}}{c_{31}} - c_{22} \frac{c_{11}}{c_{21}} c_{13} - c_{33} \frac{c_{11}}{c_{31}} c_{12} \right) - \left(c_{32} \frac{c_{11}}{c_{31}} c_{23} \frac{c_{11}}{c_{21}} - c_{32} \frac{c_{11}}{c_{31}} c_{13} - c_{23} \frac{c_{11}}{c_{21}} c_{12} \right). \quad (11.84)$$

Po vytknutí c_{11} a převedení na společného jmenovatele

$$0 = c_{11} \left(\frac{c_{11}c_{22}c_{33} - c_{12}c_{21}c_{33} - c_{13}c_{22}c_{31}}{c_{21}c_{31}} - \frac{c_{11}c_{23}c_{32} - c_{12}c_{23}c_{31} - c_{13}c_{21}c_{32}}{c_{21}c_{31}} \right). \quad (11.85)$$

Pokud je koeficient c_{11} nenulový, můžeme obě strany rovnice vynásobit $c_{21}c_{31}/c_{11}$

$$0 = c_{11}c_{22}c_{33} - c_{12}c_{21}c_{33} - c_{13}c_{22}c_{31} - c_{11}c_{23}c_{32} + c_{12}c_{23}c_{31} + c_{13}c_{21}c_{32}, \quad (11.86)$$

Výsledkem našich úprav je docela složitá kombinace součinů koeficientů c_{jl} , kterou násobíme X_3 . Pro $j \neq l$ jsou koeficienty c_{jl} rovné koeficientům b_{jl} z matice \hat{B} původně násobící vektor \vec{X} na pravé straně rovnice 11.72. Pro $j = l$ platí $c_{jj} = b_{jj} - \beta$. Rovnice 11.86 nám tak umožňuje nalézt vlastní hodnoty β pro matici \hat{B} . Kombinaci součinů na pravé straně se z pohledu hodnot β říká *charakteristický polynom*. Jak ukazuje hned první součin v kombinaci, pro soustavu tří rovnic jde o polynom třetího řádu, tedy kubickou rovnicí se třemi kořeny β .

11.9 Determinanty

Kombinace součinů koeficientů c_{jl} z rovnice 11.86 se skládá ze součinů tří c_{jl} , z nichž každý pochází z jiné rovnice (jiného řádku matice \hat{C}). Pokud si vytkneme koeficienty z první rovnice,

$$0 = c_{11}(c_{22}c_{33} - c_{23}c_{32}) + c_{12}(c_{23}c_{31} - c_{21}c_{33}) + c_{13}(c_{21}c_{32} - c_{22}c_{31}), \quad (11.87)$$

obsahují závorky násobící každý koeficient c_{1l} výraz $c_{2l'}c_{3l''} - c_{2l''}c_{3l'}$, kde $l' \neq l$ a $l'' \neq l$. Co určuje, který index je l' a který l'' , tedy před kterým součinem je kladné znaménko a před kterým záporné? Například ve výrazu $c_{22}c_{33} - c_{23}c_{32}$ se vlastně vyskytují součiny s *permutacemi* čísel 2, 3 v druhém indexu. Záporné znaménko má přitom součin, kde je pořadí druhých indexů oproti posloupnosti 2, 3 obrácené, tedy 3, 2. Podobně je tomu i s druhými indexy ostatních výrazů $c_{2l'}c_{3l''} - c_{2l''}c_{3l'}$. Před součiny, ve kterých je pořadí druhých indexů obrácené proti posloupnosti 1, 2, 3, 1, 2, 3, ..., je záporné znaménko. Kombinaci součinů koeficientů c_{jl} poskládaných tak, jak jsme si právě popsali, říkájí matematici *determinant* matice \hat{C} .

Rozšířit pojem determinantu nám pomůže následující úvaha. Co by se stalo, kdyby se v soustavě rovnic 11.49–11.51 rovnalo X_1 nule? Pak by nám k řešení soustavy stačily rovnice dvě, například 11.50 a 11.51

$$\begin{aligned} Y_2 &= c_{22} X_2 + c_{23} X_3, \\ \underbrace{Y_3 \frac{c_{22}}{c_{32}} - Y_2}_{C_{30}^{(1)}} &= \underbrace{\left(c_{32} \frac{c_{22}}{c_{32}} - c_{22} \right)}_0 X_2 + \underbrace{\left(c_{33} \frac{c_{22}}{c_{32}} - c_{23} \right)}_{C_{33}^{(1)}} X_3. \end{aligned} \quad (11.88)$$

Pokud $Y_2 = Y_3 = 0$,

$$0 = C_{33}^{(1)} X_3 = \left(c_{33} \frac{c_{22}}{c_{32}} - c_{23} \right) X_3. \quad (11.89)$$

Tato rovnice platí pro $X_3 \neq 0$ tehdy, když

$$0 = c_{22}c_{33} - c_{23}c_{32}, \quad (11.90)$$

což je obdoba rovnice 11.87 pro soustavu dvou homogenních lineárních rovnic, ale také výraz násobící koeficient c_{11} v rovnici 11.87.

Podobně můžeme analyzovat případ, kdy se nule rovná X_2 . Pokud opět použijeme rovnice 11.50 a 11.51, ale pro změnu budeme eliminovat X_3 , získáme²

$$\begin{aligned} Y_2 &= c_{21} X_1 + c_{23} X_3, \\ \underbrace{Y_3 \frac{c_{23}}{c_{33}} - Y_2}_{C_{30}^{(1)}} &= \underbrace{\left(c_{31} \frac{c_{23}}{c_{33}} - c_{21} \right)}_{C_{31}^{(1)}} X_1 + \underbrace{\left(c_{33} \frac{c_{23}}{c_{33}} - c_{23} \right)}_0 X_3. \end{aligned} \quad (11.91)$$

Pokud $Y_2 = Y_3 = 0$,

$$0 = C_{31}^{(1)} X_1 = \left(c_{31} \frac{c_{23}}{c_{33}} - c_{21} \right) X_1. \quad (11.92)$$

²Mohli bychom stejně dobře eliminovat X_1 a získat rovnici pro X_3 , ve které by místo $C_{31}^{(1)}$ bylo $C_{33}^{(1)}$, které je rovno $-C_{31}^{(1)}$. Vzhledem k tomu, že na levé straně je v případě homogenní soustavy nula, nám nic nebrání výslednou rovnici vynásobit -1 a psát výsledek se stejnými znaménky u $c_{23}c_{31}$ a $c_{21}c_{33}$ ať už eliminujeme X_1 nebo X_3 . Jak jsme si řekli, o znaménkách rozhoduje pořadí čísel 1, 2, 3 v druhém indexu. Eliminaci X_3 jsme si zvolili jen proto, abychom se násobením -1 vyhnuli.

Tato rovnice platí pro $X_3 \neq 0$ tehdy, když

$$0 = c_{23}c_{31} - c_{21}c_{33}, \quad (11.93)$$

což je kromě obdoby rovnice 11.87 pro soustavu dvou homogenních lineárních rovnic také výraz násobící koeficient c_{12} v rovnici 11.87.

Do třetice prozkoumáme případ, kdy se nule rovná X_3 . Vyjdeme-li i tentokrát z rovnic 11.50 a 11.51,

$$\begin{aligned} Y_2 &= \frac{c_{21}}{c_{31}} X_1 + \frac{c_{22}}{c_{31}} X_2, \\ \underbrace{Y_3 \frac{c_{21}}{c_{31}} - Y_2}_{C_{30}^{(1)}} &= \underbrace{\left(c_{31} \frac{c_{21}}{c_{31}} - c_{21} \right)}_0 X_1 + \underbrace{\left(c_{32} \frac{c_{21}}{c_{31}} - c_{22} \right)}_{C_{32}^{(1)}} X_2. \end{aligned} \quad (11.94)$$

Pokud $Y_2 = Y_3 = 0$,

$$0 = C_{32}^{(1)} X_2 = \left(c_{33} \frac{c_{22}}{c_{32}} - c_{23} \right) X_2. \quad (11.95)$$

Tato rovnice platí pro $X_2 \neq 0$ tehdy, když

$$0 = c_{21}c_{32} - c_{22}c_{31}, \quad (11.96)$$

což je kromě obdoby rovnice 11.87 pro soustavu dvou homogenních lineárních rovnic také výraz násobící koeficient c_{13} v rovnici 11.87. Co jsme se ze zkoumání řešení tří různých soustav dvou rovnic dozvěděli? Že determinant matice o rozměru 3×3 se rovná součtu koeficientů prvního řádku, vynásobených determinanty matic o rozměrech 2×2 získaných z matice o rozměru 3×3 takto: vynecháme vždy první řádek a ten sloupec, ve kterém se nachází koeficient c_{1l} , který násobíme. Pokud je pořadí druhých indexů koeficientů $c_{2l'}c_{3l''}$ opačné, než v posloupnosti $1, 2, 3, 1, 2, 3, \dots$, násobíme navíc součín c_{1l} s determinanem -1 . Tento krkolomný návod pro počítání determinantu platí obecně pro matici rozměru $N \times N$. Determinant se rovná součtu koeficientů prvního řádku násobených determinanty matic rozměrů $(N-1) \times (N-1)$ získaných přesně tak, jak jsme si popsali pro matice o rozměrech 2×2 . Tyto součiny násobíme -1 tehdy, když pořadí druhých indexů odpovídá lichému počtu přehození čísel z posloupnosti $1, 2, 3, 4, \dots, N, 1, 2, 3, \dots$

11.10 Vlastní hodnoty frekvencí

Vraťme se teď k řešení pohybových rovnic a podívejme se na determinant, ke kterému dojdeme eliminací proměnných v soustavě rovnic 11.73–11.75. Koeficienty c_{jl} pro tuto soustavu jsou

$$c_{12} = c_{32} = \frac{k_x}{m_O}, \quad c_{21} = c_{23} = \frac{k_x}{m_C}, \quad c_{11} = c_{33} = \omega^2 - \frac{k_x}{m_O}, \quad c_{22} = \omega^2 - 2\frac{k_x}{m_C}, \quad c_{13} = c_{31} = 0. \quad (11.97)$$

Gaussova eliminační metoda nás dovede k

$$0 = C_{33}^{(2)} X_3 = c_{11} \left(\frac{c_{11}c_{22}c_{33} - c_{12}c_{21}c_{33} - c_{13}c_{22}c_{31}}{c_{21}c_{31}} - \frac{c_{11}c_{23}c_{32} - c_{12}c_{23}c_{31} - c_{13}c_{21}c_{32}}{c_{21}c_{31}} \right) X_3. \quad (11.98)$$

Má-li být výchylka X_3 nenulová, musí se nule rovnat determinant

$$0 = c_{11}(c_{22}c_{33} - c_{23}c_{32}) + c_{12}(c_{23}c_{31} - c_{21}c_{33}) + c_{13}(c_{21}c_{32} - c_{22}c_{31}), \quad (11.99)$$

vlastně jen

$$0 = c_{11}(c_{22}c_{33} - c_{23}c_{32}) - c_{12}c_{21}c_{33}, \quad (11.100)$$

protože $c_{13} = c_{31} = 0$. Po dosazení

$$\begin{aligned} \left(\omega^2 - \frac{k_x}{m_O}\right)^2 \left(\omega^2 - 2\frac{k_x}{m_C}\right) - \left(\omega^2 - \frac{k_x}{m_O}\right) \frac{k_x}{m_O} \frac{k_x}{m_C} - \frac{k_x}{m_O} \frac{k_x}{m_C} \left(\omega^2 - \frac{k_x}{m_O}\right) = \\ \left(\omega^2 - \frac{k_x}{m_O}\right) \left(\omega^4 - \omega^2 \left(\frac{k_x}{m_O} + 2\frac{k_x}{m_C}\right) + 2\frac{k_x}{m_O} \frac{k_x}{m_C} - 2\frac{k_x}{m_O} \frac{k_x}{m_C}\right) = \\ \omega^2 \left(\omega^2 - \frac{k_x}{m_O}\right) \left(\omega^2 - \left(\frac{k_x}{m_O} + 2\frac{k_x}{m_C}\right)\right) = 0. \end{aligned} \quad (11.101)$$

Tato rovnice, kubická pro proměnnou ω^2 , má tři kořeny

$$\omega^2 = 0, \quad \omega^2 = \frac{k_x}{m_O}, \quad \omega^2 = \frac{k_x(2m_O + m_C)}{m_O m_C}. \quad (11.102)$$

Tyto kořeny odpovídají frekvencím ω_1 z části 11.4 a ω_4 a ω_5 z části 11.5.

11.11 Amplitudy

Známe-li již frekvence, můžeme postoupit k určení amplitud. První pohled na rovnice 11.66–11.68 říká, že pokud jsou výchylky nenulové, můžeme všechny rovnice vydělit $\sin(\omega t)$ a získat pro každou hodnotu ω soustavu tří rovnic pro amplitudy jako neznámé. Dosazením kořenů do těchto rovnic získáme *relativní*³ hodnoty amplitud A_1 – A_3 .

Dosazení $\omega_1 = 0$ vede k soustavě

$$0 = -k_x A_1 + k_x A_2 = k_x (A_2 - A_1), \quad (11.103)$$

$$0 = k_x A_1 - 2k_x A_2 + k_x A_3 = k_x (A_1 + A_3 - 2A_2), \quad (11.104)$$

$$0 = k_x A_2 - k_x A_3 = k_x (A_2 - A_3). \quad (11.105)$$

Protože $k_x \neq 0$, pravé strany se rovnají nule jen, když $A_1 = A_2 = A_3$. Dosazení $\omega_4 = \sqrt{k_x/m_O}$ vede k soustavě

$$-k_x A_1 = -k_x A_1 + k_x A_2 \quad \Rightarrow \quad 0 = k_x A_2, \quad (11.106)$$

$$-k_x \frac{m_C}{m_O} A_2 = k_x A_1 - 2k_x A_2 + k_x A_3 \quad \Rightarrow \quad 0 = k_x (A_1 + A_3), \quad (11.107)$$

$$-k_x A_3 = k_x A_2 - k_x A_3 \quad \Rightarrow \quad 0 = k_x A_2. \quad (11.108)$$

Z první a třetí rovnice vyplývá, že $A_2 = 0$, a dosazení tohoto výsledku do druhé rovnice ukazuje, že $A_3 = -A_1$. Dosazení $\omega_5 = \sqrt{k_x(2m_O + m_C)/m_O m_C}$ vede k trochu složitější soustavě

³Absolutní hodnoty amplitud závisí na konkrétních počátečních podmínkách.

$$-k_x \left(1 + \frac{2m_O}{m_C}\right) A_1 = -k_x A_1 + k_x A_2 \quad \Rightarrow \quad \left(1 + \frac{2m_O}{m_C}\right) A_1 = A_2 - A_1, \quad (11.109)$$

$$-k_x \left(2 + \frac{m_C}{m_O}\right) A_2 = k_x A_1 - 2k_x A_2 + k_x A_3 \quad \Rightarrow \quad \left(2 + \frac{m_C}{m_O}\right) A_2 = A_1 + A_3 - 2A_2, \quad (11.110)$$

$$-k_x \left(1 + \frac{2m_O}{m_C}\right) A_3 = k_x A_2 - k_x A_3 \quad \Rightarrow \quad \left(1 + \frac{2m_O}{m_C}\right) A_3 = A_2 - A_3. \quad (11.111)$$

Když odečteme první rovnici od třetí, získáme

$$0 = A_1 - A_3 \quad \Rightarrow \quad A_1 = A_3. \quad (11.112)$$

Po dosazení do druhé rovnice

$$2A_2 + \frac{m_C}{m_O} A_2 = A_1 + A_3 - 2A_2 = 2A_1 - 2A_2 \quad \Rightarrow \quad A_2 = -\frac{2m_O}{m_C} A_1. \quad (11.113)$$

11.12 Normální vlastní vektory

Pro každou frekvenci určenou z determinantu jsme získali trojici relativních hodnot amplitud, kterou můžeme zapsat jako *vektor* (v matematickém smyslu, ne jako veličinu, která má nějaký směr v trojrozměrném fyzikálním prostoru):

$$\omega_1 = 0 \quad [1; 1; 1]A_1, \quad (11.114)$$

$$\omega_4 = \sqrt{\frac{k_x}{m_O}} : \quad [1; 0; -1]A_1, \quad (11.115)$$

$$\omega_5 = \sqrt{\frac{k_x(2m_O + m_C)}{m_O m_C}} : \quad \left[1; -\frac{2m_O}{m_C}; 1\right] A_1. \quad (11.116)$$

Jak poznáme, jestli jsou tyto vektory (v matematickém smyslu) kolmé? Výpočtem jejich skalárního součinu. Pokud bude rovný nule, vektory jsou kolmé. Jednoduchý výpočet ukáže, že

$$[1; 1; 1]A_1 \cdot [1; 0; -1]A_1 = (1 + 0 - 1)A_1 = 0, \quad (11.117)$$

ale

$$[1; 1; 1]A_1 \cdot \left[1; -\frac{2m_O}{m_C}; 1\right] A_1 = \left(1 - \frac{2m_O}{m_C} + 1\right) A_1^2 = 2 \left(1 - \frac{m_O}{m_C}\right) A_1^2 \neq 0, \quad (11.118)$$

takže vektory sestavené z amplitud kolmé (normální) nejsou. Musíme se tedy poohlédnout po jiných vektorech $[u_1, u_2, u_3]$, které by kolmé byly. Budeme předpokládat, že mezi amplitudami a složkami kolmých vektorů u_1, u_2, u_3 je vztah

$$A_1 = \lambda_1 u_1, \quad A_2 = \lambda_2 u_2, \quad A_3 = \lambda_3 u_3 \quad (11.119)$$

a hledat dosud neznámé koeficienty $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$. Vektor, který jsme získali pro frekvenci $\omega_1 = 0$ tedy přepíšeme

$$[A_1; A_2; A_3] = [1; 1; 1]A_1 = [\lambda_1 u_1; \lambda_2 u_2; \lambda_3 u_3]. \quad (11.120)$$

Rovnost amplitud vyžaduje

$$u_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}, \quad u_3 = \frac{\lambda_1}{\lambda_3} \quad \Rightarrow \quad [u_1, u_2, u_3] = \left[1; \frac{\lambda_1}{\lambda_2}; \frac{\lambda_1}{\lambda_3}\right] u_1. \quad (11.121)$$

Podobně tvar vektoru $[1; 0; -1]A_1$ vyžaduje

$$u_3 = -\frac{\lambda_1}{\lambda_3} \quad \Rightarrow \quad [u_1, u_2, u_3] = \left[1; 0; -\frac{\lambda_1}{\lambda_3}\right] u_1. \quad (11.122)$$

Konečně vektor

$$[A_1; A_2; A_3] = \left[1; -\frac{2m_O}{m_C}; 1\right] A_1 \quad (11.123)$$

ukazuje, že

$$u_2 = -\frac{2m_O}{m_C} \frac{\lambda_1}{\lambda_2}, \quad u_3 = \frac{\lambda_1}{\lambda_3} \quad \Rightarrow \quad [u_1, u_2, u_3] = \left[1; -\frac{2m_O}{m_C} \frac{\lambda_1}{\lambda_2}; \frac{\lambda_1}{\lambda_3}\right] u_1. \quad (11.124)$$

Koeficienty $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ určíme z požadavku, aby byly vzájemné skalární součiny všech tří vektorů nulové

$$0 = \left[1; \frac{\lambda_1}{\lambda_2}; \frac{\lambda_1}{\lambda_3}\right] u_1 \cdot \left[1; 0; -\frac{\lambda_1}{\lambda_3}\right] u_1 = \left(1 - \frac{\lambda_1}{\lambda_3}\right) u_1^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{\lambda_1}{\lambda_3} = 1, \quad (11.125)$$

$$0 = \left[1; -\frac{2m_O}{m_C} \frac{\lambda_1}{\lambda_2}; 1\right] u_1 \cdot [1; 0; -1] u_1 = (1 - 1) u_1^2, \quad (11.126)$$

$$0 = \left[1; \frac{\lambda_1}{\lambda_2}; 1\right] u_1 \cdot \left[1; -\frac{2m_O}{m_C} \frac{\lambda_1}{\lambda_2}; 1\right] u_1 = \left(1 - \frac{2m_O}{m_C} \frac{\lambda_1^2}{\lambda_2^2} + 1\right) u_1^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \sqrt{\frac{m_C}{m_O}}. \quad (11.127)$$

Pokud budeme také chtít, aby měly vektory $[u_1, u_2, u_3]$ jednotkovou velikost, musí platit

$$1 = \left[1; \sqrt{\frac{m_C}{m_O}}; 1\right] u_1 \cdot \left[1; \sqrt{\frac{m_C}{m_O}}; 1\right] u_1 = \left(1 + \frac{m_C}{m_O} + 1\right) u_1^2 \quad \Rightarrow \quad u_1 = \sqrt{\frac{m_O}{2m_O + m_C}}, \quad (11.128)$$

$$1 = [1; 0; -1] u_1 \cdot [1; 0; -1] u_1 = (1 + 2) u_1^2 \quad \Rightarrow \quad u_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad (11.129)$$

$$1 = \left[1; -2\sqrt{\frac{m_O}{m_C}}; 1\right] u_1 \cdot \left[1; -2\sqrt{\frac{m_O}{m_C}}; 1\right] u_1 = \left(1 + 4\frac{m_O}{m_C} + 1\right) u_1^2 \quad \Rightarrow \quad u_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{m_C}{2m_O + m_C}}, \quad (11.130)$$

Frekvencím $\omega_1, \omega_4, \omega_5$, a tedy vlastním hodnotám $\omega_1^2, \omega_4^2, \omega_5^2$, teď již můžeme přiřadit opravdu jednotkové normální (vzájemně kolmé) vlastní vektory

$$\omega_1 = 0: \quad \sqrt{\frac{m_O}{2m_O + m_C}} \left[1; \sqrt{\frac{m_C}{m_O}}; 1\right] = \frac{1}{\sqrt{2m_O + m_C}} [\sqrt{m_O}, \sqrt{m_C}, \sqrt{m_O}], \quad (11.131)$$

$$\omega_4 = \sqrt{\frac{k_x}{m_O}}: \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [1; 0; -1], \quad (11.132)$$

$$\omega_5 = \sqrt{\frac{k_x(2m_O + m_C)}{m_O m_C}}: \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{m_C}{2m_O + m_C}} \left[1; -2\sqrt{\frac{m_C}{m_O}}; 1\right] = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2m_O + m_C}} [\sqrt{m_C}, -2\sqrt{m_O}, \sqrt{m_C}]. \quad (11.133)$$

Kapitola 12

Vlny

L'analyse mathématique . . . dans l'étude de tous les phénomènes; elle les interprète par le même langage, comme pour attester l'unité et la simplicité du plan de l'univers, et rendre encore plus manifeste cet ordre immuable qui préside à toutes les causes naturelles.

Jean-Baptiste Joseph Fourier

Matematika: vektorový součin, parciální a obyčejné diferenciální rovnice druhého řádu, rovnice vlny, komplexní čísla v exponenciálním tvaru, druhé derivace goniometrických funkcí, sumy a integrály, integrování *per partes*, derivace součinu, separace proměnných, substituce, mocninné řady, Fourierovy řady, Fourierova transformace, delta funkce, konvoluce.

12.1 Elektromagnetické vlny

V části 10.2 jsme si popsali Maxwellovy rovnice pro případ nehybného elektrického pole. Pokud se náboje pohybují, objevuje se navíc záhadná síla, kterou nelze popsat pomocí skalárního potenciálu a které říkáme *magnetismus*. Jakmile drátem začne téci proud, vytvoří se kolem drátu magnetické pole, které obvykle popisujeme vektorem magnetické indukce \vec{B} . Jde vlastně o relativistický jev, důsledek toho, že vzdálenost mezi náboji (a tedy počet nábojů na jednotku délky drátu) je jiná z pohledu souřadné soustavy spojené s nehybnou kovovou mřížkou tvořící materiál drátu, než z pohledu souřadné soustavy pohybující se s elektrony tekoucími drátem. Proto se přitahují dráty, kterými teče proud ve stejném směru (jádra atomů v jednom drátu „vidí nadbytek elektronů“ v druhém drátu a tento nadbytečný náboj je přitahuje). Je pozoruhodné, že Maxwell tento projev speciální teorie relativity svými rovnicemi správně popsal více než padesát let předtím, než Einstein teorii relativity formuloval.

V *elektrodynamice* musíme změnit jednu ze dvou Maxwellových rovnic, kterými jsme v části 10.2 popsali elektrostatiku. Rovnice 10.3, popisující divergenci \vec{E} , platí i v elektrodynamice. Avšak tvrzení rovnice 10.11, že rotace \vec{E} je nulová, v elektrodynamice neplatí. Jak dobře víme, elektrická intenzita popsaná vektorem \vec{E} začne v drátu stočeném do smyčky cirkulovat, když se mění vektor magnetické indukce procházející plochou smyčky. Tohoto jevu můžeme využít k výrobě elektřiny (přesněji k indukci elektromotorického napětí). Pro rotaci \vec{E} tedy platí

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (12.1)$$

což je jedna z verzí *Faradayova zákona*. Dále musíme popsat i „nové“ magnetické pole. Protože neexistují žádné „magnetické náboje“, obdoba první Maxwellovy rovnice pro \vec{B} je

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0. \quad (12.2)$$

Jak jsme již řekli, zdrojem magnetického pole je *pohyb* elektrických nábojů, neboli změna rozložení hustoty náboje ρ . Při analýze hustoty pravděpodobnosti ρ , že molekulu najdeme v určitém místě, nás v části 8.9 Gaussova věta nás dovedla k rovnici 8.70

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}, \quad (12.3)$$

Pokud touto rovnicí nepopíšeme rozložení hustoty pravděpodobnosti nalezení molekuly, ale rozložení hustoty náboje, bude mít \vec{J} význam *elektrického proudu*. Podle Ampérova zákona by měla být rotace magnetické indukce \vec{B} kolem drátu úměrná elektrickému proudu

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J}, \quad (12.4)$$

kde konstanta μ_0 je nazývána *magnetická permeabilita vakua*. Maxwell si ale všiml jedné nesrovnalosti. Když spočítáme divergenci výrazu na levé straně rovnice 12.4, měli bychom dostat nulu, protože $\vec{a} \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) = 0$ pro jakékoli vektory \vec{a} a \vec{b} . Je tomu tak proto, že výsledkem vektorového součinu $\vec{a} \times \vec{b}$ je vektor kolmý k \vec{a} i \vec{b} a skalární součin dvou kolmých vektorů \vec{a} a $\vec{a} \times \vec{b}$ je nula. Pak ale musí být nule rovna i divergence proudu $\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{B})/\mu_0$. Podle rovnice 8.70 není ale $-\vec{\nabla} \cdot \vec{J}$ nic jiného, než změna náboje v čase, která přece nemusí být nutně nulová! Maxwell tento problém vyřešil geniálně tak, že „opravil“ Ampérův zákon

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (12.5)$$

takže

$$0 = \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{B}) = \vec{\nabla} \cdot \left(\mu_0 \vec{J} + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \Rightarrow \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = -\epsilon_0 \vec{\nabla} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = -\epsilon_0 \frac{\partial (\vec{\nabla} \cdot \vec{E})}{\partial t} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}, \quad (12.6)$$

jak očekáváme (svorka ukazuje, kde jsme použili první Maxwellovu rovnici).

Další pozoruhodnou skutečností je, že elektrická a magnetická pole mohou existovat i v nepřítomnosti elektrického náboje (daleko od jakéhokoli náboje, „ve vakuu“). Bez nábojů a proudů vypadají Maxwellovy rovnice takto

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0, \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad \vec{\nabla} \times \vec{B} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}. \quad (12.7)$$

Představu, jak se může elektromagnetické pole šířit „prázdným prostorem“, nám poskytnou poslední dvě rovnice. K cíli nás dovede, když spočítáme rotace obou stran rovnic. Na levých stranách tak získáme dvojnásobné rotace, se kterými jsme se ještě nesetkali. Spočítáme si takový dvojnásobný vektorový součin nejdřív obecně pro vektory $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ a pak vyměníme \vec{a} a \vec{b} za $\vec{\nabla}$. Proto budeme psát \vec{c} vždycky napravo od \vec{a} a \vec{b} .

$$\vec{w} = \vec{a} \times \underbrace{(\vec{b} \times \vec{c})}_{\vec{u}} \quad (12.8)$$

$$u_x = b_y c_z - b_z c_y, \quad u_y = b_z c_x - b_x c_z, \quad u_z = b_x c_y - b_y c_x \quad (12.9)$$

$$\begin{aligned}
w_x &= a_y u_z - a_z u_y = a_y(b_x c_y - b_y c_x) - a_z(b_z c_x - b_x c_z) = b_x a_y c_y - a_y b_y c_x - a_z b_z c_x + b_x a_z c_z \\
&= b_x(a_y c_y + a_z c_z) - (a_y b_y + a_z b_z)c_x = b_x(\vec{a} \cdot \vec{c} - a_x c_x) - (\vec{a} \cdot \vec{b} - a_x b_x)c_x = b_x(\vec{a} \cdot \vec{c}) - (\vec{a} \cdot \vec{b})c_x \quad (12.10)
\end{aligned}$$

$$w_y = a_z u_x - a_x u_z = b_y(\vec{a} \cdot \vec{c}) - (\vec{a} \cdot \vec{b})c_y \quad (12.11)$$

$$w_z = a_x u_y - a_y u_x = b_z(\vec{a} \cdot \vec{c}) - (\vec{a} \cdot \vec{b})c_z \quad (12.12)$$

$$\Rightarrow \vec{w} = \vec{a} \times (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b}(\vec{a} \cdot \vec{c}) - (\vec{a} \cdot \vec{b})\vec{c} \quad (12.13)$$

Dosazení \vec{E} a \vec{B} místo \vec{c} a $\vec{\nabla}$ místo \vec{a} a \vec{b} nám poskytne rotace levých stran rovnic:

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = \vec{\nabla}(\underbrace{\vec{\nabla} \cdot \vec{E}}_{=0}) - (\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla})\vec{E} = -\nabla^2 \vec{E} \quad (12.14)$$

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{B}) = \vec{\nabla}(\underbrace{\vec{\nabla} \cdot \vec{B}}_{=0}) - (\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla})\vec{B} = -\nabla^2 \vec{B} \quad (12.15)$$

Při výpočtu levých stran dosadíme za rotaci \vec{B} ze čtvrté rovnice a za rotaci \vec{E} z třetí rovnice

$$-\vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\frac{\partial(\vec{\nabla} \times \vec{B})}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial t} \left(\epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) = -\epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (12.16)$$

$$\epsilon_0 \mu_0 \vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial(\vec{\nabla} \times \vec{E})}{\partial t} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \left(-\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) = -\epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2}. \quad (12.17)$$

Spojením levých a pravých stran a rozepsáním $\vec{\nabla}$ na jednotlivé parciální derivace dostáváme rovnice

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}, \quad \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial z^2} = \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2}. \quad (12.18)$$

V obou rovnicích máme (až na konstantu $\epsilon_0 \mu_0$) parciální druhé derivace stejné funkce. Řešením je jakákoli funkce \vec{E} nebo \vec{B} , která závisí na takové lineární kombinaci časových a prostorových proměnných $k_x x + k_y y + k_z z - \omega t = \phi(x, y, z, t)$, pro kterou konstanty k_x, k_y, k_z, ω splňují rovnici 12.18. Hodnoty konstant zjistíme jednoduše dosazením $\vec{E}(\phi)$ do rovnice 12.18 (stejně dobře bychom mohli použít \vec{B}). Nejprve spočítáme všechny parciální druhé derivace

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(\phi)}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\phi)}{\partial \phi^2} = \frac{\partial^2(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)}{\partial x^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\phi)}{\partial \phi^2} = k_x^2 \frac{\partial^2 \vec{E}(\phi)}{\partial \phi^2} \quad (12.19)$$

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(\phi)}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\phi)}{\partial \phi^2} = \frac{\partial^2(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)}{\partial y^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\phi)}{\partial \phi^2} = k_y^2 \frac{\partial^2 \vec{E}(\phi)}{\partial \phi^2} \quad (12.20)$$

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(\phi)}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\phi)}{\partial \phi^2} = \frac{\partial^2(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)}{\partial z^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\phi)}{\partial \phi^2} = k_z^2 \frac{\partial^2 \vec{E}(\phi)}{\partial \phi^2} \quad (12.21)$$

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(\phi)}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\phi)}{\partial \phi^2} = \frac{\partial^2(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)}{\partial t^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(\phi)}{\partial \phi^2} = \omega^2 \frac{\partial^2 \vec{E}(\phi)}{\partial \phi^2} \quad (12.22)$$

Po dosazení do rovnice 12.18 se parciální druhé derivace podle ϕ vykrátí a zbude

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \equiv k^2 = \epsilon_0 \mu_0 \omega^2. \quad (12.23)$$

Když ϕ vydělíme k

$$\frac{k_x}{k}x + \frac{k_y}{k}y + \frac{k_z}{k}z - \frac{\omega}{k}t, \quad (12.24)$$

budou mít všechny členy rozměr délky (poměry k_j/k jsou bezrozměrné). Aby to platilo i pro poslední člen, musí mít zlomek ω/k rozměr rychlosti, kterou si označíme písmenkem c . Podle rovnice 12.23 se tedy rychlosti c musí rovnat i $1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$, takže rovnici 12.18 můžeme přepsat

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}, \quad \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial z^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2}. \quad (12.25)$$

Rychlostí c putuje prostorem vlna nějakého konkrétního vektoru \vec{E} . Pokud v čase $t = 0$ se v místě x_0, y_0, z_0 vektor \vec{E} rovná $\vec{E}(\phi_0)$, stejný vektor najdeme v čase t v místě $x + \Delta x, y + \Delta y, z + \Delta z$, posunutém od x_0, y_0, z_0 o vzdálenost ct ve směru daném poměrem konstant k_x, k_y, k_z . Pokud se navíc ve stejném místě x_0, y_0, z_0 vektor \vec{E} po každé časové periodě τ vrátí do stejného stavu, znamená to, že místo $x + \Delta x, y + \Delta y, z + \Delta z$ je od x_0, y_0, z_0 posunuto o vlnovou délku λ . Směr posunutí udávají poměry $\Delta x, \Delta y, \Delta z$, které jsou stejné, jako poměry k_x, k_y, k_z . Vyjádřeno ve sférických souřadnicích,

$$\frac{\Delta x}{\lambda} = \frac{k_x}{k} = \cos \varphi \sin \vartheta, \quad \frac{\Delta y}{\lambda} = \frac{k_y}{k} = \cos \varphi \sin \vartheta, \quad \frac{\Delta z}{\lambda} = \frac{k_z}{k} = \cos \vartheta, \quad (12.26)$$

takže

$$c\tau = \frac{k_x}{k}\Delta x + \frac{k_y}{k}\Delta y + \frac{k_z}{k}\Delta z = \lambda (\cos^2 \varphi \sin^2 \vartheta + \cos^2 \varphi \sin^2 \vartheta + \cos^2 \vartheta) = \lambda \quad \Rightarrow \quad \frac{\lambda}{\tau} = c = \frac{\omega}{k}. \quad (12.27)$$

Úplně stejnou analýzu bychom mohli provést pro \vec{B} . Maxwellovy rovnice tedy předpovídají, že ve vakuu, bez nábojů a proudů, mohou pole vektorů \vec{E} a \vec{B} tvořit vlny šířící se prostorem stejnou rychlostí a se stejnou vlnovou délkou. Podle vlnové délky považujeme tyto *elektromagnetické vlny* za Röntgenovy paprsky, světlo, mikrovlny, či radiové vlny. Rotace v rovnicích 12.7 přitom říkají, že \vec{E} a \vec{B} kmitají ve směrech na sebe kolmých. Změna (derivace podle času) \vec{B} je úměrná rotaci \vec{E} a naopak. Vektor úměrný rotaci vektoru \vec{E} musí být na \vec{E} kolmý. To zdůrazňujeme již tím, že rotaci zapisujeme jako vektorový součin $\vec{\nabla} \times \vec{E}$ (výsledek vektorového součinu je vektor kolmý k násobeným vektorům).

Tvar vlny tvořené vektory \vec{E} a \vec{B} může být velmi složitý. Jedním z nejjednodušších řešení rovnice 12.18 je (psáno pro \vec{E})

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{\phi} = \vec{E}_0 e^{i(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)} = \vec{E}_0 \cos \phi + i \vec{E}_0 \sin \phi. \quad (12.28)$$

Vlnu zde popisujeme vlastně dvakrát, v číslech reálných i imaginárních, což může pro reálnou fyzikální veličinu \vec{E} vypadat jako zbytečnost. V kvantové mechanice ale hrají komplexní čísla důležitou roli a s exponenciálními funkcemi se každopádně počítá lépe, než s kombinacemi sinů a kosinů. Na druhou stranu, ve funkcích sinus a kosinus ale hrají konstanty k a ω dobře pochopitelnou roli. V těchto funkcích je $k = 2\pi/\lambda$ a $\omega = 2\pi/\tau$, aby pro $\sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = \lambda$ a $t = \tau$ byl argument sinu 2π a funkce tak ukončila první periodu a vrátila se na počáteční hodnotu.

12.2 Superpozice

Ukázali jsme si již příklady několika periodických změn v čase (rotace a vibrace molekul). V přírodě se setkáváme i s periodickým uspořádáním v prostoru. Elektromagnetická vlna je objekt, který se periodicky mění v prostoru i čase. Zdaleka ne všechno se ale v chemii a fyzice pravidelně opakuje. Proto

bychom si mohli říkat, že periodické jevy jsou spíše výjimkou. Pomocí jednoduchých periodických funkcí sinus a kosinus můžeme ale popsat i tvary a závislosti na první pohled neperiodické a neharmonické. Jako příklad nepříliš chemický, ale snadno představitelný, si můžeme představit strunu, třeba na kytáře. Náš zájem o molekuly může uklidnit, že podobně se chovají například elektrony v kyaninových (polymethinových) barvivech, tvořených dlouhými řetězci konjugovaných dvojných vazeb.

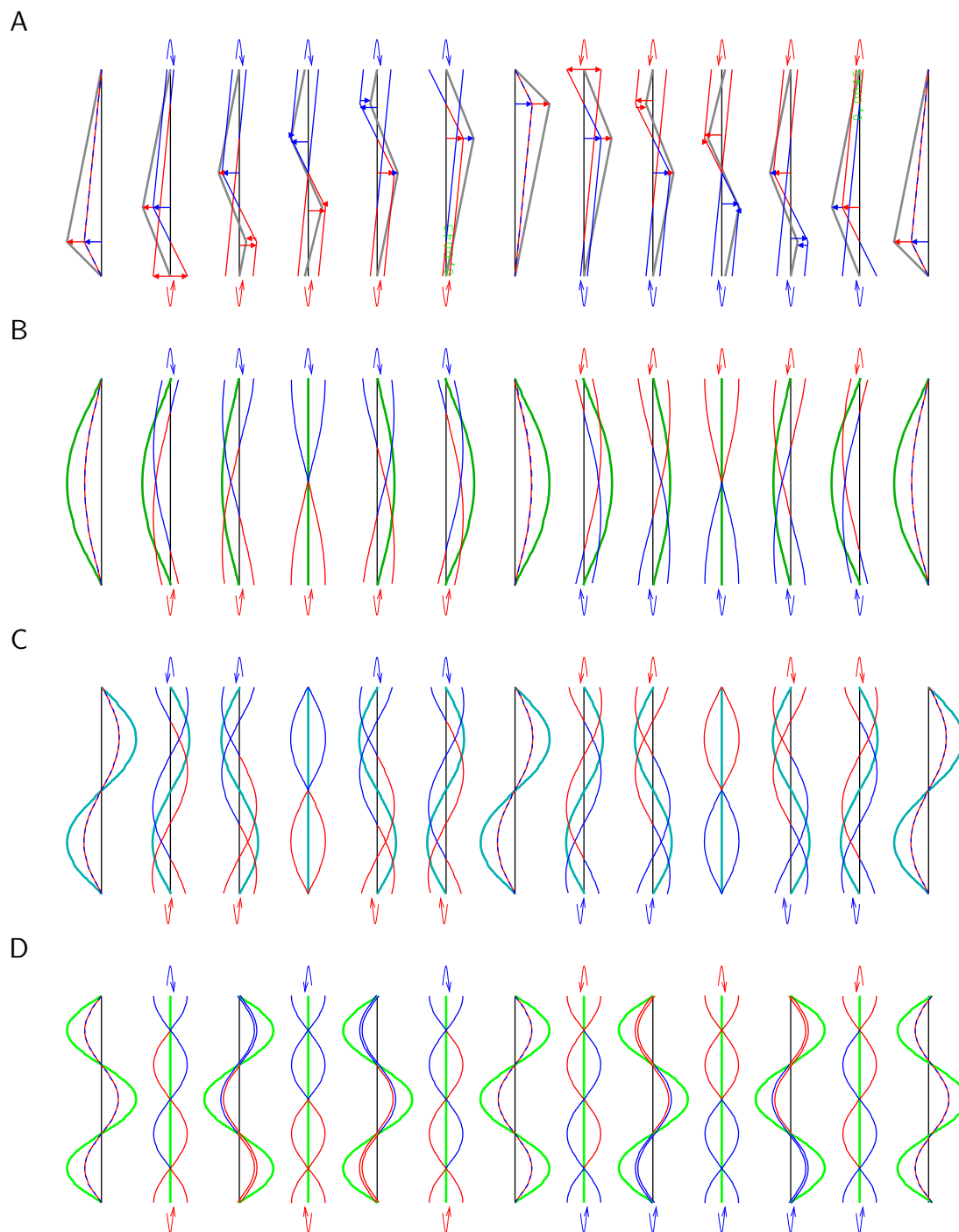
Pokud zachytíme druhou nejtlustší strunu kytary, přitáhneme ji na stranu a pustíme, budeme pozorovat rozmazaný obraz kmitající struny. Kdybychom si nahráli video s rychlostí 1320 snímků za sekundu, viděli bychom změny struny načrtnuté šedě na obrázku 12.1A. Napnutá struna má ve své rovnovážné poloze tvar úsečky mezi zářezy, ve kterých je uchycena. Když strunu vychýlíme, tento tvar porušíme a donutíme strunu mít tvar přibližně trojúhelníku. Jakmile strunu uvolníme, vychýlení se po struně rozběhne jako malá vlnka oběma směry. V obou směrech ale tyto vlnky brzy narazí na překážku. U kytary jsou těmi překážkami kobylka a poslední pražec, zvaný ořech. Vlnky, které se po kytáře rozběhnou opačnými směry po uvolnění struny, budou mít podobný tvar jako vychýlená struna, ale s poloviční výchylkou. Vlnka, která poběží nahoru k ořechu, je na obrázku 12.1A nakreslena modře a vlnka, která se rozběhne dolů ke kobylce, červeně.

V okamžiku uvolnění jsou obě poloviční vlnky stejné, celkové vychýlení struny se rovná součtu výchylek modré a červené vlnky. Na druhém snímku obrázku 12.1A vidíme červenou vlnku právě ve chvíli, kdy se její vrchol odráží od kobylky. Vlnka se odráží zpět, ale vychýlená na druhou stranu, doprava, k. Modrá vlnka se posunula o stejnou vzdálenost k ořechu, od kterého se její koneček odrazil, také s opačnou výchylkou. Změna směru vychýlení dává smysl, když si uvědomíme, že tvar struny získáme složením všech vlnek, které sledujeme. Dole, v místě kobylky, musíme sečíst zbytek červené vlnky běžící dolů a kousíček červené vlnky, který už se odrazil zpět nahoru. Struna je ale ke kobylce pevně přichycena, takže v tomto místě nemůže mít žádnou výchylku. Červená vlnka se musí odrazit s přesně opačnou výchylkou, než se kterou do kobylky narazí, aby se obě výchylky od sebe odečetly a výsledkem byla nulová výchylka na konci struny.

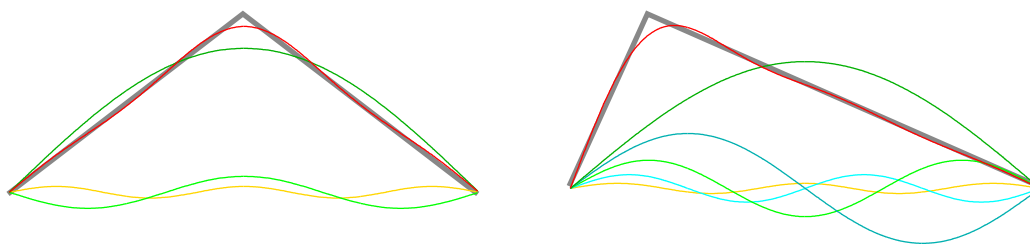
Takto se trojúhelníkové vlny odrazí od ořechu a kobylky mnohokrát. Po delší době bude ale tvar struny vypadat spíše jako tmavě zelená křivka na obrázku 12.1B, která mnohem lépe odpovídá našim znalostem o funkci hudebních nástrojů. Jakým kouzlem se změnil trojúhelníkový tvar struny na hladký tvar popsaný funkcí sinus? Souvisí to s tím, že jakýkoli tvar, včetně trojúhelníku, můžeme získat součtem, neboli *superpozicí* dostatečného množství funkcí sinus a kosinus popisujících vlny s rozdílnou vlnovou délkou, neboli periodou vlny v prostoru. V případě trojúhelníku je ovšem dostatečné množství nekonečné, takže v praxi se můžeme trojúhelníkovému tvaru jen přiblížit. Jak ale ukazuje obrázek 12.2 vlevo, již tři funkce sinus vystihují tvar rovnoramenného trojúhelníku velmi věrně, snad kromě vrcholu. S využitím funkcí sinus i kosinus můžeme napodobit obecný trojúhelník, jak je ukázáno na obrázku 12.2 vpravo.

Trojúhelníkový tvar vychýlené struny si tak můžeme popsat jako součet velkého (ideálně nekonečného) množství sinových a kosinových funkcí, jejichž periody (vlnové délky) odpovídají dvojnásobku délky struny vydělenému celým číslem $\lambda = 2L/n$. Takové vlny se šíří oběma směry, odrážejí na konci strun a zase putují zpět. Tvar struny je součtem takových vln. Ačkoli se sčítají vlny běžící po struně, součet vln, které mají stejnou $\lambda = 2L/n$, ale putují opačným směrem, je vlna *stojatá*, která neputuje nikam. Stojaté vlny s $\lambda = 2L/n$ jsou pro $n = 1, 2, 3$ ukázány na obrázku 12.1B–D.

Proč ale na struně vidíme jen stojatou vlnu s $\lambda = 2L$? Struna nekmitá ve vzduchoprázdnu. Musí rozechvít tělo kytary, které pak rozkmitá vzduch a vznikne tak to, čemu říkáme zvuk. Z pohledu fyziky prsty dodají energii struně a ta ji pak předá kytáře a kytara molekulám vzduchu. Jak jsme si řekli, po drnknutí se po struně rozběhnou trojúhelníkové vlny, které lze rozložit na vlny tvaru funkcí sinus a kosinus lišící se vlnovou délkou. Tyto vlny se také šíří po struně tam a zpátky, stejnou rychlostí bez ohledu na vlnovou délku. Rychlost vln závisí jen na hustotě materiálu struny a na tom, jak je struna napnutá, tedy naladěná. Protože je rychlost stejná, vlny s delší vlnovou délkou λ musí mít také delší periodu kmitání v čase τ , která je zároveň periodou kmitání stojaté vlny, která vzniká jejich složením.



Obrázek 12.1: A. Změny tvaru struny (znázorněna šedě) po vychýlení. Vlny šířící se po uvolnění struny jsou znázorněny modře a červeně, výchylky těchto vln jsou vyznačeny vodorovnými šipkami. Šipky nad a pod obrázky označují odraz vlny na pevném konci struny. B. Stojatá vlna (znázorněna tmavě zeleně) vlnové délky $\lambda = 2L$ pozorovaná na struně po delší době. C. Stojatá vlna (znázorněna modrošedě) vlnové délky $\lambda = L$, představující druhou harmonickou vlnu. D. Stojatá vlna (znázorněna světle zeleně) vlnové délky $\lambda = \frac{2}{3}L$, představující třetí harmonickou vlnu. Vlny šířící se podél struny, ze kterých se stojaté vlny na obrázcích B–D skládají, jsou znázorněny modře a červeně.



Obrázek 12.2: Napodobení tvarů trojúhelníků pomocí superpozice funkcí sinus a kosinus. Požadovaný trojúhelníkový tvar je nakreslen šedě, výsledek superpozice červené a grafy funkcí, které sčítáme, ostatními barvami.

Energie jednotlivých vln se předává vzduchu tím více, čím rychleji vlny kmitají, tedy čím mají kratší periodu. Proto nejdříve odezní vlny s nejkratší periodou a tedy i vlnovou délkou. Z trojúhelníkového tvaru struny tedy nejrychleji mizí vlny s kratší délkou, až se nakonec tvar struny změní na stojatou vlnu nakreslenou tmavě zeleně na obrázku 12.1B. To je stojatá vlna, kterou vidíme, když se díváme na strunu. V případě kytary je ale lepší věřit svým uším, než očím. Tmavě zelená vlna s vrcholem uprostřed na struně, které říkáme A, kmitá sto desetkrát za sekundu. To je výška tónu, který slyšíme. Vlna, která je rozpůlená nulou uprostřed, má poloviční vlnovou délku a dvakrát vyšší frekvenci kmitání. To odpovídá tónu v hudební stupnici o oktávu výš. Tuto vlnu sice oko nepostřehne, ale lidské ucho dokáže rozpoznat, že se do základního tónu přimíchá ještě další, o oktávu vyšší. Vlny s třikrát, čtyřikrát, pětkrát vyšší frekvencí také trochu přispívají ke zvuku struny A a společně vytvářejí to, čemu hudebníci říkají barva nástroje.

12.3 Fourierovy řady

Na obrázku 12.2 jsme si ukázali, jak můžeme tvar trojúhelníku poskládat z funkcí sinus a kosinus. Neřekli jsme si ale, podle čeho poznáme, v jakém poměru máme funkce sinus a kosinus sečíst. Podle vztahu 7.89 můžeme kombinaci sinů a kosinů nahradit lineární kombinací funkcí e^{ikx} s různými (kladnými i zápornými) čísly k . Přesněji řečeno, lineární kombinací funkcí e^{ikx} s reálnými koeficienty získáme kombinaci funkcí $\cos(kx)$ a $\sin(kx)$, ale tato drobná komplikace je vyvážena mnohem snadnějším počítáním s (komplexní) exponenciální funkcí ve srovnání s počítáním s goniometrickými funkcemi. Další komplikací je, že pomocí lineární kombinací sinů a kosinů můžeme nahradit jakoukoli *periodickou* funkci, zatímco struna na kytaru má začátek a konec. Pro znázornění tvaru vychýlené struny můžeme ale použít matematickou funkci skládající se ze stále se opakujících trojúhelníků a taková funkce již periodická je.

Pro začátek budeme předpokládat, že čísla k v naší lineární kombinaci funkcí e^{ikx} (nebo $\cos(kx)$ a $\sin(kx)$) jsou celočíselné násobky $\Delta k = 2\pi/L$, kde L je délka struny (a perioda funkce strunu popisující). Výchylku y v každém místě x podél struny pak můžeme popsat následující lineární kombinací zvanou *Fourierova řada*

$$y(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathcal{A}_n e^{ik_n x} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathcal{A}_n e^{in\Delta k x} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathcal{A}_n e^{i2\pi n x/L}. \quad (12.29)$$

Periodičnost nám umožňuje vypočítat jednotlivé koeficienty \mathcal{A}_n integrováním

$$\int_0^L y(x) e^{-ik_n x} dx = \sum_{n'=-\infty}^{\infty} \mathcal{A}_{n'} \int_0^{\frac{2\pi}{\Delta k}} e^{i(n'-n)\Delta k x} dx = \frac{2\pi}{\Delta k} \mathcal{A}_n, \quad (12.30)$$

kde všechny integrované funkce jsou kombinace sinů a kosinů a jejich integrály přes celou periodu jsou proto nulové. Jedinou výjimkou je případ, kdy $n' = n$, exponent (argument sinové a kosinové funkce) je proto nulový a funkce je tedy konstantní (rovná jedné). Z tohoto pohledu připomínají integrály funkcí $e^{i(n'-n)\Delta k x}$ skalární součiny kolmých (ortogonálních) vektorů. Součin dvou různých je nulový, součin dvou stejných rovný druhé mocnině velikosti. Proto se i naše funkce $e^{i(n'-n)\Delta k x}$ označují jako *ortogonální*. Ke stejnému výsledku dojdeme integrováním přes jakékoli meze lišící se o $L = 2\pi/\Delta k$, například

$$\int_{-\frac{\pi}{\Delta k}}^{+\frac{\pi}{\Delta k}} y(x) e^{-ik_n x} dx = \sum_{n'=-\infty}^{\infty} \mathcal{A}_{n'} \int_{-\frac{\pi}{\Delta k}}^{+\frac{\pi}{\Delta k}} e^{i(n'-n)\Delta k x} dx = \frac{2\pi}{\Delta k} \mathcal{A}_n. \quad (12.31)$$

Ortogonalita funkcí $e^{in\Delta k x}$ s různým n nám umožňuje najít užitečný vztah mezi druhými mocninami koeficientů \mathcal{A}_n a funkce $y(x)$. Stačí vypočítat integrál

$$\int_0^L y(x) y(x)^* dx = \int_0^L |y(x)|^2 dx = \sum_{n'=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathcal{A}_n \mathcal{A}_{n'}^* \int_0^{\frac{2\pi}{\Delta k}} e^{i(n'-n)\Delta k x} dx = \frac{2\pi}{\Delta k} \sum_{n=-\infty}^{\infty} |\mathcal{A}_n|^2. \quad (12.32)$$

Získaný vztah se nazývá *Parsevalova věta*.

Zatím jsme funkcemi e^{ikx} popisovali jen tvar struny, závisející na jediné prostorové proměnné x . Úprava rovnice 12.29 pro popis časových závislostí, stejně jako rozšíření na trojrozměrné objekty, jsou přímočaré:

$$y(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathcal{A}_n e^{i\omega_n t} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathcal{A}_n e^{in\Delta\omega t} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathcal{A}_n e^{i2\pi n t/\tau}, \quad (12.33)$$

$$\rho(x, y, z) = \sum_{\vec{n}} \mathcal{A}_{\vec{n}} e^{i\vec{k}_{\vec{n}} \cdot \vec{r}} = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{\infty} \sum_{n_z=-\infty}^{\infty} \mathcal{A}_{n_x, n_y, n_z} e^{i\frac{2\pi}{L}(n_x x + n_y y + n_z z)}. \quad (12.34)$$

12.4 Fourierova transformace

Fourierovy řady jsme si popsali jako posloupnosti funkcí sinus a kosinus (v exponenciální formě), jejichž prostorová nebo časová frekvence se měnila skokově, jako celočíselné násobky $\Delta k = 2\pi/L$ nebo $\Delta\omega = 2\pi/\tau$. Prostorové a časové proměnné jsou ve skutečnosti spojité. Když ale pořizujeme digitální záznamy obrazu, zvuku, či výsledku nějakého měření, ukládáme v počítači prostorové a časové závislosti také nespojitě, po jednotlivých pixelech, voxidech, či časových krocích. Tyto závislosti bychom tedy vlastně měli popisovat jako nespojitě řady čísel. To by se mělo projevit i na vyčíslování koeficientů ve Fourierových řadách. Místo integrálu v rovnici 12.30 bychom proto měli psát

$$\sum_{j=0}^{N-1} y_j e^{-in\Delta k \cdot j\Delta x} \Delta x = \sum_{n'=-\infty}^{\infty} \mathcal{A}_{n'} \sum_{j=0}^{N-1} e^{i(n'-n)\Delta k \cdot j\Delta x} \Delta x = \mathcal{A}_n \sum_{j=0}^{N-1} e^{0 \cdot j\Delta x} \Delta x = \underbrace{N\Delta x}_L \mathcal{A}_n = \frac{2\pi}{\Delta k} \mathcal{A}_n \equiv Y_n \quad (12.35)$$

a místo rovnice 12.29

$$y_j = \frac{1}{2\pi} \sum_{n=-\infty}^{\infty} Y_n e^{in\Delta k \cdot j\Delta x} \Delta k, \quad (12.36)$$

Pokud v poslední rovnici omezíme počet Fourierových řad na stejné číslo N , jako počet „pixelů“ na L , získáme téměř symetrické vztahy pro přepočtení posloupností y_j na posloupnosti Y_n a naopak

$$y_j = \frac{1}{2\pi} \sum_{n=0}^{N-1} Y_n e^{in\Delta k \cdot j\Delta x} \Delta k, \quad Y_n = \sum_{j=0}^{N-1} y_j e^{-in\Delta k \cdot j\Delta x} \Delta x. \quad (12.37)$$

Zcela obdobné vztahy platí i pro časové závislosti

$$y_j = \frac{1}{2\pi} \sum_{n=0}^{N-1} Y_n e^{in\Delta\omega \cdot j\Delta t} \Delta\omega, \quad Y_n = \sum_{j=0}^{N-1} y_j e^{-in\Delta\omega \cdot j\Delta t} \Delta t. \quad (12.38)$$

V obou případech jsme si jako y_j označili čísla, která se mění se skokovými změnami prostorové nebo časové proměnné, v *reálném* prostoru nebo čase. Naproti tomu Y_n jsou čísla závislé na skokově se měnící prostorové či časové frekvenci, tedy postupně se měnící v *reciprokém prostoru* nebo ve *frekvenční doméně*. Popsanému převádění posloupností y_j na posloupnosti Y_n , a naopak, se říká *diskrétní Fourierova transformace*. Diskrétní Fourierova transformace se často používá při zpracování obrazu či zvuku. Jak si později ukážeme, hraje důležitou roli i při studiu struktur molekul.

Co se stane s rovnicemi 12.37 a 12.38, když začneme zvětšovat L nebo τ nade všechny meze? Hodnoty $\Delta k = 2\pi/L$ a $\Delta\omega = 2\pi/\tau$ se budou blížit nule, takže je můžeme nahradit diferenciály a místo sum počítat integrály

$$y(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} Y(k) e^{ikx} dk \quad Y(k) = \int_{-\infty}^{\infty} y(x) e^{-ikx} dx, \quad (12.39)$$

$$y(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} Y(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad Y(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} y(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (12.40)$$

Tyto vztahy představují *spojitou Fourierovu transformaci*. Spojité funkce sice nepopisují realisticky digitální záznamy měření, umožňují nám ale pochopit například chování vlnových funkcí v kvantové mechanice. Navíc výsledky integrování v rovnicích 12.39 a 12.40 bývají často jednodušší, než výsledky výpočtů sum v rovnicích 12.37 a 12.38.

Rovnice 12.37–12.40 popisují přepočty posloupností oběma směry. Když provedeme po sobě oba přepočty, měli bychom zpátky získat posloupnost, se kterou jsme začínali. Například

$$Y_n = \sum_{j=0}^{N-1} \frac{1}{2\pi} \sum_{n'=0}^{N-1} Y_{n'} e^{in'\Delta k \cdot j\Delta x} \Delta k e^{-in\Delta k \cdot j\Delta x} \Delta x = \sum_{j=0}^{N-1} \sum_{n'=0}^{N-1} e^{i(n'-n)\Delta k \cdot j\Delta x} \frac{\Delta k \Delta x}{2\pi}. \quad (12.41)$$

Tento vztah je díky ortogonalitě funkcí $e^{i(n'-n)\Delta kx}$ ekvivalentní rovnici 12.35. Protože k výsledku přispívají jen členy s $n = l$, můžeme rozsah l v sumě rozšířit do nekonečna. Abychom získali zpět Y_n , musí se součin $\Delta k \Delta x$ rovnat 2π . To nám připomíná, že krok Δk , o který se liší sousední členy Fourierových řad, není libovolný, ale je pevně dán velikostí pixelu Δx a počtem pixelů N : $\Delta k = 2\pi/L = 2\pi/(N\Delta x)$. Na druhou stranu, rozsah hodnot k , které je schopna diskretní Fourierova transformace jednoznačně určit, je $K = N\Delta k = 2\pi N/L = 2\pi/\Delta x$. Zahrnuje-li *spektrální šířka* K interval od $-k_{\max}$ do k_{\max} , musí

být velikost pixelu nejvýš π/k_{\max} (*Nyquistova podmínka*). Velikost pixelu tak určuje spektrální šířku, kterou je digitální záznam schopen pokrýt. Pokud k tvaru popsanému závislostí y_j přispívá i periodická funkce s $|k| > \pi/\Delta x$, Fourierova transformace ji interpretuje jako funkci s $|k|$ nižší o takový násobek $\pi/\Delta x$, aby se k vešlo do intervalu mezi $-\pi/\Delta x$ a $\pi/\Delta x$.

Stejně vztahy platí i mezi hodnotami $\Delta\omega$, ω , τ a Δt . Lze rozlišit pouze frekvence lišící se alespoň o $\Delta\omega = 2\pi/\tau = 2\pi/(N\Delta t)$ a frekvenční šířka je dána časovým krokem digitálního záznamu, zahrnuje frekvence od $-\pi N/\tau = -\pi/\Delta t$ do $\pi N/\tau = \pi/\Delta t$.

Požadavek, abychom se Fourierovou transformací tam a zpět vrátili k původní hodnotě y nebo Y , má zajímavý důsledek i pro transformaci spojitou. Můžeme si to tentokrát ukázat na příkladu časové závislosti

$$y(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} Y(\omega) e^{i\omega t} d\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} y(t') e^{-i\omega t'} dt' = \int_{-\infty}^{\infty} y(t') dt' \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega(t-t')} d\omega. \quad (12.42)$$

Abychom získali zpátky $y(t)$, musí se druhý integrál rovnat 2π pro $t' = t$ a nule pro $t' \neq t$. Tento integrál můžeme využít k definování *delta* funkce

$$\delta(t-t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega(t-t')} d\omega. \quad (12.43)$$

Ověřili jsme si, že rovnice 12.39 a 12.40 opravdu správně popisují přepočty y a Y oběma směry. Pokud by nás trápilo, že vztahy nejsou zcela symetrické (symetrii kazí faktor 2π), stačí jen maličko změnit definici koeficientů \mathcal{A}_j . Například pro časovou závislost na

$$y(t) = \sum_{j=-\infty}^{\infty} \frac{\mathcal{A}_j}{\sqrt{2\pi}} e^{i\omega_j t} = \sum_{j=-\infty}^{\infty} \frac{\mathcal{A}_j}{\sqrt{2\pi}} e^{ij\Delta\omega t}, \quad (12.44)$$

což upraví rovnice 12.39 a 12.40 na

$$y(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} Y(k) e^{ikx} dk \quad Y(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} y(x) e^{-ikx} dx \quad (12.45)$$

a

$$y(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} Y(\omega) e^{i\omega t} d\omega \quad Y(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} y(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (12.46)$$

Jinou možností je vyjádřit Fourierovy řady pomocí $s = k/(2\pi)$ a $\nu = \omega/(2\pi)$

$$y(x) = \int_{-\infty}^{\infty} Y(s) e^{i2\pi s x} ds, \quad y(t) = \int_{-\infty}^{\infty} Y(\nu) e^{i2\pi \nu t} d\nu. \quad (12.47)$$

12.5 Konvoluce

Pomocí rovnic 12.39 a 12.40 jsme si popsali, jak přepočítat funkce $y(x)$ nebo $y(t)$ na funkce $Y(k)$ nebo $Y(\omega)$ a naopak. Jak můžeme přepočítávat kombinace více funkcí? V případě *součtu* to je jednoduché. Podstatou Fourierovy transformace je integrování, tedy vlastně sčítání. Integrál součtu proto můžeme

rozdělit na součet dvou integrálů. Proto Fourierova transformace součtu funkcí $y_1 + y_2$ je součet transformací $Y_1 + Y_2$ a naopak.

Se *součinem* funkcí to tak jednoduché není. Podívejme se na dvě funkce vyjádřené pomocí Fourierových řad podle rovnice 12.29.

$$y_1(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathcal{A}_n e^{in\Delta kx}, \quad y_2(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathcal{B}_n e^{in\Delta kx}. \quad (12.48)$$

Protože sumy sčítáme od $-\infty$ do ∞ , můžeme pro $y_2(x)$ klidně otočit směr počítání n a navíc začít počítat n nikoli od nuly, ale od nějaké jiné hodnoty l . V druhé sumě pak budeme psát $l - n$ místo l . Zkusme se podívat na součin $y_1(x)$ s takto otočenou a posunutou sumou popisující $y_2(x)$

$$\left(\sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathcal{A}_n e^{in\Delta kx} \right) \left(\sum_{n'=-\infty}^{\infty} \mathcal{B}_{l-n'} e^{i(l-n')\Delta kx} \right) = e^{il\Delta kx} \left(\sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathcal{A}_n e^{in\Delta kx} \right) \left(\sum_{n'=-\infty}^{\infty} \mathcal{B}_{l-n'} e^{-in'\Delta kx} \right) \quad (12.49)$$

Budeme-li počítat integrál takového součinu vynásobeného $e^{-il\Delta kx}$ podobně jako v rovnici 12.31, budou díky ortogonalitě nenulové integrály pouze pro stejná n v obou sumách

$$\int_{-\frac{\pi}{\Delta k}}^{\frac{\pi}{\Delta k}} e^{-il\Delta kx} \left(\sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathcal{A}_n e^{in\Delta kx} \right) \left(\sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathcal{B}_{l-n} e^{i(l-n)\Delta kx} \right) dx = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathcal{A}_n \mathcal{B}_{l-n} \int_{-\frac{\pi}{\Delta k}}^{\frac{\pi}{\Delta k}} dx = \frac{2\pi}{\Delta k} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \mathcal{A}_n \mathcal{B}_{l-n} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{2\pi}{\Delta k} \mathcal{A}_n \frac{2\pi}{\Delta k} \mathcal{B}_{l-n} \frac{\Delta k}{2\pi} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} Y_{1,n} Y_{2,l-n} \frac{\Delta k}{2\pi}. \quad (12.50)$$

V limitě $\Delta k \rightarrow 0$ nahradí sumu integrál. Pokud si označíme $l\Delta k/(2\pi) = s$ a $l\Delta k/(2\pi) = s'$, můžeme psát

$$\int_{-\infty}^{\infty} y_1(x) y_2(x) e^{-i2\pi s x} dx = \int_{-\infty}^{\infty} Y_1(s') Y_2(s - s') ds'. \quad (12.51)$$

Integrálu na pravé straně se říká *konvoluce* a zkráceně se zapisuje $Y_1 * Y_2(s)$. Rovnice ukazuje, že Fourierova transformace součinu dvou funkcí se rovná konvoluci Fourierových transformací jednotlivých funkcí.

12.6 Záření černého tělesa

Trojrozměrnou obdobou kmitání struny pro elektromagnetické vlny je takzvané *černé těleso*. Takové těleso pohlcuje záření všech vlnových délek (proto je „černé“) a jeho energii přeměňuje na tepelnou energii svých atomů. Nebo naopak při zahřátí se rozkmitané náboje stávají zdroji elektromagnetických vln, jejichž vlnová délka závisí jen na teplotě. Jako černé těleso si můžeme představit pec, nebo spíše troubu, zahřátou na nějakou teplotu. Při nepatrném pootevření dvířek bude štěrbinou vycházet záření (pro určité teploty světelné), jehož vlnová délka bude odpovídat teplotě trouby. Pozorovaná závislost *hustoty zářivé energie* na vlnové délce, která neodpovídala klasické fyzice, dovedla Plancka k prvnímu krůčku ke kvantové mechanice.

Pro jednoduchost budeme předpokládat, že vnitřek naší trouby má tvar krychle o rozměrech $L \times L \times L$. Pokud budou vnitřní stěny dokonale vodivé, bude muset mít elektrické pole na stěnách nulovou intenzitu \vec{E} . Tuto podmínky splňují vlny tvaru funkce sinus, ve kterých

$$k_x L = \pi n_x, \quad k_y L = \pi n_y, \quad k_z L = \pi n_z \quad \Rightarrow \quad k_x = \frac{\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{\pi n_z}{L}, \quad (12.52)$$

kde n_x, n_y, n_z jsou přirozená čísla, aby hodnoty $k_x L, k_y L, k_z L$ byly celočíselné násobky π a funkce sinus tak byla pro $x = L, y = L$ a $z = L$ nulová. Z kombinace podmínek 12.23 a $\lambda = 2L/n$ vyplývá, že

$$\frac{\omega^2}{c^2} = \frac{4\pi^2 \nu^2}{c^2} = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} = \frac{n^2 \pi^2}{L^2}, \quad (12.53)$$

kde jsme zavedli frekvenci $\nu = 1/\tau$.

Geometrická interpretace této rovnice je, že v trojrozměrném grafu s osami n_x, n_y, n_z (v takzvaném k -prostoru) odpovídají všem vlnám, které se vejdu do trouby, body na povrchu koule o poloměru $n\pi/L$. Přesněji řečeno, jde pouze o body na povrchu osminy takové koule s kladnými hodnotami n_x, n_y, n_z .

Kolik vln s různou kombinací n_x, n_y, n_z existuje pro vlnové délky rovné vzdálenosti $2L$ vydělené čísly mezi n a $n + \Delta n$? Graficky to znamená sečíst počet bodů ve vrstvě mezi koulemi s poloměry n a $n + \Delta n$. Na jednotku objemu v k -prostoru (krychličku o stranách délky jedna) připadá v průměru jeden bod (jedna trojice přirozených čísel). Počet bodů N v určitém objemu se tedy číselně rovná přímo objemu počítaném v jednotkách k -prostoru (což jsou přirozená čísla). Objem vrstvy mezi koulemi se rovná rozdílu objemů těchto koulí. Od osminy objemu větší koule $\frac{4}{3}\pi(n + \Delta n)^3$ odečteme osminu objemu menší koule $\frac{4}{3}\pi n^3$

$$N_{n, n+\Delta n} = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3}\pi (n^3 + 3n^2\Delta n + 3n\Delta n^2 + \Delta n^3 - n^3) = \frac{\pi}{2} \left(n^2\Delta n + n\Delta n^2 + \frac{1}{3}\Delta n^3 \right). \quad (12.54)$$

Využijeme rovnici 12.53 k vyjádření čísla n pomocí frekvence ν

$$\frac{2\pi\nu}{c} = \frac{n\pi}{L} \quad \Rightarrow \quad n = \frac{2L\nu}{c} \quad \Rightarrow \quad \Delta n = \frac{2L\Delta\nu}{c}. \quad (12.55)$$

Po dosazení

$$N_{\nu, \nu+\Delta\nu} = \frac{4\pi L^3}{c^3} \left(\nu^2\Delta\nu + \nu\Delta\nu^2 + \frac{1}{3}\Delta\nu^3 \right) = \frac{4\pi V}{c^3} \left(\nu^2\Delta\nu + \nu\Delta\nu^2 + \frac{1}{3}\Delta\nu^3 \right), \quad (12.56)$$

kde V je objem trouby ve skutečném (reálném) prostoru). Frekvence ν je v klasické fyzice veličina, která se mění spojitě. Dovolíme si proto zmenšit $\Delta\nu$ na nekonečně malý diferenciál $d\nu$, abychom mohli zanedbat vyšší mocniny $d\nu$. Navíc vezmeme do úvahy, že pro každou kombinaci n_x, n_y, n_z existují dvě vlny (dva různé *módy*) lišící se *polarizací* orientací \vec{E} a \vec{B} . Pokud vlna postupuje ve směru z , může \vec{E} kmitat podél osy x a \vec{B} podél osy y , nebo naopak. Na každé $N_{\nu, \nu+\Delta\nu}$ tak připadnou dvě vlny (dva módy). Počet módů pro daný rozsah frekvencí na jednotku objemu trouby, neboli diferenciál *hustoty módů* ρ , se proto rovná

$$d\rho = \frac{2dN_\nu}{V} = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu. \quad (12.57)$$

Podle klasické fyziky by se mezi tyto módy měla rovnoměrně rozdělit celková energie elektromagnetických vln v troubě (každá vlna by měla mít stejnou energii). Přitom veškerá energie těchto vln pochází z tepelné energie trouby, takže podle Boltzmannova můžeme za průměrnou energii vln považovat hodnotu $k_B T$. Tuto energii stačí vážít hustotou módů. Závislost *spektrální hustoty zářivé energie* u na frekvenci (příspěvek zářivé energie na nekonečně úzký interval frekvencí a na jednotku objemu) pak spočítáme jednoduše

$$du = \bar{\mathcal{E}}d\rho = k_B T d\rho = \frac{8\pi}{c^3} k_B T \nu^2 d\nu = u d\nu \quad \Rightarrow \quad u = \frac{8\pi}{c^3} k_B T \nu^2. \quad (12.58)$$

Pokus vypočítat ze celkové zářivé energie na jednotku objemu trouby integrací spektrální hustoty přes všechny frekvence

$$\frac{\mathcal{E}}{V} = \int_0^\infty u d\nu = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \int_0^\infty \nu^2 d\nu = \frac{8\pi k_B T}{3c^3} [u^3]_0^\infty \rightarrow \infty \quad (12.59)$$

ukazuje na zásadní problém: pro vyšší a vyšší frekvence, neboli vlnové délky kratší a kratší než vlnová délka fialového světla, roste energie nade všechny meze. Tento nešťastný výsledek odporující pozorování i zdravému rozumu si vysloužil název *ultrafialová katastrofa*.

12.7 Planckův zákon

Způsob, kterým ultrafialové katastrofě zabránil Planck, je mimořádný. Zatímco v klasické fyzice souvisela energie vlny jen s její amplitudou (vlny s různou frekvencí v naší troubě by měly mít stejnou energii), Planck přišel s myšlenkou, že se energie kmitajících nábojů v zahřáté troubě mění po skocích, po *kvantech* o velikosti

$$\Delta\mathcal{E} = h \cdot \nu = \frac{h}{2\pi} \cdot 2\pi\nu = \hbar \cdot \omega, \quad (12.60)$$

kde h je slavná Planckova konstanta. Po stejných skocích se mění i energie vyzářených vln. Jaký důsledek má tento požadavek pro rozdělení energie mezi vlny? Odpověď nám dá, stejně jako v jiných podobných případech, Boltzmannův zákon. V souboru N vln bude počet n_j těch, jejichž energie je $\mathcal{E}_n = jh\nu$, přímo úměrný $e^{-jh\nu/k_B T}$. Průměrnou energii módu o frekvenci ν můžeme proto spočítat

$$\bar{\mathcal{E}}_\nu = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{n_j}{N} \mathcal{E}_j = \frac{\sum_{j=0}^{\infty} \mathcal{E}_j e^{-\frac{\mathcal{E}_j}{k_B T}}}{\sum_{j=0}^{\infty} e^{-\frac{\mathcal{E}_j}{k_B T}}} = \frac{\sum_{j=0}^{\infty} jh\nu e^{-\frac{j h \nu}{k_B T}}}{\sum_{j=0}^{\infty} e^{-\frac{j h \nu}{k_B T}}} = h\nu \frac{\sum_{j=0}^{\infty} j h \nu \zeta^j}{\sum_{j=0}^{\infty} \zeta^j}, \quad (12.61)$$

kde $\zeta = e^{-h\nu/k_B T}$. Vyčíslit mocninné řady nám pomůže chytrý trik. Uvědomíme si, co se stane, když vynásobíme mocninnou řadu skládající se z N členů (s mocninami od 0 do $N-1$) výrazem $1-\zeta$

$$(1-\zeta) \sum_{j=0}^{N-1} \zeta^j = (1-\zeta) (\zeta^0 + \zeta^1 + \zeta^2 + \dots + \zeta^{N-1}) = \zeta^0 - \zeta^1 + \zeta^1 - \zeta^2 + \zeta^2 + \dots - \zeta^{N-1} + \zeta^{N-1} - \zeta^N = 1 - \zeta^N. \quad (12.62)$$

Pak zkusíme totéž pro řadu složenou z členů $j\zeta^j$

$$\begin{aligned} (1-\zeta) \sum_{j=0}^{N-1} j\zeta^j &= (1-\zeta) (\zeta^1 + 2\zeta^2 + 3\zeta^3 + \dots + (N-1)\zeta^{N-1}) = \\ \zeta - \zeta^2 + 2\zeta^2 - 2\zeta^3 + 3\zeta^3 - 3\zeta^4 + \dots + (N-1)\zeta^{N-1} - (N-1)\zeta^N &= \\ \zeta (1 + \zeta^1 + \zeta^2 + \dots + \zeta^{N-1}) &= \zeta \sum_{j=0}^{N-1} \zeta^j. \end{aligned} \quad (12.63)$$

Vidíme, že na tuto řadu musíme aplikovat náš trik dvakrát

$$(1 - \zeta)^2 \sum_{j=0}^{N-1} j\zeta^j = (1 - \zeta) \left((1 - \zeta) \sum_{j=0}^{N-1} j\zeta^j \right) = (1 - \zeta) \left(\zeta \sum_{j=0}^{N-1} \zeta^j \right) = \zeta (1 - \zeta^N). \quad (12.64)$$

Poměr našich dvou mocninných řad je tedy pro jakékoli N (včetně $N \rightarrow \infty$)

$$\frac{\sum_{j=0}^{N-1} j\zeta^j}{\sum_{j=0}^{N-1} \zeta^j} = \frac{\zeta (1 - \zeta^N)}{(1 - \zeta)^2 (1 - \zeta^N)} = \frac{\zeta}{1 - \zeta}. \quad (12.65)$$

Po dosazení do rovnice 12.61

$$\bar{\mathcal{E}}_\nu = h\nu \frac{\zeta}{1 - \zeta} = h\nu \frac{1}{\zeta^{-1} - 1} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (12.66)$$

Když zopakujeme výpočet závislosti spektrální hustoty zářivé energie na frekvenci s touto průměrnou energií, získáme *Planckův distribuční zákon*

$$du = \bar{\mathcal{E}} d\rho = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \nu^2 d\nu \quad \Rightarrow \quad u = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1}. \quad (12.67)$$

12.8 Stefanův–Boltzmannův zákon

Čemu se rovná celková hustota energie, vypočítaná integrací získané spektrální hustoty přes všechny frekvence?

$$\frac{\mathcal{E}}{V} = \int_0^\infty u d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{h\nu/k_B T} - 1} d\nu = \frac{8\pi}{c^3 h^3} (k_B T)^4 \int_0^\infty \frac{s^3}{e^s - 1} ds = \frac{8\pi}{c^3 h^3} (k_B T)^4 \int_0^\infty \frac{s^3 e^{-s}}{1 - e^{-s}} ds, \quad (12.68)$$

kde $s = h\nu/k_B T$. Podle vztahu 12.62

$$\frac{1}{1 - e^{-s}} = \frac{\sum_{j=0}^{\infty} e^{-js}}{\lim_{N \rightarrow \infty} (1 - e^{-Ns})} = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-js} \quad \Rightarrow \quad \frac{s^3 e^{-s}}{1 - e^{-s}} = s^3 e^{-s} \sum_{j=0}^{\infty} e^{-js} = s^3 \sum_{j=1}^{\infty} e^{-js}. \quad (12.69)$$

$$\int_0^\infty s^3 \sum_{j=1}^{\infty} e^{-js} = \sum_{j=1}^{\infty} \int_0^\infty s^3 e^{-js} ds. \quad (12.70)$$

Integrovaný výraz je příkladem exponenciální funkce násobené mocninnou funkcí. Takové integrály lze naštěstí řešit metodou *per partes*, uvedenou v části 6.3. Ukážeme si, jaký je obecný výsledek počítání takového integrálu. Využijeme toho, že podle pravidla o derivaci součinu

$$\frac{d(s^\alpha e^{-\beta s})}{ds} = \frac{d(s^\alpha)}{ds} e^{-\beta s} + s^\alpha \frac{d(-\beta s)}{ds} \frac{e^{-\beta s}}{d(-\beta s)} = \alpha s^{\alpha-1} e^{-\beta s} - \beta s^\alpha e^{-\beta s} \quad (12.71)$$

$$\Rightarrow \int_0^{\infty} s^{\alpha} e^{-\beta s} ds = \frac{\alpha}{\beta} \int_0^{\infty} s^{\alpha-1} e^{-\beta s} ds - \frac{1}{\beta} \int_0^{\infty} d(s^{\alpha} e^{-\beta s}) = \frac{\alpha}{\beta} \int_0^{\infty} s^{\alpha-1} e^{-\beta s} ds - \frac{1}{\beta} [s^{\alpha} e^{-\beta s}]_0^{\infty}. \quad (12.72)$$

Výsledek obsahuje integrál stejného typu jako na začátku, jen s je umocněno na číslo o jedničku menší. Tento integrál můžeme tedy vypočítat stejným způsobem, jenom místo α budeme psát $\alpha - 1$:

$$\frac{\alpha}{\beta} \int_0^{\infty} s^{\alpha-1} e^{-\beta s} ds = \frac{\alpha}{\beta} \frac{\alpha-1}{\beta} \int_0^{\infty} s^{\alpha-2} e^{-\beta s} ds - \frac{\alpha}{\beta} \frac{1}{\beta} [s^{\alpha-1} e^{-\beta s}]_0^{\infty}. \quad (12.73)$$

Když celý postup zopakujeme α -krát, dojdeme k

$$\frac{\alpha(\alpha-1)\cdots 2}{\beta^{\alpha-1}} \int_0^{\infty} s e^{-\beta s} ds = \frac{\alpha!}{\beta^{\alpha}} \int_0^{\infty} e^{-\beta s} ds - \frac{\alpha!}{\beta^{\alpha}} [s e^{-\beta s}]_0^{\infty} = -\frac{\alpha!}{\beta^{\alpha+1}} [e^{-\beta s}]_0^{\infty} - \frac{\alpha!}{\beta^{\alpha}} [s e^{-\beta s}]_0^{\infty} \quad (12.74)$$

(v obou členech ve výsledku máme $\alpha!$, protože jak $(1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots \alpha)$, tak $(2 \cdot 3 \cdots \alpha)$ se rovná $\alpha!$). Teď bychom měli postupně podosazovat výsledky jednotlivých kroků do předchozích integrálů a nakonec získat dlouhou řadu členů v hranatých závorkách s mezemi integrálů. Při dosazení spodní meze získáme pro $[e^{-\beta s}]$ jedničku, protože $e^0 = 1$. Ve všech ostatních členech získáme nulu, protože $0^c \cdot e^0 = 0 \cdot 1 = 0$ pro každé c . Horní meze představují limity pro $s \rightarrow \infty$.

$$\lim_{s \rightarrow \infty} (s^c e^{-\beta s}) = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{s^c}{e^{\beta s}}. \quad (12.75)$$

Tyto limity můžeme vypočítat z poměrů rychlostí (derivací podle s), s jakou se výrazy v čitateli a jmenovateli blíží nekonečnu (L'Hospitalovo pravidlo):

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \frac{s^c}{e^{\beta s}} = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{\frac{ds^c}{ds}}{\frac{de^{\beta s}}{ds}} = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{c s^{c-1}}{\beta e^{\beta s}} = \cdots = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{\frac{d^c s}{ds^c}}{\frac{d^c e^{\beta s}}{ds^c}} = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{c!}{\beta^c e^{\beta s}} = \frac{c!}{\infty} = 0. \quad (12.76)$$

K celkové hodnotě integrálu přispívá tedy pouze spodní mez úplně posledního integrování. Integrál mocninné funkce násobené exponenciální je tedy

$$\int_0^{\infty} s^{\alpha} e^{-\beta s} ds = -\frac{\alpha!}{\beta^{\alpha+1}} (0-1) + (0-0) + \cdots + (0-0) = \frac{\alpha!}{\beta^{\alpha+1}}. \quad (12.77)$$

Použitím tohoto vzorce pro integrál v rovnici 12.68 získáme

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{E}}{V} &= \frac{8\pi}{c^3 h^3} (k_B T)^4 \int_0^{\infty} \frac{s^3 e^{-s}}{1 - e^{-s}} ds = \frac{8\pi}{c^3 h^3} (k_B T)^4 \int_0^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} s^3 e^{-js} ds \\ &= \frac{8\pi}{c^3 h^3} (k_B T)^4 \sum_{j=1}^{\infty} \int_0^{\infty} s^3 e^{-js} ds = \frac{8\pi}{c^3 h^3} (k_B T)^4 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{3!}{j^4} = \frac{8\pi}{c^3 h^3} (k_B T)^4 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{6}{j^4}. \end{aligned} \quad (12.78)$$

Spočítat výslednou sumu nám pomůže Parsevalova věta (rovnice 12.32). Pro $L = 1 \Rightarrow \Delta k = 2\pi$

$$\sum_{j=-\infty}^{\infty} |\mathcal{A}_j|^2 = |\mathcal{A}_0|^2 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} |\mathcal{A}_j|^2 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} |y|^2 dx \quad \Rightarrow \quad \sum_{j=1}^{\infty} |\mathcal{A}_j|^2 = \frac{|\mathcal{A}_0|^2}{2} - \frac{1}{4\pi} \int_{-\pi}^{\pi} |y|^2 dx, \quad (12.79)$$

kde

$$\mathcal{A}_j = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} y e^{ijx} dx. \quad (12.80)$$

Abychom mohli tyto vztahy využít, musíme najít takovou funkci y , aby $|\mathcal{A}_j|^2$ bylo úměrné $1/j^4$:

$$\mathcal{A}_j = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} y e^{ijx} dx = \frac{\text{konstanta}}{j^2}. \quad (12.81)$$

Když jsme při odvozování vzorce 12.77 integrovali $s^\alpha e^{-\beta s}$, použili jsme α -krát metodu *per partes* a v každém kroku jsme získali jeden člen řešení, který měl pro l -tý krok tvar

$$-\frac{\alpha(\alpha-1)\cdots(\alpha-l)}{\beta^{l+1}} [s^{\alpha-l} e^{-\beta s}]_0^\infty. \quad (12.82)$$

Pokud v rovnici 12.81 zvolíme $y = x^\alpha$, budeme počítat podobný integrál, pouze meze budou odlišné. Metoda *per partes* nám bude poskytovat členy

$$-\frac{\alpha(\alpha-1)\cdots(\alpha-l)}{(-ij)^{l+1}} [x^{\alpha-l} e^{ijx}]_{-\pi}^\pi. \quad (12.83)$$

Podle vztahu 7.87

$$e^{\pm ij\pi} = \cos(j\pi) \pm i \sin(j\pi) = (-1)^j \pm i \cdot 0 = (-1)^j, \quad (12.84)$$

takže po dosazení mezí do výrazu v hranatých závorkách získáme $2\pi^{\alpha-l}(-1)^j$ pro lichá $\alpha-l$ a nuly pro sudá $\alpha-l$. Abychom dostali ve jmenovateli zlomku j^2 , musíme zvolit $\alpha = 2$. Pro $l = 0$ a $l = 2$ získáme nulové členy a pro $l = 1$ získáme

$$-\frac{2}{(-ij)^2} [x e^{ijx}]_{-\pi}^\pi = \frac{2}{j^2} \cdot 2\pi(-1)^j = \frac{4\pi(-1)^j}{j^2}, \quad (12.85)$$

jak potřebujeme. Pro dosazení do rovnice 12.79 potřebujeme vypočítat

$$\mathcal{A}_j = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} x^2 e^{ijx} dx = 2 \frac{(-1)^j}{j^2}, \quad \mathcal{A}_0 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} x^2 dx = \left[\frac{x^3}{6\pi} \right]_{-\pi}^\pi = \frac{\pi^2}{3}, \quad \frac{1}{4\pi} \int_{-\pi}^{\pi} x^4 dx = \left[\frac{x^5}{20\pi} \right]_{-\pi}^\pi = \frac{\pi^4}{10}. \quad (12.86)$$

Po dosazení

$$\sum_{j=1}^{\infty} |\mathcal{A}_j|^2 = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{4}{j^4} = \frac{1}{4\pi} \int_{-\pi}^{\pi} y^2 dx - \frac{|\mathcal{A}_0|^2}{2} = \frac{\pi^4}{10} - \frac{\pi^4}{18} = \frac{\pi^4(9-5)}{90} = \frac{2}{45} \pi^4 \quad \Rightarrow \quad \sum_{j=1}^{\infty} \frac{6}{j^4} = \frac{\pi^4}{15}. \quad (12.87)$$

Jak vidíme, po Planckově zásahu integrál v rovnici 12.68 neroste do nekonečna, ale nabývá konstantní hodnoty. Hustota energie se po dosazení integrálu do rovnice 12.68 rovná

$$\frac{\mathcal{E}}{V} = \frac{8\pi^5 k_B}{15c^3 h^3} T^4, \quad (12.88)$$

což je závislost známá jako *Stefanův-Boltzmannův zákon*. Aby Planck získal stejnou hodnotu, jaká byla pozorována experimentálně, musel zvolit $h = 6,626176 \cdot 10^{-34}$ Js.

Kapitola 13

Elektrony

In Bohr's semi-classical model of the hydrogen atom there is an electron describing a circular or elliptic orbit. This is only a model; the real atom contains nothing of the sort. The real atom contains something which it has not entered into the mind of man to conceive, which has, however, been described symbolically by Schrödinger. This 'something' is spread about in a manner by no means comparable to an electron describing an orbit.

Sir Arthur Stanley Eddington

Matematika: Laplaceův operátor ve sférických souřadnicích, integrování ve sférických souřadnicích, integrování *per partes*, parciální a obyčejné diferenciální rovnice druhého řádu, separace proměnných, substituce, derivace součinu, druhé derivace goniometrických a exponenciálních funkcí, Taylorův rozvoj, L'Hospitalovo pravidlo, okrajové podmínky, Frobeniova metoda, Laguerrovy polynomy, mocninné řady, Fourierovy řady, komplexní čísla, Fourierova transformace, konvoluce.

13.1 Energie dvou indukovaných elektrických dipólů

V naší snaze popsat matematicky chování molekul jsme se zatím nevěnovali zvláštní pozornost elektronům. Přitom elektrony činí chemii chemií a rozložení elektronů stojí za interakcemi molekul, které jsme již mnohokrát zmínili a obecně analyzovali, aniž jsme se zabývali jejich původem. V této kapitole se na elektrony zaměříme konkrétněji.

V částech 10.6 a 10.7 jsme si popsali, jak interagují elektrické dipólové momenty indukované v jinak nepolárních molekulách vnějšími elektrickými silami. Indukované dipóly vznikají také v nepřítomnosti vnějších elektrických sil v důsledku kmitání elektronů (elektronové hustoty) v molekulách. Fritz London, po kterém je toto silové působení pojmenováno, analyzoval energii indukovaných dipólů takto. Energie dvou interagujících indukovaných dipólů se skládá z energie prvního dipólu U_1 , energie druhého dipólu U_2 a energie jejich vzájemného působení U_{12} . Protože první dipól tvoří rozkmitaný elektron, U_1 je energie kmitající částice, na kterou působí elektrická síla \vec{F}_1 a jejíž výchylka od rovnovážné polohy popisuje vektor \vec{d}_1 . Ze známých vztahů pro energii pružiny ($U = kd^2/2$) a výchylku d pružiny o tuhosti k ($\vec{F} = -k\vec{d}$) můžeme spočítat

$$U_1 = \frac{1}{2}k_1d_1^2 = -\frac{1}{2}F_1d_1 = -\frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{q_1^2}{d_1} = -\frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{q_1^3}{q_1d_1}. \quad (13.1)$$

Dále víme, že dipólový moment q_1d_1 je úměrný elektrické intenzitě: $q_1d_1 = -\alpha_1\epsilon_0E_1$:

$$U_1 = -\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1^3}{q_1 d_1} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1^3}{\alpha_1 \epsilon_0 E_1} = \frac{q_1^2 d_1^2}{2\alpha_1 \epsilon_0}. \quad (13.2)$$

Obdobně

$$U_2 = \frac{q_2^2 d_2^2}{2\alpha_2 \epsilon_0}. \quad (13.3)$$

Energii U_{12} známe z rovnice 10.59, kterou převedeme ze sférických do kartézských souřadnic:

$$U_{12} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r} \frac{d_1}{r} \frac{d_2}{r} (\sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos \varphi_2 - 2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^3} (d_{1x} d_{2x} + d_{1y} d_{2y} - 2d_{1z} d_{2z}). \quad (13.4)$$

Když sečteme všechny tři příspěvky k energii a v prvních dvou rozepíšeme d_1^2 a d_2^2 na jednotlivé složky, získáme

$$U = \frac{q_1^2 (d_{1x}^2 + d_{1y}^2 + d_{1z}^2)}{2\alpha_1 \epsilon_0} + \frac{q_2^2 (d_{2x}^2 + d_{2y}^2 + d_{2z}^2)}{2\alpha_2 \epsilon_0} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^3} (d_{1x} d_{2x} + d_{1y} d_{2y} - 2d_{1z} d_{2z}). \quad (13.5)$$

Pro jednoduchost budeme předpokládat, že náboje i polarizovatelnosti jsou pro oba dipóly stejné:

$$U = \frac{q^2 (d_{1x}^2 + d_{1y}^2 + d_{1z}^2)}{2\alpha \epsilon_0} + \frac{q^2 (d_{2x}^2 + d_{2y}^2 + d_{2z}^2)}{2\alpha \epsilon_0} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r^3} (d_{1x} d_{2x} + d_{1y} d_{2y} - 2d_{1z} d_{2z}). \quad (13.6)$$

London zde zavedl substituci

$$x_+ = \frac{d_{1x} + d_{2x}}{\sqrt{2}}, \quad x_- = \frac{d_{1x} - d_{2x}}{\sqrt{2}} \Rightarrow d_{1x} = \frac{x_+ + x_-}{\sqrt{2}}, \quad d_{2x} = \frac{x_+ - x_-}{\sqrt{2}}, \quad (13.7)$$

$$y_+ = \frac{d_{1y} + d_{2y}}{\sqrt{2}}, \quad y_- = \frac{d_{1y} - d_{2y}}{\sqrt{2}} \Rightarrow d_{1y} = \frac{y_+ + y_-}{\sqrt{2}}, \quad d_{2y} = \frac{y_+ - y_-}{\sqrt{2}}, \quad (13.8)$$

$$z_+ = \frac{d_{1z} + d_{2z}}{\sqrt{2}}, \quad z_- = \frac{d_{1z} - d_{2z}}{\sqrt{2}} \Rightarrow d_{1z} = \frac{z_+ + z_-}{\sqrt{2}}, \quad d_{2z} = \frac{z_+ - z_-}{\sqrt{2}}. \quad (13.9)$$

Po dosazení do vztahu pro energii získal vztah

$$U = \frac{q^2}{2\alpha\epsilon_0} \left(\left(1 + \frac{\alpha}{4\pi r^3}\right) (x_+^2 + y_+^2) + \left(1 - \frac{\alpha}{4\pi r^3}\right) (x_-^2 + y_-^2) + \left(1 - \frac{\alpha}{2\pi r^3}\right) z_+^2 + \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi r^3}\right) z_-^2 \right), \quad (13.10)$$

který je formálně součtem energií šesti kmitání s výchylkami $x_+, x_-, y_+, y_-, z_+, z_-$ a tuhostmi

$$k_1 = \frac{q^2}{2\alpha\epsilon_0} \left(1 + \frac{\alpha}{4\pi r^3}\right), \quad k_2 = \frac{q^2}{2\alpha\epsilon_0} \left(1 + \frac{\alpha}{4\pi r^3}\right), \quad k_3 = \frac{q^2}{2\alpha\epsilon_0} \left(1 - \frac{\alpha}{4\pi r^3}\right),$$

$$k_4 = \frac{q^2}{2\alpha\epsilon_0} \left(1 - \frac{\alpha}{4\pi r^3}\right), \quad k_5 = \frac{q^2}{2\alpha\epsilon_0} \left(1 - \frac{\alpha}{2\pi r^3}\right), \quad k_6 = \frac{q^2}{2\alpha\epsilon_0} \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi r^3}\right).$$

Tuhost pružiny obecně souvisí s vlastní frekvencí kmitání ν vztahem $k = 4\pi^2 \nu^2 m$, kde m je hmotnost. Z toho vyplývá, že vlastní frekvencí kmitání pro naši šestici můžeme spočítat

$$\nu_j = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_j}{2m}} = \frac{1}{2\pi} \frac{q}{2} \frac{\sqrt{1+a_j}}{\sqrt{\alpha\epsilon_0 m}} = \frac{\nu_0}{2} \sqrt{1+a_j}, \quad (13.11)$$

kde $1+a_j$ jsou výrazy v závorkách v seznamu tuhostí, uvedeném výše. Když vynásobíme tyto frekvence Planckovou konstantou $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js, získáme podle zákonů kvantové mechaniky energie. Celkovou energii šesti kmitání můžeme pak spočítat

$$U = \frac{h\nu_0}{2} \left(2\sqrt{1+\frac{\alpha}{4\pi r^3}} + 2\sqrt{1-\frac{\alpha}{4\pi r^3}} + \sqrt{1-\frac{\alpha}{2\pi r^3}} + \sqrt{1+\frac{\alpha}{2\pi r^3}} \right). \quad (13.12)$$

Tento vztah je užitečné ještě zjednodušit. Úvaha, ze které vyjdeme, bude možná trochu nezvyklá. Již v části 2.4 jsme počítali s výrazem $(1+\frac{\Delta}{t})^c$. Pro malé $\frac{\Delta}{t}$ se nám nakonec zjednodušil na $1+c\frac{\Delta}{t}$, ale před zjednodušením se rovnal řadě mocnin zlomků $\frac{\Delta}{t}$ násobených *binomickými koeficienty*, které jsme si definovali v rovnicích 1.17 a 1.18

$$\left(1+\frac{\Delta}{t}\right)^c = \sum_{n=0}^c \binom{c}{n} \left(\frac{\Delta}{t}\right)^n, \quad (13.13)$$

kde

$$\binom{c}{n} = \frac{c!}{n!(c-n)!} = \frac{c \cdot (c-1) \cdot (c-2) \cdot (c-3) \cdots (c-n+1)}{n!}. \quad (13.14)$$

Výrazy $\sqrt{1+a_j}$ si můžeme zapsat ve tvaru $(1+a_j)^{\frac{1}{2}}$, který $((1+\frac{\Delta}{t})^c)$ připomíná. Zatímco ale c bylo celé číslo, ve výrazu $(1+a_j)^{\frac{1}{2}}$ umocňujeme na zlomek $\frac{1}{2}$. Klíčem k řešení tohoto problému je uvědomit si, že nám nic nebrání napsat výraz podobný definici binomického koeficientu v rovnici 13.14 pro jakékoli reálné číslo s

$$\binom{s}{n} = \frac{s \cdot (s-1) \cdot (s-2) \cdot (s-3) \cdots (s-n+1)}{n!} \quad (13.15)$$

a mocninnou řadu podobnou té z rovnice 13.13 považovat za *definici* výrazu $(1+a)^s$

$$(1+a)^s = \sum_{n=0}^{\infty} \binom{s}{n} a^n = 1 + sa + \frac{s(s-1)}{2!} a^2 + \frac{s(s-1)(s-2)}{3!} a^3 \dots \quad (13.16)$$

Všimněme si, že v oboru celých čísel v rovnici 13.13 pokrývají celá čísla od 0 do c všechny mocniny, které se mohou v řadě vyskytnout, v rovnici 13.16 jsou nenulové výrazy pro všechna n od nuly do nekonečna. S využitím rovnice 13.16 můžeme výrazy $\sqrt{1+a_j}$ vyjádřit jako mocninné řady

$$\begin{aligned} \sqrt{1+a_j} &= \sum_{n=0}^{\infty} \binom{\frac{1}{2}}{n} a_j^{\frac{1}{2}} = 1 + \frac{1}{2}a + \frac{\frac{1}{2}(-\frac{1}{2})}{2!} a^2 + \frac{\frac{1}{2}(-\frac{1}{2})(-\frac{1}{3})}{3!} a^3 + \frac{\frac{1}{2}(-\frac{1}{2})(-\frac{3}{2})(-\frac{5}{2})}{4!} a^4 \\ &= 1 + \frac{a_j}{2} - \frac{a_j^2}{8} + \frac{a_j^3}{16} - \frac{5a_j^4}{128} + \dots \end{aligned} \quad (13.17)$$

Pro dostatečně velké vzdálenosti dipólů, kdy $\alpha \ll r^3$, můžeme zanedbat vyšší než druhé mocniny. Celkovou energii šesti kmitání můžeme pak spočítat

$$\begin{aligned}
U &= \frac{h\nu_0}{2} \left(2\sqrt{1 + \frac{\alpha}{4\pi r^3}} + 2\sqrt{1 - \frac{\alpha}{4\pi r^3}} + \sqrt{1 - \frac{\alpha}{2\pi r^3}} + \sqrt{1 + \frac{\alpha}{2\pi r^3}} \right) \\
&= \frac{h\nu_0}{2} \left(2 + \frac{\alpha}{4\pi r^3} - \frac{\alpha^2}{4(4\pi)^2 r^6} + 2 - \frac{\alpha}{4\pi r^3} - \frac{\alpha^2}{4(4\pi)^2 r^6} \right. \\
&\quad \left. + 1 - \frac{\alpha}{4\pi r^3} - \frac{\alpha^2}{2(4\pi)^2 r^6} + 1 + \frac{\alpha}{4\pi r^3} - \frac{\alpha^2}{2(4\pi)^2 r^6} \right) \\
&= 3h\nu_0 - \frac{3h\nu_0}{4} \frac{\alpha^2}{(4\pi)^2 r^6}. \tag{13.18}
\end{aligned}$$

První člen, nezávislý na vzdálenosti dipólů r , popisuje energii samotných indukovaných dipólů. Druhý člen je hledaná energie vzájemného působení indukovaných dipólů U_{12} . Pokud budou mít indukované dipóly různé polarizovatelnosti, bude energie jejich vzájemné interakce

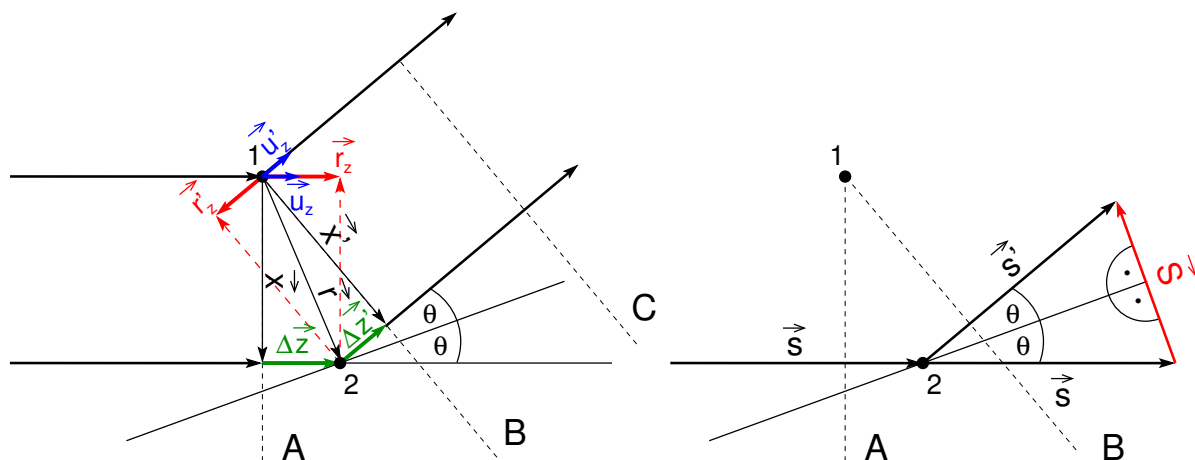
$$U_{12} = -\frac{3h\nu_0}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi)^2 r^6} \frac{\nu_{0,1} \nu_{0,2}}{\nu_{0,1} + \nu_{0,2}}. \tag{13.19}$$

13.2 Rozptyl elektromagnetických vln na molekulách

Zůstaneme ještě chvíli u kmitání elektronů a podíváme se na případ, kdy jsou elektrony v molekulách rozkmitány dopadající elektromagnetickou vlnou. Zatím jsme zkoumali elektromagnetické vlny pouze ve vakuu. Co se stane, když se elektromagnetická vlna šíří nějakou chemickou látkou složenou z molekul? Elektromagnetická vlna je vlastně kmitání elektrických a magnetických sil (popsaných \vec{E} a \vec{B}). Při dopadu elektromagnetické vlny na molekuly kmitající elektrické síly rozkmitají náboje v molekule. Nejvíce se rozkmitají nejlehčí nabitě částice, elektrony. Náboje elektronů jsou zdrojem elektrických polí a rozkmitání těchto polí se podle rovnice 12.18 šíří prostorem jako nová elektromagnetická vlna. Molekul v látkách a elektronů v molekulách bývá hodně, proto vzniká mnoho vln, které se vzájemně skládají. Výsledek pozorujeme jako větší či menší *rozptyl* elektromagnetických vln do jiných směrů, než směr, ve kterém se šířila původní vlna. Směr původní vlny udává poměr konstant k_x, k_y, k_z z řešení rovnice 12.18. Tyto konstanty můžeme psát jako jeden vektor $\vec{k} = [k_x; k_y; k_z]$. Směry, kterými se šíří rozptýlené vlny, popisují obdobné vektory \vec{k}' . Vektor \vec{k}' získáme tak, že k \vec{k} přičteme nějaký vektor \vec{q} , který udává změnu směru vlny ($\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$). Protože pro skládání vln jsou důležité celočíselné násobky vlnové délky, bývá užitečné používat vektory $\vec{s} = \vec{k}/(2\pi)$ a $\vec{s}' = \vec{k}'/(2\pi)$, jejichž velikost je $1/\lambda$. Změnu směru pak popisuje vektor \vec{S} : $\vec{s}' = \vec{s} + \vec{S}$.

Kdybychom věděli, že jeden elektron se nachází v místě popsaném polohovým vektorem \vec{r}_1 a druhý elektron se v místě popsané polohovým vektorem \vec{r}_2 , mohli bychom skládání vln rozptýlených na těchto elektronech analyzovat na základě geometrie, načrtnuté na obrázku 13.1. Analýzu můžeme zjednodušit tím, že první elektron budeme považovat za počátek souřadné soustavy $\vec{r}_1 = 0$ a polohu druhého si označíme $\vec{r}_2 = \vec{r}$. Směr, ze kterého dopadá vlna na elektrony, a náhodně zvolený směr, ve kterém budeme sledovat rozptýlené vlny, si popíšeme vektory \vec{s} a \vec{s}' , ukázanými na obrázku 13.1 vpravo. Abychom si zápis vln zjednodušili, budeme směry vektoru \vec{s}' považovat za osu z' souřadné soustavy, ve které budeme vlnu popisovat. Potom bude mít lineární kombinace proměnných ϕ , zavedená v části 12.1, pro vlnu vyzářenou prvním elektronem do směru \vec{s}' tvar $\phi'_1 = 2\pi|s|z' - \omega t = z'/\lambda - \omega t$.

Čím se liší lineární kombinace proměnných ϕ vlny vyzářené druhým elektronem? Předpokládejme, že vlna z prvního elektronu doletí během času t do vzdálenosti vyznačené na obrázku 13.1 přerušovanou čarou C. Aby do stejné úrovně doputovala vlna z druhého elektronu, musí urazit vzdálenost větší o velikost zeleného vektoru $\Delta z'$. To zvýší ϕ'_2 o hodnotu $2\pi|s||\Delta z'| = 2\pi|\Delta z'|/\lambda$. Navíc vlna z druhého elektronu vyletí později, protože k elektronu 2 dorazila později dopadající elektromagnetická vlna.



Obrázek 13.1: Rozptyl elektromagnetické vlny na dvou elektronech.

Čas měřený od okamžiku vyzáření vlny elektronem 2 je tedy oproti času měřenému od vyzáření vlny elektronem 1 opožděn. O kolik? O dobu potřebnou k překonání vzdálenosti $|\Delta z|$, tedy $\Delta t = |\Delta z|/c$. Abychom obě vlny sledovali ve stejném čase, musíme Δt odečíst od času měřeného od vyzáření vlny elektronem 2. To zvýší ϕ'_2 navíc o hodnotu $-\omega(-\Delta t) = \omega|\Delta z|/c = |k||\Delta z| = 2\pi|s||\Delta z| = 2\pi|\Delta z|/\lambda$, protože $c = \omega/k$. Celkem je tedy $\phi'_2 = \phi'_1 + 2\pi(|\Delta z'| + |\Delta z|)/\lambda$.

Jak vypočítat velikosti vektorů $\Delta \vec{z}$ a $\Delta \vec{z}'$? Vektor $\Delta \vec{z}$ se rovná průmětu \vec{r}_z vektoru \vec{r} do směru z , jak naznačuje červená přerušovaná šipka na obrázku 13.1. Takový průmět spočítáme $\vec{r} \cdot \vec{u}_z$, kde \vec{u}_z je jednotkový vektor ve směru z . Protože vektor \vec{s} míří tímto směrem, můžeme jednotkový vektor „vyrobit“ podělením \vec{s} jeho velikostí $\vec{u}_z = \vec{s}/|s| = \lambda \vec{s}$. Potom

$$\Delta \vec{z} = \vec{r}_z = |r_z| \vec{u}_z = \lambda (\vec{r} \cdot \vec{s}) \vec{u}_z. \quad (13.20)$$

Vektor $\Delta \vec{z}'$ získáme obdobně, musíme si ale uvědomit, že míří opačným směrem, než průmět \vec{r}_z , jak ukazuje červená přerušovaná šipka na obrázku 13.1:

$$\Delta \vec{z}' = \vec{r}'_z = -|r'_z| \vec{u}'_z = -\lambda (\vec{r}' \cdot \vec{s}') \vec{u}'_z. \quad (13.21)$$

Fázový rozdíl $\phi'_2 - \phi'_1$ proto spočítáme jako

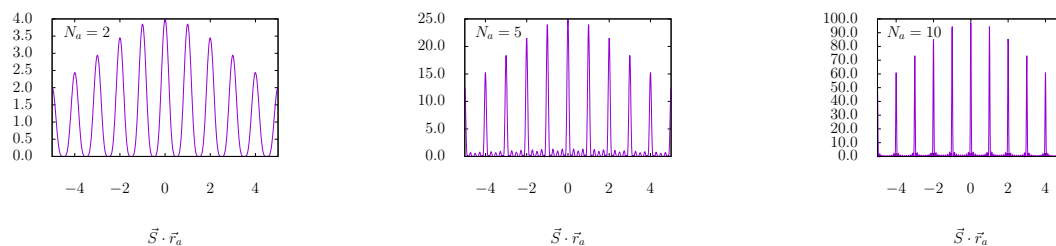
$$\phi'_2 - \phi'_1 = \frac{2\pi}{\lambda} (|\Delta z'| + |\Delta z|) = \frac{2\pi}{\lambda} (|r'_z| - |r_z|) = \frac{2\pi}{\lambda} \lambda \vec{r}' \cdot (\vec{s}' - \vec{s}) = 2\pi \vec{r}' \cdot \vec{S}. \quad (13.22)$$

Z toho plyne důležitý závěr. Složenou vlnu můžeme tedy popsat¹

$$\vec{E}_0 e^{i\phi'_1} + \vec{E}_0 e^{i\phi'_2} = \vec{E}_0 e^{i\phi'_1} + \vec{E}_0 e^{i\phi'_1} e^{i(\phi'_2 - \phi'_1)} = \vec{E}_0 e^{i\phi'_1} \left(1 + \underbrace{e^{i2\pi \vec{r}' \cdot \vec{S}}}_{f(\vec{S})} \right), \quad (13.23)$$

kde vliv samotného skládání vln zahrnuje červená část, zvaná *rozptylový faktor*. Ve skutečných molekulách bývá elektronů více, než dva, a jejich polohy nejsou přesně určeny. Rozptylový faktor pro směr

¹Striktně vzato, v následujícím vztahu nesčítáme vlny v jednom bodě, ale počítáme součet vln v bodech na čáře C, vzdálených o velikost vektoru \vec{x}' . Vzdálenost $|x'|$ je ale mnohem menší než dráha, kterou vlna urazí při pozorování okem nebo kamerou. Odchytky od našeho vztahu způsobené rozdíly ve směrech vln v důsledku posunutí o $|x'|$ jsou proto zanedbatelné.



Obrázek 13.2: Příklad skládání vln na jednorozměrné mřížce složené ze dvou, pěti a deseti molekul.

určený vektorem \vec{S} proto počítáme jako integrál fázových rozdílů v různých místech molekuly popsanych polohovým vektorem $\vec{r} = [x; y; z]$, vážených *elektronovou hustotou* (hustotou pravděpodobnosti nalezení elektronu) v daném místě $\rho(\vec{r})$

$$f(\vec{S}) = \int_{\text{molekula}} \rho(x, y, z) e^{i2\pi (xS_x + yS_y + zS_z)} dx dy dz = \int_{\text{molekula}} \rho(\vec{r}) e^{i2\pi \vec{r} \cdot \vec{S}} dV. \quad (13.24)$$

13.3 Difrakce na krystalech

Pokud jsou molekuly uspořádány v pravidelných krystalových mřížkách, můžeme si skládání rozptýlených vln rozdělit do dvou úrovní. V každé krystalové buňce se skládají vlny vyzářené různými elektrony molekul, které buňku tvoří. První úroveň je rozmístění elektronů v rámci jedné molekuly, a tedy i v rámci krystalové buňky, které je obecně neperiodické a jeho vliv na skládání vln rozptýlených do určitého směru popisuje rovnice 13.24. Celkový rozptylový faktor pro elektrony všech atomů krystalové buňky se nazývá *strukturní faktor* $F(\vec{S})$.

$$F(\vec{S}) = \int_{\text{buňka}} \rho(\vec{r}) e^{i2\pi \vec{r} \cdot \vec{S}} dV. \quad (13.25)$$

Protože vektor \vec{S} se v $F(\vec{S})$ vyskytuje pouze vynásobený imaginární jednotkou, platí $F(-\vec{S}) = F^*(\vec{S})$, kde hvězdička značí komplexně sdružené číslo (s opačným znaménkem u imaginární jednotky).

Druhou úrovní je uspořádání buněk v krystalu, které je naopak vysoce periodické, protože strukturní faktory jednotlivých buněk jsou velmi podobné, ideálně identické. Vzájemnou polohu sousedních buněk popisují tři vektory $\vec{r}_a, \vec{r}_b, \vec{r}_c$, ne nutně vzájemně kolmé.² Skládání vln rozptýlených na elektronech v celém krystalu tak můžeme popsat

$$\sum_{n_a=1}^{N_a} \sum_{n_b=1}^{N_b} \sum_{n_c=1}^{N_c} \int_{\text{buňka}} \rho(\vec{r}) e^{i2\pi(\vec{r} + n_a\vec{r}_a + n_b\vec{r}_b + n_c\vec{r}_c) \cdot \vec{S}} dV = \sum_{n_a=1}^{N_a} \sum_{n_b=1}^{N_b} \sum_{n_c=1}^{N_c} F(\vec{S}) e^{i2\pi(n_a\vec{r}_a + n_b\vec{r}_b + n_c\vec{r}_c) \cdot \vec{S}}, \quad (13.26)$$

kde N_a, N_b, N_c jsou počty pravidelně se opakujících buněk ve směrech vektorů $\vec{r}_a, \vec{r}_b, \vec{r}_c$. Porovnání s rovnicí 12.34 ukazuje, že sama geometrie krystalů vede k tomu, že vliv skládání vln má matematický tvar trojrozměrné Fourierovy řady. Protože krystaly obsahují obrovské počty pravidelně se opakujících

²Krystalografové tyto vektory obvykle značí $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$.

buněk, vlny se extrémně zesílí ve směrech, ve kterých je fázový rozdíl rovný násobku vlnové délky (obrázek 13.2). Matematicky si to můžeme popsat takto. Sčítání například ve směru \vec{r}_c můžeme přepsat

$$\sum_{n_c=1}^{N_c} F(\vec{S}) e^{i2\pi n_c(\vec{r}_c \cdot \vec{S})} = \sum_{n_c=1}^{N_c} F(\vec{S}) e^{i2\pi n_c(\vec{r}_c \cdot \vec{S})} \Delta n_c = \frac{N_c}{2\pi} F(\vec{S}) \sum_{n_c=1}^{N_c} e^{i\frac{2\pi n_c}{N_c}(\vec{r}_c \cdot \vec{S})N_c} \Delta k_c, \quad (13.27)$$

kde jsme v prvním kroku využili toho, že počty krystalových buněk rostou po jedné $\Delta n_c = 1$, a v druhém jsme exponent rozšířili číslem N_c . Zlomek v exponentu můžeme označit k_c a sčítat po krocích $\Delta k_c = 2\pi \Delta n_c / N_c = 2\pi / N_c$, tedy od Δk_c po $N_c \Delta k_c = 2\pi$. Protože N_c je velmi velké číslo, krok Δk_c , se kterým se hodnota k_c od buňky k buňce mění, je naopak velmi malý a můžeme jej nahradit diferenciálem dk_c . Místo sumy tak budeme počítat integrál. Dalším trikem bude, že k $\vec{r}_c \cdot \vec{S}$ přičteme a od něj odečteme nějaké celé číslo l_c

$$\begin{aligned} \frac{N_c}{2\pi} F(\vec{S}) \int_0^{2\pi} e^{ik_c(\vec{r}_c \cdot \vec{S} + l_c - l_c)N_c} dk_c &= \frac{N_c}{2\pi} F(\vec{S}) e^{ik_c l_c N_c} \int_0^{2\pi} e^{ik_c(\vec{r}_c \cdot \vec{S} - l_c)N_c} dk_c = \frac{N_c}{2\pi} F(\vec{S}) \left[\frac{e^{ik_c(\vec{r}_c \cdot \vec{S} - l_c)N_c}}{i(\vec{r}_c \cdot \vec{S} - l_c)N_c} \right]_0^{2\pi} \\ &= \frac{N_c}{2\pi} F(\vec{S}) \frac{\cos(2\pi(\vec{r}_c \cdot \vec{S} - l_c)N_c) + i \sin(2\pi(\vec{r}_c \cdot \vec{S} - l_c)N_c) - 1}{i(\vec{r}_c \cdot \vec{S} - l_c)N_c} = \frac{N_c}{2\pi} F(\vec{S}) \frac{\cos(2\pi\nu) + i \sin(2\pi\nu) - 1}{i\nu}. \end{aligned} \quad (13.28)$$

Modrý výraz před integrálem, $e^{ik_c l_c N_c} = e^{i2\pi l_c} = \cos 2\pi l_c + i \sin(2\pi l_c)$, je rovný jedné, protože kosinus celočíselného násobku 2π je jedna a sinus celočíselného násobku 2π je nula. Červený integrál nám poskytl zlomek, kde v čitateli máme komplexní číslo, jehož reálná složka leží mezi nulou a -2 a imaginární složka mezi -1 a $+1$. Protože N_c je velmi velké, jmenovatel červeného zlomku je také obrovský a celý červený zlomek se blíží nule. Jedinou výjimkou je případ, kdy se $\vec{r}_c \cdot \vec{S} - l_c$ blíží nule a výsledné ν je rozumné velké číslo. Jak vidíme, k nezanedbatelné difrakci dochází jen ve směrech popsaných takovým vektorem \vec{S} , kdy $\vec{r}_c \cdot \vec{S}$ je blízký celému číslu. Pokud je $\vec{r}_c \cdot \vec{S}$ téměř přesně celé číslo a tedy ν se blíží nule, blíží se exponenciální výraz v červeném integrálu jedničce a vliv difrakce nabývá maxima rovného $N_c F(\vec{S})$. Proto k difrakci významně přispívají jen strukturní faktory pro celočíselné skalární součiny $\vec{r}_a \cdot \vec{S} = l_a$, $\vec{r}_b \cdot \vec{S} = l_b$ a $\vec{r}_c \cdot \vec{S} = l_c$.³

Polohu v elementární buňce navíc nemusíme určovat pomocí směrů os x, y, z kartézské souřadné soustavy. Můžeme využít směrů vektorů $\vec{r}_a, \vec{r}_b, \vec{r}_c$. Pokud polohový vektor \vec{r} popíšeme jako $\vec{r} = w_a \vec{r}_a + w_b \vec{r}_b + w_c \vec{r}_c$, můžeme skalární součin $\vec{r} \cdot \vec{S}$ zapsat jako

$$\vec{r} \cdot \vec{S} = w_a \vec{r}_a \cdot \vec{S} + w_b \vec{r}_b \cdot \vec{S} + w_c \vec{r}_c \cdot \vec{S}. \quad (13.29)$$

Protože k difrakci významně přispívají jen směry s celočíselnými hodnotami $\vec{r}_a \cdot \vec{S}$, $\vec{r}_b \cdot \vec{S}$ a $\vec{r}_c \cdot \vec{S}$, stačí strukturní faktor popsat jako

$$F(l_a, l_b, l_c) = V_{\text{buňka}} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(w_a, w_b, w_c) e^{i2\pi(w_a l_a + w_b l_b + w_c l_c)} dw_a dw_b dw_c, \quad (13.30)$$

nebo zkráceně

$$F(\vec{l}) = \int_{\vec{w}} \rho(\vec{w}) e^{i2\pi \vec{w} \cdot \vec{l}} d\mathcal{V}, \quad (13.31)$$

³Krystalografové používají místo l_a, l_b, l_c označení h, k, l . Písmenka h a k by se nám ale mohla plést s Planckovou konstantou a velikostí vektoru \vec{k} .

kde $dV = V_{\text{buňka}} dw_a dw_b dw_c$, \vec{l} je trojice celých čísel l_a, l_b, l_c a \vec{w} je trojice čísel w_a, w_b, w_c .

V rentgenové krystalografii ovšem není naším úkolem počítat strukturní faktory z tvarů molekul, ale naopak spočítat rozložení elektronové hustoty ve zkoumané molekule z naměřených difrakčních dat. Zde přichází ke slovu zpětná Fourierova transformace. Kdyby l_a, l_b, l_c byly spojité proměnné, počítali bychom

$$\rho(w_a, w_b, w_c) = \frac{1}{V_{\text{buňka}}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F(l_a, l_b, l_c) e^{-i2\pi(w_a l_a + w_b l_b + w_c l_c)} dl_a dl_b dl_c. \quad (13.32)$$

Protože jsou ale l_a, l_b, l_c celá čísla (s $\Delta l_a = \Delta l_b = \Delta l_c = 1$), počítáme místo integrálu sumu přes všechny hodnoty l_a, l_b, l_c odpovídající směrům, ve kterých byla pozorována difrakce (v principu přes všechna celá čísla)

$$\rho(w_a, w_b, w_c) = \frac{1}{V_{\text{buňka}}} \sum_{l_a=-\infty}^{\infty} \sum_{l_b=-\infty}^{\infty} \sum_{l_c=-\infty}^{\infty} F(l_a, l_b, l_c) e^{-i2\pi(w_a l_a + w_b l_b + w_c l_c)}, \quad (13.33)$$

kde $F(l_a, l_b, l_c)$ je komplexní číslo, které si můžeme zapsat v exponenciálním tvaru jako $|F|e^{i\alpha}$. Rozložení elektronové hustoty bychom tedy měli získat jednoduše jako

$$\rho(w_a, w_b, w_c) = \frac{1}{V_{\text{buňka}}} \sum_{l_a=-\infty}^{\infty} \sum_{l_b=-\infty}^{\infty} \sum_{l_c=-\infty}^{\infty} |F(l_a, l_b, l_c)| e^{i(\alpha(l_a, l_b, l_c) - 2\pi(w_a l_a + w_b l_b + w_c l_c))}, \quad (13.34)$$

nebo zkráceně

$$\rho(\vec{w}) = \frac{1}{V_{\text{buňka}}} \sum_{\vec{l}} |F(\vec{l})| e^{-i(\alpha(\vec{l}) - 2\pi\vec{w} \cdot \vec{l})}. \quad (13.35)$$

Problém je v tom, že detektory jsou schopny změřit jen amplitudu rozptýlených vln, nikoli jejich fázi, odpovídající posunutí vlny o zlomky nanometrů. Proto získáváme jen amplitudy strukturních faktorů v jednotlivých směrech $|F(l_a, l_b, l_c)|$, ale ne jejich fáze $\alpha(l_a, l_b, l_c)$. Způsobů, jak tento problém řešit, je několik. My si v příští části ukážeme přístup, který lze použít pro molekuly s elektrony v malém počtu atomů.

13.4 Pattersonova funkce

Rozložení elektronové hustoty můžeme pro jednodušší molekuly zjistit i bez znalosti fáze strukturního faktoru, s využitím *konvoluce* popsané v části 12.5. Na fázi strukturního faktoru totiž nezávisí konvoluce $\rho(\vec{w}) * \rho(-\vec{w})$, tedy konvoluce elektronové hustoty se s inverzí stejné elektronové hustoty vůči středu symetrie. Tato konvoluce se nazývá *Pattersonova funkce*.

Proč nezávisí Pattersonova funkce na fázi strukturního faktoru? Když si do předpisu pro konvoluci dosadíme za ρ z rovnice 13.33, získáme

$$\int_{\text{buňka}} \rho(\vec{w}) \rho(\vec{w} + \vec{w}') dw_a dw_b dw_c = \frac{1}{V_{\text{buňka}}^2} \sum_{\vec{l}} \sum_{\vec{l}'} |F(\vec{l})| |F(\vec{l}')| e^{i(\alpha(\vec{l}) + \alpha(\vec{l}') - 2\pi\vec{w} \cdot (\vec{l} + \vec{l}'))} \int_{\text{buňka}} e^{-i2\pi\vec{w} \cdot (\vec{l} + \vec{l}')} dV. \quad (13.36)$$

Protože vektor \vec{w} popisuje polohy všech bodů v elementární buňce, jsou hodnoty w_a, w_b, w_c rozmístěny rovnoměrně mezi nulou a jedničkou a hodnoty $2\pi\vec{w} \cdot (\vec{l} + \vec{l}')$ (argumenty kosinů a sinů vyjádřené v

komplexním exponenciálním tvaru) pokrývají rovnoměrně interval od nuly do 2π (a jeho celočíselné násobky). Proto je výsledek integrování nula, s výjimkou případu, kdy $\vec{l}' = -\vec{l}$, argument je nulový a exponenciální člen roven jedné. Pokud $\vec{l}' = -\vec{l}$, jsou $F(\vec{l})$ a $F(\vec{l}')$ komplexně sdružené a jejich součin je čistě reálná druhá mocnina amplitudy $|F(\vec{l})|$. Nenulové příspěvky ke konvoluci

$$\frac{1}{V_{\text{buňka}}^2} \sum_{\vec{l}} |F(\vec{l})|^2 e^{i2\pi\vec{u}\cdot\vec{l}} \int_{\text{buňka}} dV = \frac{1}{V_{\text{buňka}}^2} \sum_{\vec{l}} |F(\vec{l})|^2 e^{i2\pi\vec{u}\cdot\vec{l}} V_{\text{buňka}} = \frac{1}{V_{\text{buňka}}} \sum_{\vec{l}} |F(\vec{l})|^2 e^{i2\pi\vec{u}\cdot\vec{l}} \quad (13.37)$$

proto nezávisí na experimentálně nedostupných fázích $\alpha(\vec{l})$.⁴ Nezískáme ovšem mapu elektronové hustoty v elementární buňce, ale pouze popsanou konvoluci. Co se z ní dozvíme o rozložení elektronů? Předpis pro naši konvoluci vlastně říká: „Vezmi rozložení elektronové hustoty a stejné rozložení posunutě ve směru vektoru \vec{u} o velikost vektoru \vec{u} , tato rozložení vynásob a nakonec spočítej, jaká by byla celková pravděpodobnost nalezení elektronu v elementární buňce, kdyby byla hustota pravděpodobnosti dána popsaným součinem“. Pro jaké vektory \vec{u} bude tato pravděpodobnost (hodnota Pattersonovy funkce) největší? Pro jednoduchost předpokládejme, že elektrony jsou nahloučeny v těsné blízkosti jader atomů (černé kroužky na obrázku 13.3A). Pokud posuneme rozložení elektronů tak, že všechny černé kroužky budou posunutí ležet mimo polohy černých kroužků před posunutím, získáme nulový výsledek. V součinu bude všude v buňce buď jedna nebo druhá hodnota rovná nule, a tak bude celý součin všude nulový a tedy i integrál všech takových součinů bude nulový. Maxima Pattersonovy funkce naopak získáme tehdy, když se posunutím překryjí dva kroužky odpovídající různým atomům (modré kroužky na obrázku 13.3B). Konvoluce zvaná Pattersonova funkce nám tedy říká, jaké jsou *vzájemné polohy* atomů (oblastí s vyšší elektronovou hustotou). Když si vypočítáme konvoluce pro všechna posunutí v rámci elementární buňky, získáme takzvanou *Pattersonovu mapu* (pro tři atomy je ukázána na obrázku 13.3C). Z této mapy můžeme teoreticky určit vzájemné polohy všech atomů a tak získat tvar molekuly. Jak ale obrázek 13.3C ukazuje, již pro tři atomy obsahuje mapa mnoho maxim a tento počet dále roste s počtem atomů v molekule. Proto lze Pattersonovy mapy použít pouze k určení tvaru jednodušších molekul, nebo k rozložení malého počtu „těžkých“ (na elektrony výrazně bohatších) atomů ve velkých molekulách.⁵

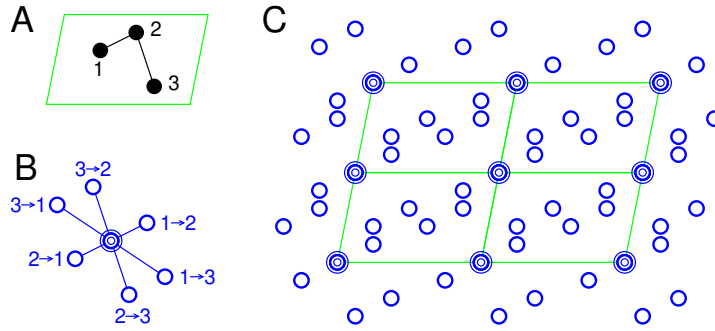
13.5 Tlumený signál nukleární magnetické rezonance

Elektrony jsou zásadní nejen pro difrakci na krystalech, ale také pro další důležitou metodu strukturní analýzy, pro spektroskopii nukleární magnetické rezonance. V této metodě pomocí radiových vln polarizujeme magnetické momenty jader ve směru kolmém na vnější magnetické pole. Takto polarizované magnety rotují několik sekund kolem směru vnějšího magnetického pole s frekvencí, která je ovlivněna rozložením okolních elektronů, tedy strukturou molekuly. Postupně ale polarizace kolmá k magnetickému poli mizí a obnovuje se polarizace s polem rovnoběžná. Během toho detegujeme elektromotorického napětí, které v anténě detektoru indukuje magnetické pole rotujících polarizovaných magnetických momentů. V ideálním případě by měl záznam indukovaného elektromotorického napětí následující tvar

⁴Výsledná konvoluce je reálná funkce. Když si sumu rozdělíme na sčítání pro vektory \vec{l} s $l_a < 0$ a $l_a \geq 0$, získáme dvě sumy. Jedna z těchto sum bude rovná druhé s opačným znaménkem vektoru \vec{l} . Proto platí

$$\sum_{\vec{l}} |F(\vec{l})|^2 e^{i2\pi\vec{u}\cdot\vec{l}} = \sum_{\vec{l} \text{ s } l_a \geq 0} |F(\vec{l})|^2 \left(e^{i2\pi\vec{u}\cdot\vec{l}} + e^{-i2\pi\vec{u}\cdot\vec{l}} \right) = 2 \sum_{\vec{l} \text{ s } l_a \geq 0} |F(\vec{l})|^2 \cos(2\pi\vec{u}\cdot\vec{l}) = \sum_{\vec{l}} |F(\vec{l})|^2 \cos(2\pi\vec{u}\cdot\vec{l}).$$

⁵Taková analýza rozložení těžkých atomů hrála důležitou roli v postupu, který poprvé umožnil spočítat tvar molekul proteinů.



Obrázek 13.3: Pattersonova mapa. Na obrázku A je černě zobrazena jednoduchá molekula v zelené elementární buňce. Obrázek B ukazuje posunutí molekuly vedoucí k překryvu atomů. Obrázek C představuje několik buněk Pattersonovy mapy této molekuly.

$$y(t) = \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{A}_n e^{-R_n t} e^{i\Omega_n t} \quad \text{pro } t \geq 0, \quad y(t) = 0 \quad \text{pro } t < 0, \quad (13.38)$$

kteřý se od rovnice 12.29 liší přítomností exponenciálního tlumení. Hodnoty Ω_n v záznamu signálu jsou rozdíly úhlových frekvencí rotací magnetických momentů různých jader (s různým elektronovým okolím) od nějaké referenční hodnoty (obvykle frekvence použitých radiových vln). Rychlostní konstanty R_n popisují, jak rychle signál různých jader mizí. V anténě ve skutečnosti osciluje elektromotorické napětí jako funkce kosinus (nebo sinus) s určitým fázovým posunem. Tento záznam se na tvar $e^{i\Omega_n t}$ převádí umělým rozdělením signálu na dvě složky s fází posunutou o 90° , tedy kmitající jako sinus a kosinus. Tyto dvě složky se ukládají odděleně a imitují tak reálnou a imaginární část komplexního čísla. Příklad pro signál tří magnetických momentů s různou frekvencí je ukázán na obrázku 13.4 nahoře.

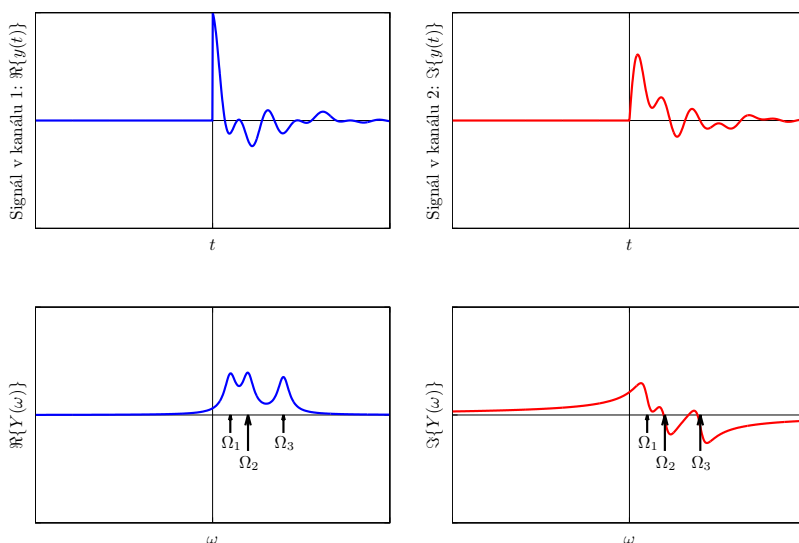
Frekvence jednotlivých jader bychom teoreticky mohli odhalit postupem obdobným rovnici 12.30. Pokud by rotace magnetických momentů měly nějakou společnou periodu τ , mohli bychom počítat integrál

$$\int_0^{\tau} y(t) e^{-i\Omega_n t} dt. \quad (13.39)$$

To má ovšem dvě úskalí. Za prvé, od rozložení elektronů v molekulách můžeme těžko očekávat, že povede k rozdílu frekvencí jaderných magnetických momentů, které by měly společnou periodu. Za druhé, u tlumené oscilace nemůžeme sázet na ortogonalitu. Integrál tlumené funkce sinus či kosinus přes jednu periodu nebude nulový, protože signál ve druhé polovině periody bude mít menší rozsah a neodčte se přesně od signálu z první poloviny. Proto bychom měli integrovat do nekonečna a neomezovat úhlové frekvence v argumentu na konkrétní hodnoty Ω_n

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} y(t) e^{-i\omega t} dt &= \int_0^{\infty} \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{A}_n e^{-R_n t} e^{i\Omega_n t} e^{-i\omega t} dt = \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{A}_n \int_0^{\infty} e^{-(R_n - i(\Omega_n - \omega))t} dt = \\ &= \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{A}_n \left[\frac{-e^{-(R_n - i(\Omega_n - \omega))t}}{R_n - i(\Omega_n - \omega)} \right]_0^{\infty} = \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{A}_n \left[\frac{e^{-R_n t} e^{i(\Omega_n - \omega)t}}{R_n - i(\Omega_n - \omega)} \right]_0^{\infty} = \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{A}_n \frac{1 - 0}{R_n - i(\Omega_n - \omega)}. \end{aligned} \quad (13.40)$$

Abychom neměli ve jmenovateli komplexní číslo, vynásobíme čitatele i jmenovatele číslem komplexně sdruženým k tomu, které máme ve jmenovateli



Obrázek 13.4: Časový signál uložený jako komplexní funkce (nahore) a spektrum frekvencí získané spojitou Fourierovou transformací (dole) pro molekulu s třemi jádry s rozdílnými frekvencemi magnetických momentů. Reálná a imaginární část je ukázána zvlášť (modře vlevo a červeně vpravo) jako záznam v „kanálech“ 1 a 2.

$$\sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{A}_n \frac{1}{R_n - i(\Omega_n - \omega)} \cdot \frac{R_n + i(\Omega_n - \omega)}{R_n + i(\Omega_n - \omega)} = \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{A}_n \frac{R_n + i(\Omega_n - \omega)}{R_n^2 - i^2(\Omega_n - \omega)^2} = \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{A}_n \frac{R_n + i(\Omega_n - \omega)}{R_n^2 + (\Omega_n - \omega)^2}, \quad (13.41)$$

kde jsme využili rovnosti $(a + b)(a - b) = a^2 - b^2$ a toho, že $i^2 = -1$. Výsledek integrace ukazuje obrázek 13.4 dole. Vidíme, že výsledkem nejsou určité hodnoty rozdílů frekvencí Ω_n , ale spojitá komplexní funkce frekvenční proměnné ω . Z reálné složky této funkce na obrázku 13.4 vlevo dole ale můžeme snadno rozdíly frekvencí Ω_n určit jako polohy lokálních maxim. Příspěvky k reálné složce vypočítaného integrálu pro jednotlivá n jsou známé jako *Lorentzova funkce*.

Integrál v rovnici 13.40 můžeme lehce upravit, aby se rovnal předpisu pro spojitou Fourierovu transformaci (rovnice 12.40). Stačí posunout spodní mez integrálu z nuly na $-\infty$. V tom nám nic nebrání, protože podle rovnice 13.38 je signál v záporném čase (tedy před začátkem měření) nulový. Větší problém je, že ve skutečnosti ukládáme signál v digitální formě. Funkci v rovnici 13.38 proto musíme nahradit posloupností

$$y_j = \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{A}_n e^{-R_n j \Delta t} e^{i \Omega_n j \Delta t} \quad (13.42)$$

a frekvenční spektrum vypočítat v digitální formě diskrétní Fourierovou transformací

$$Y_l = \sum_{j=0}^{N-1} \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \mathcal{A}_n e^{-R_n j \Delta t} e^{i \Omega_n j \Delta t} e^{-i l \Delta \omega \cdot j \Delta t} \Delta t = \sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \sum_{j=0}^{N-1} e^{-(R_n - i(\Omega_n - l \Delta \omega)) \Delta t \cdot j} \Delta t, \quad (13.43)$$

Když si označíme $\zeta = e^{-(R_n - i(\Omega_n - l \Delta \omega)) \Delta t}$, spočítáme sumu přes j podle rovnice 12.62

$$(1 - \zeta) \sum_{j=0}^{N-1} \zeta^j = 1 - \zeta^N \quad \Rightarrow \quad \sum_{j=0}^{N-1} \zeta^j = \frac{1 - \zeta^N}{1 - \zeta} \quad \Rightarrow \quad Y_l = \sum_{n=1}^N \mathcal{A}_n \frac{1 - e^{-\frac{2\pi}{\Delta\omega}(R_n - i(\Omega_n - l\Delta\omega))}}{1 - e^{-(R_n - i(\Omega_n - l\Delta\omega))\Delta t}} \Delta t, \quad (13.44)$$

kde jsme v posledním kroku zahrnuli požadavek $\Delta\omega\Delta t = 2\pi/N$. Jak vidno, diskretní Fourierovu transformaci ideálního digitálního signálu lze popsat analyticky. Tvar výsledné funkce je jiný, než v případě spojité transformace. Výsledek diskretní transformace se od výsledku spojité transformace liší tím víc, čím „hrubější“ digitalizace je, tedy čím větší jsou Δt a $\Delta\omega$. Naopak pro $\Delta t \rightarrow 0$ a $\Delta\omega \rightarrow 0$ se řešení k sobě blíží, jak lze očekávat, protože takto jsme spojitou Fourierovu transformaci definovali. Konkrétně,

$$Y_l = \sum_{n=1}^N \mathcal{A}_n \frac{1 - e^{-\frac{2\pi}{\Delta\omega} R_n} e^{i\frac{2\pi}{\Delta\omega}(\Omega_n - l\Delta\omega)}}{1 - e^{-R_n\Delta t} (\cos((\Omega_n - l\Delta\omega)\Delta t) - i \sin((\Omega_n - l\Delta\omega)\Delta t))} \Delta t \rightarrow \sum_{n=1}^N \mathcal{A}_n \frac{1}{R_n - i(\Omega_n - l\Delta\omega)}, \quad (13.45)$$

protože v čitateli $e^{-\frac{2\pi}{\Delta\omega} R_n} \rightarrow 0$ pro $\Delta\omega \rightarrow 0 \Rightarrow 2\pi R_n/\Delta\omega \rightarrow \infty$ a ve jmenovateli $e^{-R_n\Delta t} \approx 1 - R_n\Delta t$, $\cos((\Omega_n - l\Delta\omega)\Delta t) \approx 1$, $(1 - R_n\Delta t) \sin((\Omega_n - l\Delta\omega)\Delta t) \approx (\Omega_n - l\Delta\omega)\Delta t$ pro malé Δt .

13.6 Vlnová funkce volného elektronu

V části 12.7 jsme si připomněli Planckovu myšlenku, že energie elektromagnetických vln se mění po kvantech velikosti $h\nu = \hbar\omega$. Popíšeme-li tedy elektromagnetickou vlnu rovnicí 12.28, můžeme za ω ve vlnové rovnici dosadit energii kvanta této vlny vydělenou \hbar

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)} = \vec{E}_0 e^{\phi} = \vec{E}_0 e^{i(k_x x + k_y y + k_z z - \frac{\mathcal{E}}{\hbar} t)}, \quad (13.46)$$

V části 12.1 jsme si také odvodili, že $k = \omega/c$. Když spojíme Planckův vztah s Einsteinovým vztahem pro celkovou energii $\mathcal{E} = mc^2$, můžeme si k vyjádřit jako

$$k = \frac{\omega}{c} = \frac{\mathcal{E}}{\hbar c} = \frac{mc^2}{\hbar c} = \frac{mc}{\hbar}. \quad (13.47)$$

V čitateli nám zbyla hmotnost násobená rychlostí, což jsme zvyklí považovat za hybnost. V případě elektromagnetické vlny to opravdu hybnost je, takže k_x, k_y, k_z jsou složky hybnosti p_x, p_y, p_z vydělené konstantou \hbar . Rovnici elektromagnetické vlny si tak můžeme zapsat pomocí hybnosti a energie

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z - \mathcal{E} t)}. \quad (13.48)$$

Jak to souvisí s tématem této kapitoly, s elektrony? Roku 1801 Thomas Young pozorováním difrakce světla na nejjednodušší mřížce (dvou štěrbinách) ukázal, že se světlo chová jako vlny. V letech 1923–1924 přišel de Broglie s myšlenkou, že i elektron lze popsat jako vlnu, a 20. letech 20. století byla skutečně pozorována difrakce elektronů. Vztah téměř identický s rovnicí 13.48 tak můžeme považovat za *vlnovou funkci* volného (s ničím neinteragujícího) elektronu

$$\Psi = C e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z - \mathcal{E} t)}. \quad (13.49)$$

13.7 Operátory, jejich vlastní funkce a hodnoty

V kvantové mechanice nese vlnová funkce Ψ veškerou dostupnou informaci o fyzikálním systému, který popisuje (v našem případě volný elektron). Hodnoty měřitelných veličin z vlnové funkce získáme tak, že na veličinu působíme *operátorem*, matematickým předpisem, který veličinu *reprezentuje*. Například operátor parciální derivace podle souřadnice, vynásobené $-i\hbar$ reprezentuje složku p_x hybnosti elektronu

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \left(C e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z - \mathcal{E}t)} \right) = p_x C e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z - \mathcal{E}t)} \quad (13.50)$$

neboli

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi = p_x \Psi. \quad (13.51)$$

Náš operátor vlnovou funkci téměř nezměnil, pouze ji vynásobil konstantou p_x . Funkce, které se takto chovají (jsou řešením rovnice 13.51), se nazývají *vlastní funkce* příslušného operátoru a násobícím konstantám, se říká *vlastní hodnoty* operátoru.⁶ Vlastní hodnoty jsou právě ty hledané hodnoty měřitelných veličin (v našem případě p_x).

13.8 Schrödingerova rovnice pro volný elektron

Zajímavým operátorem je parciální derivace podle času vynásobená $i\hbar$. Jednak nám poskytuje hodnotu energie

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \left(C e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z - \mathcal{E}t)} \right) = \mathcal{E} C e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z - \mathcal{E}t)}, \quad (13.52)$$

ale rovnice 13.52 zároveň představuje *pohybovou rovnici*, popisující, co se s elektronem děje v čase. Jak vidíme, řídí se to hodnotou energie přesněji řečeno Hamiltonovy funkce popisující celkovou energii. Volný elektron ale nemá jinou než kinetickou energii. Kinetická energie úzce souvisí s hybností

$$\mathcal{E} = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \frac{p^2}{2m} \Psi \quad (13.53)$$

a předpisem pro určení složek hybnosti je rovnice 13.50 (a její obdoby s parciálními derivacemi podle y a z). Po dosazení rovnice 13.50 do rovnice 13.53

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \frac{1}{2m} \left((-i\hbar)^2 \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} + (-i\hbar)^2 \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial y} + (-i\hbar)^2 \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial}{\partial z} \right) \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi, \quad (13.54)$$

což je *Schrödingerova rovnice* popisující pohyb volného elektronu.

⁶Není náhoda, že v kvantové mechanice používáme jazyk lineární algebry, se kterým jsme se seznámili v části 11.8. Vlastní hodnoty hrají stejnou roli, jako v maticovém zápisu homogenních soustav lineárních rovnic. Vlastní funkce jsou obdobou vlastních vektorů: funkční hodnoty můžeme formálně matematicky zapsat jako nekonečně blízké složky nekonečně-rozměrného vektoru (v matematickém smyslu). Matice násobící vektory v lineární algebře můžeme považovat za *operátory*, které na vektory působí a nějakým způsobem je mění (v případě vlastních vektorů je pouze násobí vlastní hodnotou). Operátory v kvantové mechanice mohou být reprezentovány maticemi.

13.9 Superpozice a neurčitost

Světlo a elektromagnetické záření obecně jsme si popsali jako vlny šířící se vektorovým polem elektrických a magnetických sil (přesněji \vec{E} a \vec{B}). Druhá mocnina amplitudy elektromagnetických vln udává jejich intenzitu. Co představuje vlnová funkce Ψ elektronu? Hodnota Ψ je nejčastěji interpretována jako *amplituda pravděpodobnosti*, jejíž druhá mocnina $\Psi^*(x, y, z)\Psi(x, y, z)$ (hvězdička označuje komplexně sdružené číslo) je hustota pravděpodobnosti ρ nalezení elektronu v místě popsaném souřadnicemi x, y, z . Dosazení za vlnovou funkci volného elektronu z rovnice 13.49

$$\rho = \Psi^*\Psi = C^*e^{-\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z - \mathcal{E}t)} C e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z - \mathcal{E}t)} = |C|^2 \quad (13.55)$$

nás ale vede k smutnému závěru. Výpočtem druhé mocniny komplexní vlny se úplně ztratila informace o poloze a čase. Hustota pravděpodobnosti nalezení elektronu je všude stejná, rovná druhé mocnině amplitudy $|C|^2$. Kvantová mechanika nám tedy neumožňuje říci, kde volně letící elektron v daném okamžiku je. Situaci zachraňuje *superpozice vln*, kterou jsme si ukázali na příkladu struny kytary.

Vlny se skládají. V rovnici 13.23 jsme si ukázali, že složením elektromagnetických vln vyzářených dvěma elektrony, jejichž vzájemnou polohu popisuje vektor \vec{r} , vznikne složená vlna

$$\vec{E}_0 e^{i\phi'_1} + \vec{E}_0 e^{i\phi'_2} = \vec{E}_0 e^{i\phi'_1} \left(1 + e^{i2\pi \vec{r} \cdot \vec{S}}\right). \quad (13.56)$$

Zatímco intenzita původních vln $|E_0|^2$ nezávisí na poloze v prostoru, intenzita složené vlny je různá v různých směrech, popsaných různými vektory \vec{S}

$$|E_0|^2 e^{i\phi'_1} e^{-i\phi'_1} \left(1 + e^{i2\pi \vec{r} \cdot \vec{S}}\right) \left(1 + e^{-i2\pi \vec{r} \cdot \vec{S}}\right) = |E_0|^2 \left(2 + e^{i2\pi \vec{r} \cdot \vec{S}} + e^{-i2\pi \vec{r} \cdot \vec{S}}\right) = 2|E_0|^2 (1 + \cos(2\pi \vec{r} \cdot \vec{S})). \quad (13.57)$$

Totéž platí pro vlnovou funkci Ψ , proto také popis elektronů vlnovou funkcí Ψ vysvětluje jejich difrakci. Pokud má tedy $\Psi^*\Psi$ podávat informaci o pravděpodobnosti elektronu v různých místech prostoru, musí být Ψ *složenou vlnou*, neboli *superpozicí* více harmonických vln z rovnice 13.49

$$\Psi = \sum_{n=1}^N C_n e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}_n \cdot \vec{r} - \mathcal{E}t)} = \sum_{n=1}^N b_n e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}_n \cdot \vec{r})}, \quad (13.58)$$

kde jsme fázový posun $-\mathcal{E}t$ skryli do komplexního koeficientu $b_n = C_n e^{-i\mathcal{E}t/\hbar}$. Jednotlivé vlny se liší hybností \vec{p} , která se mění spojitě a v nerelativistické fyzice může mít libovolný směr i velikost. Proto superpozici lépe popisuje integrál

$$\Psi = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} b(p_x, p_y, p_z) e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z)} dp_x dp_y dp_z, \quad (13.59)$$

což není nic jiného, než *spojitá Fourierova transformace* nějakého rozložení hybností, popsaného *spojitou funkcí* b . Je-li závislost Ψ na distribuci hybnosti b Fourierova transformace, tak můžeme také spočítat distribuci b z rozložení Ψ v prostoru

$$b = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, y, z) e^{-\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z)} dx dy dz. \quad (13.60)$$

Díky Fourierově transformaci tak můžeme stav elektronu popsat jak pomocí Ψ , tak pomocí b . Proto o Ψ a b mluvíme jako o souřadnicové a hybnostní reprezentaci vlnové funkce. Hodnotu b^*b pro určitou hybnost můžeme interpretovat jako hustotu pravděpodobnosti, že elektron má právě tuto hybnost.

Pravděpodobnostní interpretace vlnové funkce určuje její celkovou amplitudu, protože pravděpodobnosti, že elektron je *někde* v prostoru a že má *nějakou* hybnost, musí být rovny jedné

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, y, z)^* \Psi(x, y, z) dx dy dz = 1 \quad \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} b(p_x, p_y, p_z)^* b(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z = 1. \quad (13.61)$$

Pokud bychom se chtěli dozvědět, kde *přesně* se elektron nachází, tedy získat nenulovou hodnotu $\rho = \Psi^* \Psi$ pouze v jednom místě, musel by se integrál rovnat *delta funkci* $\delta(x, y, z)$, která má nenulovou hodnotu pouze v místě o souřadnicích x, y, z . Srovnání s rovnicí 12.43 nám říká, že v takovém případě by musela být funkce b rovná konstantě stejné pro všechny hybnosti. Tak bychom ale ztratili veškerou informaci o hybnosti elektronu, protože všechny hybnosti by byly stejně pravděpodobné. Základní pilíře kvantové mechaniky, popis elektronu vlnovou funkcí a princip superpozice vyjádřený Fourierovou transformací, v sobě neodvratně skrývají nemožnost určit zároveň přesně polohu i hybnost elektronu.

13.10 Schrödingerova rovnice pro atom vodíku

Blízkou obdobu difúzní rovnice najdeme i v kvantové mechanice. Stejně jako v Debyově–Hückelově teorii jde o popis elektricky nabitě částice v elektrickém poli popsaném sféricky symetrickým potenciálem. Tou elektricky nabitou částicí je tentokrát elektron a zdrojem pole jádro atomu. Přesněji řečeno jádro atomu vodíku, protože ostatní atomy obsahují ještě další elektrony, které nám brání vyřešit rovnici popisující pohyb elektronu analyticky.

Schrödingerova rovnice elektronu v atomu vodíku má tvar velmi podobný druhému Fickovu zákonu:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + \frac{-Q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi. \quad (13.62)$$

Hlavním rozdílem je elektrický potenciální energie elektronu v elektrickém poli jádra $-Q^2/(4\pi\epsilon_0 r)$, kde $-Q^2$ je součin nábojů elektronu a jádra, které mají v atomu vodíku stejnou velikost, ale opačné znaménko.⁷ Ve Schrödingerově rovnici také nevystupuje hustota pravděpodobnosti ρ , ale její „komplexní odmocnina“ (přesněji *amplituda pravděpodobnosti*), vlnová funkce Ψ . Hodnota m je $m_e m_p / (m_e + m_p)$, kde m_e a m_p jsou hmotnosti elektronu a protonu, přičemž předpokládáme, že těžiště atomu se příliš nepohybuje a neliší od polohy protonu, kterou považujeme za počátek souřadné soustavy.

Budeme předpokládat, že vlnová funkce je součinem funkce $g(t)$ závislé na čase a funkce $\psi(r, \varphi, \vartheta)$ závislé na prostorových proměnných. Tyto funkce oddělíme postupem popsaným v části 9.5, tedy vydělením rovnice $\Psi = g\psi$.

$$i\hbar \frac{1}{g} \frac{\partial g}{\partial t} = \frac{1}{\psi} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + \frac{-Q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi \right). \quad (13.63)$$

Aby rovnice platila pro jakýkoli čas a jakoukoli polohu, musí se obě strany rovnice rovnat stejné proměnné, která má rozměr energie a označíme si ji proto \mathcal{E} .

$$i\hbar \frac{1}{g} \frac{\partial g}{\partial t} = \mathcal{E}, \quad \frac{1}{\psi} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + \frac{-Q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \psi \right) = \mathcal{E}. \quad (13.64)$$

Řešením levé rovnice je $g = e^{-i\frac{\mathcal{E}}{\hbar}t}$, jak víme z části 9.5. Pravá rovnice je známá jako *stacionární Schrödingerova rovnice* elektronu v atomu vodíku a chemika zajímá především. Rozepíšeme v ní Laplaceův operátor

⁷Jde o verzi Coulombova zákona, o kterém je řeč v části 10.3.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right) \right) - \left(\frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \mathcal{E} \right) \psi = 0 \quad (13.65)$$

a obvyklým způsobem se budeme snažit rozdělit proměnné. Budeme předpokládat, že ψ můžeme zapsat jako součin funkce $R(r)$, závislé jen na vzdálenosti od jádra, a funkce $Y(\varphi, \vartheta)$, závislé jen na orientaci. Po vydělení součinem $R(r)Y(\varphi, \vartheta)$ a vynásobení $2m/\hbar^2$,

$$\frac{\hbar^2}{R} \left(\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \mathcal{E} \right) r^2 R \right) = -\frac{1}{Y \sin \vartheta} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial Y}{\partial \varphi} \right) \right). \quad (13.66)$$

Levá strana popisuje závislost na r , pravá na úhlech φ, ϑ . Má-li rovnice platit pro jakákoli r, φ, ϑ , musí se obě strany rovnat stejné konstantě, kterou si jako dříve označíme λ^2

$$\frac{1}{R} \left(\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \mathcal{E} \right) r^2 R \right) = \lambda^2 \quad (13.67)$$

$$-\frac{1}{Y \sin \vartheta} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial Y}{\partial \varphi} \right) \right) = \lambda^2. \quad (13.68)$$

Druhou z těchto rovnic, angulární část stacionární Schrödingerovy rovnice, jsme s velkým úsilím vyřešili v předcházejících částech. Řešení nám ukázalo, že je vhodné λ^2 rozepsat jako $l(l+1)$. Zkusme tedy první z rovnic, radiální část stacionární Schrödingerovy rovnice, vyřešit se stejně rozepsanou konstantou

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \mathcal{E} \right) r^2 R - l(l+1)R = 0. \quad (13.69)$$

13.11 Radiální část vlnové funkce

Postupem, který jsme si ukázali v části 9.4 (rovnice 9.36–9.39), zjednodušíme rovnici zavedením substituce $f = rR$

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{Q^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \mathcal{E} \right) f - l(l+1) \frac{f}{r^2} = 0. \quad (13.70)$$

Abychom rovnici zjednodušili, vynásobíme ji nejdříve $(4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / (mQ^2))^2$

$$\left(\frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{mQ^2} \right)^2 \frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{mQ^2} \frac{2}{r} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{mQ^2} \right)^2 \mathcal{E} f - l(l+1) \left(\frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{mQ^2} \right)^2 \frac{f}{r^2} = 0 \quad (13.71)$$

a zavedeme bezrozměrné veličiny

$$s = \frac{mQ^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} r \equiv \frac{r}{r_B}, \quad \epsilon^2 = \frac{2\hbar^2}{m} \left(\frac{4\pi\epsilon_0}{Q^2} \right)^2 (-\mathcal{E}) \equiv \frac{-\mathcal{E}}{\mathcal{E}_I}, \quad (13.72)$$

kde výraz $-\mathcal{E}$ je kladný, protože energie elektronu v atomu je záporná (je k jádru přitahován). Konstanta r_B odpovídá poloměru první orbity v Bohrově modelu atomu a \mathcal{E}_I ionizační energii elektronu v základním stavu atomu vodíku.

Upravenou rovnici

$$\frac{d^2 f}{ds^2} + \frac{2f}{s} - \varepsilon^2 f - l(l+1) \frac{f}{s^2} = 0 \quad (13.73)$$

bychom uměli vyřešit pro tak velké vzdálenosti od jádra, že bychom mohli zanedbat členy s $1/s$ a $1/s^2$. Pak by

$$\frac{d^2 f}{ds^2} = \varepsilon^2 f. \quad (13.74)$$

Řešením je $\text{mathrme}^{-\varepsilon s}$, protože druhá derivace této funkce podle s je $\varepsilon^2 e^{-\varepsilon s}$. Pro menší vzdálenosti bychom ale potřebovali, aby druhá derivace řešení poskytla ještě další člen závislý na s , protože

$$\frac{d^2 f}{ds^2} = \varepsilon^2 f - \frac{2f}{s} + l(l+1) \frac{f}{s^2}. \quad (13.75)$$

Takto by se chovala exponenciální funkce vynásobená nějakou jinou funkcí relativní vzdálenosti s , kterou si můžeme označit třeba $\Lambda(s)$:

$$\frac{d^2 (\Lambda e^{-\varepsilon s})}{ds^2} = \frac{d}{ds} \frac{d(\Lambda e^{-\varepsilon s})}{ds} = \frac{d}{ds} \left(\frac{d\Lambda}{ds} e^{-\varepsilon s} - \varepsilon \Lambda e^{-\varepsilon s} \right) = \underbrace{\frac{d^2 \Lambda}{ds^2} e^{-\varepsilon s} - \varepsilon \frac{d\Lambda}{ds} e^{-\varepsilon s} - \frac{d\Lambda}{ds} e^{-\varepsilon s}}_{-\frac{2f}{s} + l(l+1) \frac{f}{s^2}} + \underbrace{\varepsilon^2 \Lambda e^{-\varepsilon s}}_{\varepsilon^2 f}. \quad (13.76)$$

Po dosazení $\Lambda e^{-\varepsilon s}$ za f do rovnice 13.73 a vydělení $e^{-\varepsilon s}$,

$$\frac{d^2 \Lambda}{ds^2} - 2\varepsilon \frac{d\Lambda}{ds} + \left(\frac{2}{s} - \frac{l(l+1)}{s^2} \right) \Lambda = 0. \quad (13.77)$$

Tento vztah nápadně připomíná rovnici 9.69, proto opět použijeme Frobeniovu metodu. Levá strana rovnice tentokrát roste do nekonečna, když se s blíží nule. Aby rovnice platila, musí Λ obsahovat násobení dostatečně vysokou mocninou s :

$$\Lambda(s) = s^\alpha L(s). \quad (13.78)$$

Derivace této funkce jsou

$$\frac{d(s^\alpha L)}{ds} = \alpha s^{\alpha-1} L + s^\alpha \frac{dL}{ds}, \quad \frac{d^2(s^\alpha L)}{ds^2} = \alpha(\alpha-1) s^{\alpha-2} L + \alpha s^{\alpha-1} \frac{dL}{ds} + \alpha s^{\alpha-1} \frac{dL}{ds} + s^\alpha \frac{d^2 L}{ds^2}. \quad (13.79)$$

Po dosazení do rovnice 13.77

$$\begin{aligned} & \alpha(\alpha-1) s^{\alpha-2} L + 2\alpha s^{\alpha-1} \frac{dL}{ds} + s^\alpha \frac{d^2 L}{ds^2} - 2\varepsilon \alpha s^{\alpha-1} L - 2\varepsilon s^\alpha \frac{dL}{ds} + 2s^{\alpha-1} L - l(l+1) s^{\alpha-2} L \\ & = s^{\alpha-2} \left(\underbrace{\alpha(\alpha-1)L + 2\alpha s \frac{dL}{ds} + s^2 \frac{d^2 L}{ds^2} - 2\varepsilon \alpha s L - 2\varepsilon s^2 \frac{dL}{ds} + 2sL - l(l+1)L}_0 \right) = 0, \end{aligned} \quad (13.80)$$

kde se všechny členy s první a druhou mocninou s ve velké závorce rovnají nule pro $s = 0$. Má-li tato rovnice platit pro všechny funkce L , musí se α rovnat $l+1$ (hodnota $\alpha = -l$ by také rovnici splňovala, ale je záporná, takže násobení s^{-l} by neodstranilo s ve jmenovateli). Pro $s \neq 0$ obsahuje velká závorka

kromě hledané funkce L mocniny s . Podobně jako v případě rovnice 9.79 v části 9.9 nás to vede k úvaze, že pokud bude i L obsahovat pouze kombinaci mocnin s , bude ve velké závorce polynom. Takový polynom se bude rovnat nule tehdy, když budou nulové koeficienty u všech mocnin s . Obdobně jako v části 9.9 si tedy zapíšeme

$$L = \sum_{j=0}^{\infty} b_j s^j \quad \Rightarrow \quad \Lambda = s^{l+1} \sum_{j=0}^{\infty} b_j s^j = \sum_{j=0}^{\infty} b_j s^{j+l+1}. \quad (13.81)$$

První a druhé derivace těchto mocninných funkcí spočítáme snadno

$$\frac{d\Lambda}{ds} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+l+1) b_j s^{j+l}, \quad \frac{d^2\Lambda}{ds^2} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+l)(j+l+1) b_j s^{j+l-1}. \quad (13.82)$$

Po dosazení do rovnice 13.77,

$$\sum_{j=0}^{\infty} (j+l)(j+l+1) b_j s^{j+l-1} - 2\varepsilon \sum_{j=0}^{\infty} (j+l+1) b_j s^{j+l} + 2 \sum_{j=0}^{\infty} b_j s^{j+l} - l(l+1) \sum_{j=0}^{\infty} b_j s^{j+l-1} = 0, \quad (13.83)$$

$$\sum_{j=0}^{\infty} ((j+l)(j+l+1) - l(l+1)) b_j s^{j+l-1} + \sum_{j=0}^{\infty} (2 - 2\varepsilon(j+l+1)) b_j s^{j+l} = 0, \quad (13.84)$$

$$\sum_{j=0}^{\infty} j(j+2l+1) b_j s^{j+l-1} + \sum_{j=0}^{\infty} (2 - 2\varepsilon(j+l+1)) b_j s^{j+l} = 0. \quad (13.85)$$

První sumu můžeme začít počítat až od jedné, protože člen s $j=0$ je nulový (koeficient násobíme $j(j+2l+1)$). To je výhodné, protože když v druhé sumě posuneme index j o jedničku (místo j budeme používat $j-1$), abychom také sčítali od jedné, získáme stejnou mocninu s v obou sumách

$$\sum_{j=1}^{\infty} j(j+2l+1) b_j s^{j+l-1} + \sum_{j=1}^{\infty} (2 - 2\varepsilon(j+l)) b_{j-1} s^{j+l-1} = 0, \quad (13.86)$$

$$\sum_{j=1}^{\infty} (j(j+2l+1) b_j + 2(1 - \varepsilon(j+l) b_{j-1})) s^{j+l-1} = 0. \quad (13.87)$$

Má-li být celá suma rovná nule pro jakékoli s , musí se nule rovnat závorka před každým s^{j+l-1} . Z toho získáme rekurentní vzorec pro výpočet koeficientu b_j z předchozího b_{j-1}

$$(j(j+2l+1) b_j + 2(1 - \varepsilon(j+l) b_{j-1})) s^{j+l-1} = 0 \quad \Rightarrow \quad b_j = 2 \frac{\varepsilon(j+l) - 1}{j(j+2l+1)} b_{j-1}. \quad (13.88)$$

Abychom se vyhnuli nekonečným výrazům, musíme podobně jako v části 9.9 zvolit takové hodnoty ε , které ukončí řadu pro nějaké j . K ukončení řady dojde, když bude čitatel zlomku před b_{j-1} roven nule, tedy pro $\varepsilon = 1/(j+l)$. Když budeme za ε postupně dosazovat převrácené hodnoty přirozených čísel n , budeme ukončovat mocninnou řadu pro $j = n-l$. Hodnoty pro $n \leq 3$ jsou vypsány v následující tabulce:

n	l	ε	$b_{1,n,l}$	$b_{2,n,l}$	$e^{-\frac{s}{n}} \Lambda_{n,l} = e^{-\frac{s}{n}} \sum_{j=0}^{n-l-1} b_{j,n,l} s^{j+l+1}$
1	0	1	0	0	$b_{0,1,0} e^{-s} s$
2	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{2}{3} b_{0,2,0}$	0	$b_{0,2,0} e^{-\frac{s}{2}} \left(s - \frac{1}{2} s^2 \right)$
2	1	$\frac{1}{2}$	0	0	$b_{0,2,1} e^{-\frac{s}{2}} s^2$
3	0	$\frac{1}{3}$	$-\frac{2}{3} b_{0,3,0}$	$\frac{2}{27} b_{0,3,0}$	$b_{0,3,0} e^{-\frac{s}{3}} \left(s - \frac{2}{3} s^2 + \frac{2}{27} s^3 \right)$
3	1	$\frac{1}{3}$	$-\frac{3}{3} b_{0,3,1}$	0	$b_{0,3,1} e^{-\frac{s}{3}} \left(s^2 - \frac{1}{6} s^3 \right)$
3	2	$\frac{1}{3}$	0	0	$b_{0,3,2} e^{-\frac{s}{3}} s^3$

13.12 Normalizace radiální části vlnové funkce

Koeficient b_0 vypočítáme pro každou dvojici n, l z následující normalizační okrajové podmínky. Druhou mocninu amplitudy vlnové funkce $\psi\psi^*$ obvykle interpretujeme jako hustotu pravděpodobnosti nalezení elektronu ρ . O atomu vodíku víme, že obsahuje jeden elektron, takže pravděpodobnost nalezení tohoto elektronu někde v prostoru musí být rovna jedné. To pomocí integrálu zapíšeme

$$1 = \int_0^\infty dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \rho r^2 \sin \vartheta d\vartheta = \int_0^\infty dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \psi\psi^* r^2 \sin \vartheta d\vartheta = \int_0^\infty R_{n,l}^2 r^2 dr \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi |Y_{l,\mu}|^2 \sin \vartheta d\vartheta}_1, \quad (13.89)$$

kde indexy u R označují hodnoty n a l a modrý integrál se podle podmínky 9.91 rovná jedné. Zbývá nám tedy spočítat

$$1 = \int_0^\infty R_{n,l}^2 r^2 dr = r_B^3 \int_0^\infty f_{n,l}^2 ds = r_B^3 \int_0^\infty e^{-\frac{2}{n}s} \Lambda_{n,l}^2 ds = r_B^3 \int_0^\infty e^{-\frac{2}{n}s} \left(\sum_{j=0}^{n-l-1} b_{j,n,l} s^{j+l+1} \right)^2 ds. \quad (13.90)$$

Druhé mocniny sum v integrálu představují řady mocninných funkcí od s^2 do $s^{2(j+l+1)}$. Takové integrály jsme již počítali v části 12.8. Roznásobením $\Lambda_{n,l}^2$, dosazením do rovnice 13.90 a využitím rovnice 12.77 můžeme vypočítat potřebné integrály a z nich hodnoty normalizovaných b_0 . Pro $n \leq 3$

$$\int_0^\infty f_{1,0}^2 ds = b_{0,1,0}^2 \int_0^\infty e^{-2s} s^2 ds = b_{0,1,0}^2 \frac{2!}{2^3} = \frac{1}{4} b_{0,1,0}^2 \quad \Rightarrow \quad b_{0,1,0} = \frac{2}{\sqrt{r_B^3}} = 2r_B^{-\frac{3}{2}}, \quad (13.91)$$

$$\int_0^\infty f_{2,0}^2 ds = b_{0,2,0}^2 \int_0^\infty e^{-s} \left(s^2 - s^3 + \frac{1}{4} s^4 \right) ds = b_{0,2,0}^2 \left(2! - 3! + \frac{4!}{4} \right) = 2 b_{0,2,0}^2$$

$$\Rightarrow \quad b_{0,2,0} = \frac{1}{\sqrt{2r_B^3}} = 2(2r_B)^{-\frac{3}{2}}, \quad (13.92)$$

$$\int_0^\infty f_{2,1}^2 ds = b_{0,2,1}^2 \int_0^\infty e^{-s} s^4 ds = b_{0,2,1}^2 4! = 24 b_{0,2,1}^2 \quad \Rightarrow \quad b_{0,2,1} = \frac{1}{\sqrt{24r_B^3}} = \frac{1}{\sqrt{3}} (2r_B)^{-\frac{3}{2}}, \quad (13.93)$$

$$\int_0^\infty f_{3,0}^2 ds = b_{0,3,0}^2 \int_0^\infty e^{-\frac{2}{3}s} \left(s^2 - \frac{2^2}{3} s^3 + \frac{2^4}{3^3} s^4 - \frac{2^3}{3^4} s^5 + \frac{2^2}{3^6} s^6 \right) ds =$$

$$b_{0,3,0}^2 \left(\frac{3^3 \cdot 2!}{2^3} + \frac{2^3 \cdot 3^4 \cdot 3!}{3 \cdot 2^4} + \frac{2^4 \cdot 3^5 \cdot 4!}{3^3 \cdot 2^5} + \frac{2^3 \cdot 3^6 \cdot 5!}{3^4 \cdot 2^6} + \frac{2^2 \cdot 3^7 \cdot 6!}{3^6 \cdot 2^7} \right) = \frac{27}{4} b_{0,3,0}^2 (1 - 6 + 16 - 20 + 10)$$

$$= \frac{27}{4} b_{0,3,0}^2 \quad \Rightarrow \quad b_{0,3,0} = \frac{2}{\sqrt{27r_B^3}} = 2(3r_B)^{-\frac{3}{2}}, \quad (13.94)$$

$$\int_0^\infty f_{3,1}^2 ds = b_{0,3,1}^2 \int_0^\infty e^{-\frac{2}{3}s} \left(s^4 - \frac{1}{3}s^5 + \frac{1}{2^2 \cdot 3^2} s^6 \right) ds = b_{0,3,1}^2 \left(\frac{3^5 \cdot 4!}{2^5} + \frac{2^3 \cdot 3^6 \cdot 5!}{3 \cdot 2^6} + \frac{3^7 \cdot 6!}{2^2 \cdot 3^2 \cdot 2^7} \right)$$

$$= \frac{3^6}{2^5} b_{0,3,1}^2 (8 - 20 + 15) = \frac{3^7}{2^5} b_{0,3,1}^2 \quad \Rightarrow \quad b_{0,3,1} = \frac{4\sqrt{2}}{27\sqrt{3r_B^3}} = \frac{8}{9\sqrt{2}} (3r_B)^{-\frac{3}{2}} \quad (13.95)$$

$$\int_0^\infty f_{3,2}^2 ds = b_{0,3,2}^2 \int_0^\infty e^{-\frac{2}{3}s} s^6 ds = b_{0,3,2}^2 \frac{3^7 \cdot 6!}{2^7} = 5 \frac{3^9}{2^3} b_{0,3,2}^2 \quad \Rightarrow \quad b_{0,3,2} = \frac{4}{81\sqrt{30r_B^3}} = \frac{4}{27\sqrt{10}} (3r_B)^{-\frac{3}{2}}. \quad (13.96)$$

Výpočtem koeficientů b_0 jsme uzavřeli výpočet vlnových funkcí atomu vodíku. Zbývá už jen dosadit všechny hodnoty do původní rovnice. Pokud nás bude zajímat *stacionární Schrödingerova rovnice* (rovnice 13.65), řešením budou vlnové funkce $\psi_{n,l,\mu}$, kterým chemici říkají *atomové orbitaly*. Celočíslné koeficienty, které rozlišují jednotlivá řešení, se nazývají *kvantová čísla*. *Hlavní kvantové číslo* n udává dovolené hodnoty energie, protože $-\mathcal{E}/\mathcal{E}_I = \varepsilon^2 = 1/n^2$. *Vedlejší kvantové číslo* l udává velikost momentu hybnosti elektronu. *Magnetické kvantové číslo* μ určuje průmět momentu hybnosti elektronu do směru, který jsme si zvolili jako osu z . V chemii je ovšem zvykem místo písmenka μ používat označení m_l , takže se atomové orbitaly označují ψ_{n,l,m_l} . Ještě častěji se místo čísla $l = 0, 1, 2, 3$ používají písmenka s, p, d, f , místo čísla $m_l = 0, \pm 1, \pm 2$ symboly odkazující na orientaci v prostoru a písmeno ψ se nepíše vůbec. Pro úplnost je také třeba dodat, že náš popis nezachycuje fakt, že elektron má vlastní moment hybnosti, neboli *spin*. Zahrnutí spinu rozšíří všechny stacionární vlnové funkce atomu vodíku na dvě varianty, jednu pro *spinové kvantové číslo* $+1/2$, druhou pro *spinové kvantové číslo* $-1/2$. Prvních několik řešení (orbitalů), odhalených naší analýzou, je

n	l	m_l	$R_{n,l}$	Y_{l,m_l}
1	0	0	$2r_B^{-\frac{3}{2}} e^{-s}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2	0	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}} r_B^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{s}{2}} (2 - s)$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2	1	0	$\frac{1}{2\sqrt{6}} r_B^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{s}{2}} s$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$
2	1	± 1	$\frac{1}{2\sqrt{6}} r_B^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{s}{2}} s$	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \vartheta$
3	0	0	$\frac{2}{81\sqrt{3}} r_B^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{s}{3}} (27 - 18s + 2s^2)$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
3	1	0	$\frac{4}{81\sqrt{6}} r_B^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{s}{3}} (6s - s^2)$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$
3	1	± 1	$\frac{4}{81\sqrt{6}} r_B^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{s}{3}} (6s - s^2)$	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \vartheta$
3	2	0	$\frac{4}{81\sqrt{30}} r_B^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{s}{3}} s^2$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
3	2	± 1	$\frac{4}{81\sqrt{30}} r_B^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{s}{3}} s^2$	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{\pm i\varphi} \sin \vartheta \cos \vartheta$
3	2	± 2	$\frac{4}{81\sqrt{30}} r_B^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{s}{3}} s^2$	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{\pm 2i\varphi} \sin^2 \vartheta$

Literatura

- [1] Atkins, P., de Paula, J. Fyzikální chemie. Vysoká škola chemickotechnologická v Praze, 2013.
- [2] Celý, J. Základy kvantové mechaniky pro chemiky I. Principy. UJEP Brno 1986.
- [3] Celý, J. Základy kvantové mechaniky pro chemiky II. Aplikace. UJEP Brno 1986.
- [4] Houston, P. L. Chemical Kinetics and Reaction Dynamics, Dover Publications, 2006.
- [5] Feynman, R., Leighton, R. B., Sands, M. The Feynman Lectures on Physics. Addison–Wessley, 1964, 2005.
- [6] Feynman, R., Leighton, R. B., Sands, M. Feynmanovy přednášky z fyziky. Fragment, 2024.
- [7] Kolda, S., Krajňáková, D., Kimla, A. Matematika pro chemiky I. SNTL Praha, 1989.
- [8] Moore, W. J. Fyzikální chemie. SNTL Praha, 1979.
- [9] Rektorys, K. a spol. Přehled užité matematiky. Prometheus Praha, 2000.
- [10] Schrödinger, E. Statistical Thermodynamics. Dover Publications, 1989.