

Statistická fyzika a termodynamika

Michal Lenc ó podzim 2012

Obsah

| | |
|---|----|
| Statistická fyzika a termodynamika | 1 |
| 1. Úvodní kapitola..... | 6 |
| 1.1 Statistická suma..... | 6 |
| 1.2 Termodynamické veli iny | 8 |
| 1.3 Hellman v ó Feynman v teorém..... | 9 |
| 1.4 Entropie..... | 10 |
| 2. N co málo kvantové mechaniky | 11 |
| 2.1 Základní pojmy | 11 |
| 2.2 Maticový zápis | 13 |
| 2.3 Vlastní vektory a vlastní hodnoty..... | 15 |
| 2.4 Nep íjemnost s rovinnou vlnou a Diracovou delta funkcí..... | 16 |
| 3. Lineární harmonický oscilátor | 17 |
| 3.1 Kvantování..... | 17 |
| 3.2 Statistika | 20 |
| 4. Zá ení erného t lesa..... | 21 |
| 4.1 Vlastní kmity pole (módy)..... | 21 |
| 4.2 Planck v vyza ovací zákon | 22 |
| 5. Termodynamické zákony | 24 |
| 5.1 Nultá v ta..... | 25 |
| 5.2 První v ta..... | 25 |
| 5.3 Druhá v ta..... | 25 |
| 5.4 T etí v ta..... | 26 |
| 6. Gibbsovo rozd lení | 27 |
| 6.1 Entropie..... | 27 |
| 6.2 Souvislost klasického a kvantového popisu..... | 28 |
| 6.3 Gibbsovo rozd lení..... | 29 |
| 6.4 Maxwellovo rozd lení..... | 30 |
| 6.5 Rozd lení pro lineární harmonický oscilátor..... | 31 |
| 7. Termodynamický potenciál | 33 |

| | | |
|--------|---|----|
| 7.1 | Gibbsovo rozd lení s prom nným po tem ástic..... | 33 |
| 7.2 | Neinteragující kvantový plyn..... | 34 |
| 7.3 | Vztahy mezi termodynamickými veli inami..... | 35 |
| 7.4 | Klasická limita | 36 |
| 7.5 | Fermiho a Boseho plyny elementárních ástic | 37 |
| 7.6 | Poissonova adiabata, stavová rovnice | 40 |
| 8. | Ufite né integrály | 42 |
| 8.1 | Gama funkce | 42 |
| 8.2 | Fermi ó Diracovo a Bose ó Einsteinovo rozd lení pro degenerovaný plyn | 43 |
| 8.3 | P echod Fermi ó Diracova a Bose ó Einsteinova rozd lení na Boltzmannovo | 44 |
| 8.4 | Eulerova ó Maclaurinova suma ní formule..... | 45 |
| 9. | Ideální (nerelativistický) Boseho ó Einstein v plyn | 46 |
| 9.1 | Termodynamický potenciál, hustota a vnit ní energie | 46 |
| 9.2 | Boseho ó Einsteinova kondensace | 48 |
| 9.3 | Fázový p echod pára ó kondensát | 52 |
| 10. | Elektronový plyn..... | 53 |
| 10.1 | Úpln degenerovaný elektronový plyn..... | 53 |
| 10.2 | Stavová rovnice nerelativistického plynu | 54 |
| 10.2.1 | Nížká hustota, vysoká teplota..... | 55 |
| 10.2.2 | Vysoká hustota, nízká teplota..... | 55 |
| 10.3 | Richardson v zákon | 57 |
| 10.4 | Magnetické vlastnosti elektronového plynu | 58 |
| 10.4.1 | Elektron v homogenním magnetickém poli | 58 |
| 10.4.2 | Termodynamický potenciál..... | 59 |
| 10.4.3 | Pauliho paramagnetismus | 60 |
| 11. | Relativistický pln degenerovaný elektronový plyn | 61 |
| 12. | Operátor matice hustoty | 62 |
| 12.1 | Popis soustavy v interakci s okolím | 62 |
| 12.2 | Dal-í vlastnosti matice hustoty..... | 64 |
| 12.3 | Matice hustoty v sou adnicové a impulsové representaci | 64 |
| 12.4 | Matice hustoty ve statistické fyzice..... | 65 |
| 12.5 | Lineární harmonický oscilátor | 67 |
| 12.6 | Wignerova rozd lovací funkce..... | 70 |
| 12.7 | Polariza ní matice | 71 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 13. | Viriálový teorém | 72 |
| 13.1 | Eulerova v ta o homogenních funkcích | 72 |
| 13.2 | Viriálová v ta | 72 |
| 14. | Poruchová teorie | 73 |
| 14.1 | Poruchová teorie pro matici hustoty | 73 |
| 14.2 | Feynman v operátorový po et | 74 |
| 14.2.1 | Základní pojmy | 74 |
| 14.2.2 | T i p íklady pro $g(a,b)=a.b$ | 76 |
| 14.2.3 | V ta o uspo ádání operátor | 76 |
| 14.2.4 | Rozpletení exponenciální funkce sou tu dvou operátor | 78 |
| 14.3 | Nerovnost pro volnou energii (1) | 79 |
| 14.4 | Nerovnost pro volnou energii (2) | 81 |
| 15. | P íklady pouflití poruchové teorie | 84 |
| 15.1 | Klasická aproximace | 84 |
| 15.2 | Anharmonický oscilátor | 85 |
| 15.3 | Pohyb v ohrani ené oblasti (jednorozm rný problém) | 86 |
| 15.4 | Viriálový teorém po druhé | 87 |
| 15.5 | Invariance volné energie | 88 |
| 16. | Nerovnováfný ideální plyn | 88 |
| 16.1 | Základní pojmy | 88 |
| 16.2 | Klasický plyn | 89 |
| 16.3 | Fermiho plyn | 90 |
| 16.4 | Boseho plyn | 91 |
| 17. | Fluktuace | 93 |
| 17.1 | Gaussovo rozd lení | 93 |
| 17.2 | Gaussovo rozd lení pro n kolik prom nných | 94 |
| 17.3 | Fluktuace termodynamických veli in | 96 |
| 17.4 | Fluktuace po tu ástic | 100 |
| 17.5 | Poisson v vzorec | 103 |
| 18. | Soustava s kone ným po tem energiových hladin | 104 |
| 18.1 | Stavová suma a odvozené veli iny pro dv hladiny | 104 |
| 18.2 | Obecný p ípad kone ného po tu hladin | 105 |
| 18.3 | Záporné absolutní teploty | 107 |
| 19. | Kinetická teorie plyn | 108 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 19.1 | Liouvillova vta..... | 108 |
| 19.2 | Boltzmannova kinetická rovnice..... | 110 |
| 19.2.1 | Jedno ásticový problém..... | 110 |
| 19.2.2 | Boltzmann v sráfkový len..... | 111 |
| 19.2.3 | Princip detailní rovnováhy..... | 113 |
| 19.2.4 | Rovnováfná rozdlovací funkce..... | 114 |
| 19.3 | Hó teorém..... | 115 |
| 19.4 | Pechod k makroskopickým rovnicím..... | 117 |
| 19.4.1 | Základní rovnice..... | 117 |
| 19.4.2 | Aproximace lokální termodynamické rovnováhy..... | 119 |
| 19.4.3 | Píklady e-ení rovnic nulté aproximace..... | 121 |
| 19.5 | Sráfkový len pro kvantovou statistiku..... | 123 |
| 20. | Elementární popis transportních jev..... | 124 |
| 20.1 | Základní pojmy..... | 124 |
| 20.1.1 | Úinný pr ez..... | 124 |
| 20.1.2 | St ední hodnoty v Maxwellov rozd lení..... | 125 |
| 20.2 | Transportní jevy..... | 127 |
| 20.2.1 | Penos hybnosti ó viskozita..... | 128 |
| 20.2.2 | Penos energie ó tepelná vodivost..... | 129 |
| 20.2.3 | Penos ástic ó difuze..... | 130 |
| 20.2.4 | Porovnání s experimentálními hodnotami..... | 130 |
| 21. | Kinetická rovnice pro mírn nehomogenní plyn..... | 130 |
| 21.1 | Základní pojmy..... | 130 |
| 21.2 | Charakter p iblifného e-ení..... | 131 |
| 21.3 | Nahrazení ásových derivací..... | 133 |
| 21.4 | Kinetické koeficienty..... | 134 |
| 21.4.1 | Tepelná vodivost..... | 134 |
| 21.4.2 | Viskozita..... | 135 |
| 22. | Symetrie kinetických koeficient..... | 138 |
| 22.1 | Teorie fluktuací..... | 138 |
| 22.2 | ásová korelace fluktuací..... | 139 |
| 22.3 | Onsager v princip..... | 140 |
| 22.4 | Symetrie kinetických koeficient..... | 141 |
| 23. | Vodivost elektronového plynu..... | 145 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 23.1 | Onsager v princip | 145 |
| 23.2 | Boltzmannova rovnice | 147 |
| 23.2.1 | Aproximace srážkového lenu a p iblifné e-ení..... | 147 |
| 23.2.2 | Boltzmannova statistika | 148 |
| 23.2.3 | Fermiho ó Diracova statistika | 149 |
| 24. | Bílý trpaslík | 153 |
| 24.1 | Elementární odhad Chandrasekharovy meze | 153 |
| 24.2 | Stavová rovnice | 154 |
| 24.3 | Newtonova gravitace | 156 |
| 24.4 | Stické sféricky symetrické e-ení Einsteinových rovnic | 158 |
| 25. | Literatura | 163 |

Z asových d vod nebylo možné v novat pozornost n kterým d lefitým oblastem. Zmíním jen p íklad fázových p echod nebo chemických reakcí. Hlavní d raz jsem se snažil klást na vzájemné propojení termodynamického popisu s popisem statistické fyziky. Bylo t eba také brát ohled na minimální znalosti poslucha z kvantové mechaniky.

1. Úvodní kapitola

1.1 Statistická suma

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

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

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

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

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

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (1.3)$$

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

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

Statistická suma se objevuje ve výrazu pro pravděpodobnost zprůvoznění požadavku normování. Jak ale vzniká Boltzmannův výraz? Uvažujme o soustavě S v rovnováze s velkým tepelným rezervoárem H o dané teplotě (uvažovky proto, že je-t pojem teplota nemáme definován). Rovnováhou máme na mysli, že soustava a rezervoár jsou vázány slabě, ale po velmi dlouhou dobu, že všechny rychlé procesy interakce ufl proběhly a případně špomaleě je-t nenastaly. Energie tepelného rezervoáru H_m jsou mnohem větší než energie soustavy E_n pro všechna m, n a vzhledem k švelikosti rezervoáru jsou energie H_m rozlofeny téměř spojitě. Součet energie soustavy a energie rezervoáru nebude přesně znám (rezervoár není izolován od okolí), ale neurčitost Δ bude relativně velmi malá.

Uvažujme dva různé stavy soustavy, které mají stejnou energii $E_r = E_s$. Libovolně malý vliv může převést soustavu ze stavu r do stavu s , ale také naopak ze stavu s do stavu r . Předpokládáme velmi dlouhou dobu interakce soustavy a rezervoáru, takže všechny tyto přechody uskutečnil. Musí potom být pravděpodobnost nalezení soustavy v různých stavech

se stejnou energií stejná. Označme $\rho(H_n)$ hustotu po tu stav (po et stav na jednotkový interval energie) tepelného rezervoáru H v okolí energie $H_n \pm \Delta$.

A celková energie soustavy a rezervoáru je $E \pm \Delta$. Pravd podobnost $w(E_n)$, že soustava S se nalézá ve stavu s energií E_n je úm rná po tu zp sob , jak m že soustava tuto energií nabyt, tedy k $\rho(E - E_n) \cdot 2\Delta$, tj. po tu stav rezervoáru, které vedou k uvařované celkové energii. Máme tak

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

Protože $E_n \ll T$, m žeme v Taylorov rozvoji ponechat jen první dva leny

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

a máme

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

P edpokládáme, že $\beta(E) = \beta = \text{konst.}$ Tepelný rezervoár, který ur uje pravd podobnosti má tém spojité spektrum a řádnou charakteristickou energii ó nesmí tedy výsledky záviset na aditivní konstant

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

Standardní zavedení termodynamické teploty T dostáváme ze vztahu

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

Uvařujme te dv soustavy S_A a S_B v tepelné rovnováze, s energiemi A_i a B_j . Ukážeeme, že soustavy mají stejnou teplotu. Pro spojenou soustavu je pravd podobnost stavu s energií $A_i + B_j$

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

Po ítejme te pravd podobnost toho, že soustava S_A má energii A_i a pravd podobnost toho, že soustava S_B má energii B_j

$$w_{A+B}(A_i) = \frac{\exp[-\beta A_i]}{\sum_m \exp[-\beta A_m]} = \frac{\exp[-\beta A_i]}{\sum_m \exp[-\beta A_m]} \left\{ \sum_j \frac{\exp[-\beta B_j]}{\sum_n \exp[-\beta B_n]} \right\} = w_A(A_i) \quad , \quad (1.11)$$

$$w_{A+B}(B_j) = \left\{ \sum_i \frac{\exp[-\beta A_i]}{\sum_m \exp[-\beta A_m]} \right\} \frac{\exp[-\beta B_j]}{\sum_n \exp[-\beta B_n]} = \frac{\exp[-\beta B_j]}{\sum_n \exp[-\beta B_n]} = w_B(B_j) \quad .$$

1.2 Termodynamické veli iny

Výraz pro volnou energii F dostáváme ze zápisu Gibbsova rozd lení

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

takže z normovací podmínky

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

plyne po zlogaritmování

$$F = -k_B T \ln Z \quad . \quad (1.14)$$

Entropie je definována jako

$$S = -k_B \sum_n w_n \ln w_n \quad . \quad (1.15)$$

Dosadíme-li do tohoto výrazu za w_n , dostáváme

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

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

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \Big|_V \quad . \quad (1.17)$$

Vnit ní energie je

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

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

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

Srovnání (1.17) a (1.19) dává

$$F = U - T S \quad . \quad (1.20)$$

Pro specifické teplo p i konstantním objemu máme

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

Výraz pro tlak je

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

Tento výraz získáme derivováním (1.14)

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

1.3 Hellman v ó Feynman v teorém

Tlak m ěme definovat pomocí kvantov ó mechanického operátoru jako

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

Tato definice bude v souhlasu s p edchozí, pokud platí

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

Dokáľeme obecn j-í tvrzení. Hamiltonián nech závisí na n jakém parametru . Ze Schrödingerovy rovnice máme soubor vlastních vektor a vlastních hodnot

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

Vektory jsou normované, takľe

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

Derivováním t chto vztah dostáváme

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

Tím jsme dokázali Hellman v ó Feynman v teorém

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

Ve statistické fyzice nám tento teorém umohl uje po ítat zoben nou sílu sdruřenou s parametrem

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

1.4 Entropie

Vztah pro entropii (1.17)

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \Big|_V \quad (1.31)$$

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

$$\frac{dw_m}{dt} = \sum_n |V_{nm}|^2 w_n - \sum_n |V_{mn}|^2 w_m . \quad (1.32)$$

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

$$\sum_m \frac{dw_m}{dt} = 0 . \quad (1.33)$$

Počítáme tedy změnu entropie

$$\frac{dS}{dt} = -k_B \sum_m \ln w_m \frac{dw_m}{dt} - k_B \sum_m \frac{dw_m}{dt} = -k_B \sum_m \ln w_m \frac{dw_m}{dt} . \quad (1.34)$$

Dosažením z (1.32) dostáváme

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

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

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

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

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

Pro volnou energii máme

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

Pro entropii pak

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

2. N co málo kvantové mechaniky

2.1 Základní pojmy

V kvantové mechanice po ítáme s Hamiltonovým operátorem, kde v klasickém výrazu pro Hamiltonovou funkci jsou souadnice x a s ní sdružená hybnost p ó uvaflujeme jednorozm rný problém ó nahrazeny lineárními operátory \hat{x} a \hat{p} , které spl ují komuta ní relace

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

\hbar je Planckova konstanta a $\hat{1}$ jednotkový operátor. V sou adnicové representaci je Hilbert v prostor stav soustavy (stavových vektor) tvo en kvadraticky integrovatelnými komplexními funkcemi sou adnice na intervalu $(-\infty, \infty)$. Skalární sou in je definován jako

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

Snadno se p esv d íme, že operátory

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

spl ují komuta ní relace (2.1). Pro kvantovou mechaniku jsou d leflité vlastnosti lineárních operátor , zejména vlastnosti dvojice operátor ó hermiteovskey sdružený operátor. Hermiteovskey sdružená matice je komplexn sdružená transponovaná matice. Pro operátory definujeme hermiteovské sdružení jako

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

v Diracov zna ení pak

$$\langle \chi | \hat{O}^+ | \psi \rangle \equiv \langle \psi | \hat{O} | \chi \rangle^* \quad . \quad (2.5)$$

Je-li operátor roven svému hermiteovsky sdruženému, mluvíme o hermiteovském operátoru, Je-li inverzní operátor (definovaný tak, že po vynásobení inverzního a p vodního operátoru dostáváme jednotkový operátor) roven svému hermiteovsky sdruženému, mluvíme o unitárním operátoru. S použitím sou adnicové representace ukááme, že operátory sou adnice a k ní sdružené hybnosti jsou hermiteovské. Máme

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

a

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

Je vhodné si pamatovat, že p i hermiteovském sdružení dojde k zám n

$$c \rightarrow c^* \quad , \quad |\psi\rangle \rightarrow \langle\psi| \quad , \quad \langle\psi| \rightarrow |\psi\rangle \quad , \quad \hat{O} \rightarrow \hat{O}^+ \quad (2.8)$$

a zám n po adí v-ech prvku . Zatímco výraz $\langle \chi | \psi \rangle$ znamená v Diracov notaci skalární sou in vektor $|\psi\rangle$ a $|\chi\rangle$, výraz $|\psi\rangle\langle\chi|$ je operátor, který p evede libovolný vektor $|\phi\rangle$ na vektor $|\psi\rangle$, ale s velikostí a fází zm n nou skalárním sou inem $\langle \chi | \phi \rangle$

$$(|\psi\rangle\langle\chi|)|\phi\rangle = |\psi\rangle(\langle\chi|\phi\rangle) = \langle\chi|\phi\rangle|\psi\rangle \quad . \quad (2.9)$$

Jako v každém vektorovém prostoru, tak i v na-em Hilbertov prostoru m fme zvolit bázi ó soustavu lineárn nezávislých vektor , kdy potom každý vektor prostoru lze vyjád it jako lineární kombinaci vektor báze. Je výhodné zvolit ortonormální bázi. Dimenze Hilbertova prostoru tvo eného kvadraticky integrovatelnými komplexními funkcemi sou adnice na intervalu $(-\infty, \infty)$ je spo etn nekone ná a nejznám j-í ortonormální bázi tvo í funkce

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

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

$$\langle h_i | h_j \rangle \equiv \frac{1}{\pi^{1/2} 2^n n!} \int_{-\infty}^{\infty} H_i(x) H_j(x) \exp[-x^2] dx = \delta_{ij} \quad . \quad (2.11)$$

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

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

neboli

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

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

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

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

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

2.2 Maticový zápis

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

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

kde

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

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

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

Hermiteovsky sdrufené objekty budou pak

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

Výraz $\langle\alpha|\beta\rangle$ vytvá í skalární sou in

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

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

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

Vektory báze jsou

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \cdots \quad |n-1\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |n\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (2.22)$$

takže jednotkovému operátoru odpovídá jednotková matice

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

2.3 Vlastní vektory a vlastní hodnoty

Pro sobě sobě operátoru na n které vektory vede jen k vynásobení vektoru (komplexním) číslem

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

Takovému vektoru $|\alpha\rangle$ říkáme vlastní vektor operátoru \hat{A} a číslu a vlastní hodnota pro číslo-ná vlastnímu vektoru $|\alpha\rangle$. Zvolme n jakou bázi prostoru, v níž je vektor $|\alpha\rangle$ vyjádřen jako

$$|\alpha\rangle = \sum_i c_i |i\rangle . \quad (2.25)$$

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

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

Pro netriviální řešení musí být determinant soustavy roven nule a to dává rovnici pro vlastní hodnoty a pro irozen jen v principu, pokud je prostor nekone n rozm rný. V t-inou se postupuje tak, že základní rovnice (2.24) se napíše pro určitou konkrétní realizaci vektor Hilbertova prostoru a vlastní hodnoty vyplynou z omezení na řešení této rovnice. Například pro vlnové funkce jedné proměnné představuje (2.24) obyčejnou diferenciální rovnici a vlastní hodnoty plynou z požadavku na to, aby řešením byla kvadraticky integrovatelná funkce (dostatečně rychlý pokles v nekone nu, slabé singularity). Dlefité je, že mžeme považovat za jednu z bází Hilbertova prostoru soustavu vlastních vektor vhodného hermiteovského operátoru. Následující je následující: Pro hermiteovský operátor ($\hat{A} = \hat{A}^\dagger$) máme

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

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

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

$$\hat{I} = \sum_n |\alpha_n\rangle \langle \alpha_n| \quad (2.28)$$

a samotný operátor jako

$$\hat{A} = \sum_n |\alpha_n\rangle a_n \langle \alpha_n| \quad (2.29)$$

asto lze definovat i funkci operátoru zobecněním předchozího vztahu

$$f(\hat{A}) = \sum_n |\alpha_n\rangle f(a_n) \langle \alpha_n| \quad (2.30)$$

2.4 Nepřijemnost s rovinnou vlnou a Diracovou delta funkcí

Rovnice pro vlastní funkce a vlastní hodnoty operátoru hybnosti

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d\psi_p(x)}{dx} = p\psi_p(x) \quad (2.31)$$

má řešení

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

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

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

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

Rovnice pro vlastní funkce a vlastní hodnoty operátoru jsou

$$x\psi_\xi(x) = \xi\psi_\xi(x) \quad (2.34)$$

má řešení

$$\psi_\xi(x) = \delta(x-\xi) \quad (2.35)$$

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

$$\langle \xi' | \xi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{\xi'}^*(x) \psi_{\xi}(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - \xi') \delta(x - \xi) dx = \delta(\xi - \xi') \quad . \quad (2.36)$$

Jednotkový operátor zapíšeme v analogii s (2.14) jako

$$\hat{I} = \int_{-\infty}^{\infty} |x\rangle \langle x| dx \quad (2.37)$$

nebo

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

V analogii nalezení slovek vektoru v bázi (2.12) píšeme (souadnice jako spojitý index)

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

nebo (hybnost jako spojitý index)

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

Vztah (2.32) pak můžeme zapsat jako

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

Znovu zdrazíme, že ani rovinná vlna, ani Diracova delta funkce nepatří p i korektním p ístupu do uvařovaného Hilbertova prostoru. Také není možné, aby nekone n rozm rný Hilbert v prostor m l zároveň spo etnou (v našem p ípad $\{|h_n\rangle\}$) i nespo etnou (v našem p ípad $\{|x\rangle\}$ nebo $\{|p\rangle\}$). P esto však p í e ení standardních problém kvantové mechaniky nevede nekorektní postup k chybným výsledk m. Je to pravd podobn dáno p íznivými vlastnostmi vzájemného vztahu prostoru ket vektor a prostoru bra funkcional ó matematicky korektní formulace je vytvo ena po zavedení tzv. Gelfandova tripletu (také nazývaného rigged Hilbert space).

3. Lineární harmonický oscilátor

3.1 Kvantování

Hamiltonián lineárního harmonického oscilátoru je

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

Hamiltonovy rovnice jsou

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

Zavedeme bezrozměrnou proměnnou

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

Pro tuto proměnnou dostáváme snadno diferenciální rovnici

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

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

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

Po dosazení do (3.1) dostáváme

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

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

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

a

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

Operátory \hat{a} a \hat{a}^\dagger jsou hermiteovsky sdružené, operátory fyzikálních veličin \hat{x} , \hat{p} a \hat{H} jsou hermiteovské. Z komutačních relací pro operátory \hat{x} a \hat{p}

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \hat{1} \quad (3.9)$$

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

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{1} \quad . \quad (3.10)$$

Dosažením za $\hat{a}\hat{a}^\dagger$ ze (3.10) do (3.8) dostáváme pro Hamilton v operátor lineárního harmonického oscilátoru výraz

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

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

$$\hat{N}|n\rangle = n|n\rangle \quad \stackrel{|n\rangle}{\Rightarrow} \quad n = \langle n | \hat{N} | n \rangle = (\langle n | \hat{a}^\dagger) (a | n \rangle) = | \langle a | n \rangle |^2 \geq 0 \quad . \quad (3.12)$$

Dále z komutačních relací

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

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

$$\hat{a}^\dagger |n\rangle = \lambda_n |n+1\rangle \quad , \quad \hat{a} |n\rangle = \mu_n |n-1\rangle \quad . \quad (3.14)$$

Konstanty λ_n a μ_n získáme z

$$\begin{aligned} |\lambda_n|^2 &= | \langle \hat{a}^\dagger | n \rangle |^2 = (\langle n | \hat{a}) (\hat{a}^\dagger | n \rangle) = \langle n | \hat{a} \hat{a}^\dagger | n \rangle = \langle n | \hat{N} + \hat{1} | n \rangle = n+1 \quad , \\ |\mu_n|^2 &= | \langle \hat{a} | n \rangle |^2 = (\langle n | \hat{a}^\dagger) (\hat{a} | n \rangle) = \langle n | \hat{a}^\dagger \hat{a} | n \rangle = \langle n | \hat{N} | n \rangle = n \quad . \end{aligned} \quad (3.15)$$

Konstanty zvolíme jako reálná čísla a dostáváme tak konečné vyjádření působení kreací (\hat{a}^\dagger) a anihilací (\hat{a}) operátoru na vlastní vektory operátoru \hat{N}

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

Přirozen

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

Pro Hamilton v operátor lineárního harmonického oscilátoru máme pak

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

Vektor popisující základní stav s $n=0$ splňuje

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

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

$$\frac{dh_0(x)}{dx} + \frac{m\omega x}{\hbar} h_0(x) = 0 \quad , \quad (3.20)$$

její normované řešení je

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

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

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

3.2 Statistika

Pro energetické hladiny jsme odvodili vztah (3.18)

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

Statistická suma je tedy

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

Pro volnou energii máme

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

a pro vnitřní energii

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

Zavedeme-li obsazovací číslo

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

dostáváme pro vnitřní energii obvyklý zápis

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

Pro vysoké i nízké teploty dostáváme očekávané limitní případy

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

4. Záření černého tělesa

4.1 Vlastní kmity pole (módy)

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

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

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

přičemž

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

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

$$\frac{d^2 \vec{A}_{\vec{k}}}{dt^2} + \omega^2 \vec{A}_{\vec{k}} = 0. \quad (4.3)$$

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

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

celkově pak

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

Pro pole dostaneme s potenciálem (4.1)

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

Celková energie pole je

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

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

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

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

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

Porovnáním (4.9) a (4.1) dostáváme

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

Dosazení (4.10) do (4.8) umožní ujetě napsat energii pole jako

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

Obdobně dostaneme pro impuls

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

Nakonec zavedeme kanonické proměnné

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

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

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

4.2 Planck v kvantové fyzice

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

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

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

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

Po substituci

$$x = \frac{\hbar c}{k_B T} k \quad (4.17)$$

dostáváme

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

Po integraci per partes

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

Pozd ji uvidíme, že hodnota integrálu je

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

takže konečné vyjádření volné energie záření černého tělesa je

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

kde σ je Stefanova a Boltzmannova konstanta

$$\sigma = \frac{\pi^2}{60} \frac{k_B^4}{\hbar^3 c^2} \left(\frac{k_B}{\hbar c} \right)^4 = 5,670400(40) \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4} \quad . \quad (4.22)$$

Entropie je

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

a vnitřní energie

$$U = F + TS = \frac{4}{c} \sigma T^4 V \quad . \quad (4.24)$$

Specifické teplo je

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

Konečně pro tlak dostáváme

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

takže

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

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

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

Podle (3.26) je střední energie oscilátoru s frekvencí ν

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

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

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

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

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

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

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

5. Termodynamické zákony

V termodynamice je vhodné uvažovat o soustavách izolovaných (fládná výmna s okolím), uzavřených (uzavřenou stěnou může docházet k výměně tepla s okolím) a otevřených (uzavřenou stěnou může docházet jak k výměně tepla, tak hmotných částic

s okolím). Termodynamické zákony se týkají soustav uzavřených, nikdy v rozdílení i soustav otevřených.

5.1 Nultá vta

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

5.2 První vta

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

$$\oint (Q - W) = 0 \quad (5.1)$$

Odsud pak plyne existence stavové funkce U vnitřní energie

$$dU = Q - W \quad (5.2)$$

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

$$W = \int f_\alpha d\alpha \quad (5.3)$$

Někdy pak předkládá tento zápis

$$W = P dV - \sigma dA - \vec{E} \cdot d\vec{P} - \vec{H} \cdot d\vec{M} - \phi de - \mu dN \quad (5.4)$$

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

5.3 Druhá vta

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

- (1) Není možné sestavit stroj, který by při cyklickém provozu neměl jiný účinek než vykonávání práce na úkor odvodu tepla z rezervoáru (Kelvin).
- (2) Není možné sestavit stroj, který by při cyklickém provozu neměl jiný účinek než převod tepla od chladnějšího k teplejšímu tělesu (Clausius).
- (3) Změna entropie soustavy a jejího okolí (nebo změna entropie izolované soustavy) je vždy nezáporná a nulové hodnoty dosahuje jen pro vratné děje.

Nebudeme zde opakovat termodynamické úvahy o Carnotově cyklu, zmíníme jen několik důsledků

$$\oint_{\text{rev}} \frac{Q}{T} = 0 \quad , \quad (5.5)$$

odkud plyne pro vratné d je

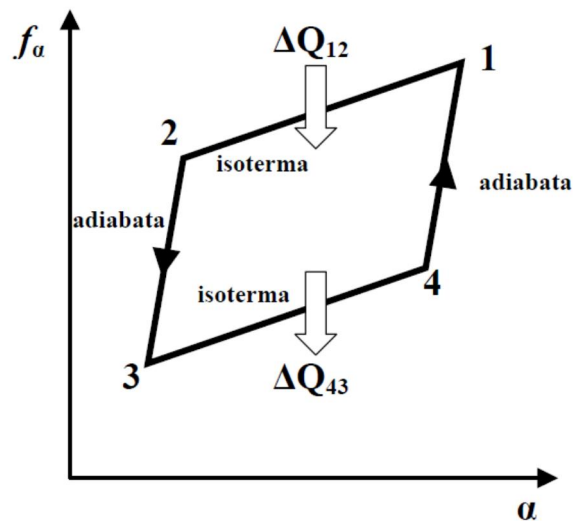
$$dS = \frac{Q}{T} \quad . \quad (5.6)$$

Pro nevratné d je je

$$\oint_{\text{irrev}} \frac{Q}{T} < \oint_{\text{rev}} dS = 0 \Rightarrow \int_1^2 \frac{Q}{T} < \int_1^2 dS = \Delta S \quad , \quad (5.7)$$

tedy obecn pro zm nu entropie p i p echodu z jednoho do druhého stavu

$$\Delta S \geq 0 \quad . \quad (5.8)$$



5.4 T etí v ta

Rozdíl v entropii mezi stavy spojenými vratným d jem jde k nule v limit $T \rightarrow 0K$. Jiná formulace: Je nemožné dosáhnout absolutní nuly kone ným po tem krok vratného d je. D sledkem t etí v ty je také to, že n které derivace entropie se limitn blíží nule pro $T \rightarrow 0K$.

Ve statistické fyzice je entropie definována vztahem (1.15), který znovu napí-eme:

$$S = -k_B \sum_n w_n \ln w_n \quad . \quad (5.9)$$

Je-li nejnižší hladina systému (energie základního stavu) E_0 , napí-eme pravd podobnost obsazení k ó tého stavu jako

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

Pro $T \rightarrow 0\text{K}$ dostáváme

$$w_k(T=0\text{K}) = \begin{cases} \frac{1}{g} & E_k = E_0 \\ 0 & E_k > E_0 \end{cases} , \quad (5.11)$$

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

$$S(T=0\text{K}) = k_B \ln g . \quad (5.12)$$

6. Gibbsovo rozdělení

6.1 Entropie

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

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

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

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

Normovací podmínka je

$$\int W(E)dE = 1 . \quad (6.3)$$

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

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

S uvažováním (6.2) pak

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

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

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

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

$$S = k_B \ln \Delta\Gamma \quad . \quad (6.7)$$

Podle (6.5) můžeme psát

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

Vrátíme se tedy k diskretnímu značení. Máme

$$\ln w(E_n) = \alpha + \beta E_n \quad (6.9)$$

Prove me st edování

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

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

$$S = -k_B \sum_n w_n \ln w_n \quad . \quad (6.11)$$

6.2 Souvislost klasického a kvantového popisu

Pro klasický popis máme místo vztahu (6.5), který definuje statistickou váhu makrostavu, výraz

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

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

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

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

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

6.3 Gibbsovo rozd lení

Uvaflujme o soustav S s energií E v rovnováze s reservoárem S' s energií E' jako jednom celku se zadanou energií $E^{(0)}$. Potom pro n platí mikrokanonické rozd lení

$$dw = \text{konst} \delta(E + E' - E^{(0)}) d\Gamma d\Gamma'. \quad (6.15)$$

Zajímá nás pravd podobnost toho, fle celek se nachází v takovém stavu, fle soustava S je v ur itém kvantovém stavu (mikrostav) s energií E_n , ale reservoár je v makrostavu se statistickou váhou $\Delta\Gamma'$, která odpovídá neur itosti energie $\Delta E'$. Bude tak

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

Dostáváme

$$w_n = \text{konst} \iint \frac{1}{\Delta E'} \exp\left[\frac{1}{k_B} S'(E')\right] \delta(E - E_n) \delta(E + E' - E^{(0)}) dE dE' =$$

$$\text{konst} \left(\frac{1}{\Delta E'} \exp\left[\frac{1}{k_B} S'(E')\right] \right) \Big|_{E'=E^{(0)}-E_n}. \quad (6.17)$$

Vzhledem k velkému nepom ru energií $E^{(0)}$ a E_n m fleme v Taylorov rozvoji entropie ponechat jen nejniř leny

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

Protofle

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

dostáváme pro pravd podobnost w_n

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

kde konstanta je ur ena z podmínky, aby sou et pravd podobností byl roven jedné. Tento výsledek poprvé odvodil J.W.Gibbs (1901). Rozd lení (6.20) se nazývá Gibbsovo nebo také kanonické.

V kvantové teorii jsou pravděpodobnosti w_n vlastními hodnotami p íslu-nými vlastním vektor m $|n\rangle$ statistického operátoru \hat{w} (ast ji nazývaného matice hustoty)

$$\hat{w} = \sum_n |n\rangle w_n \langle n| \quad . \quad (6.21)$$

St ední hodnotu operátoru \hat{F} po ítáme jako

$$\langle \hat{F} \rangle = \text{Tr}\{\hat{F} \hat{w}\} = \sum_n w_n \langle n | \hat{F} | n \rangle \quad . \quad (6.22)$$

V klasické statistice s rozd lovací funkcí

$$\rho(p, q) = \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{E(p, q)}{k_B T}\right] \quad , \quad (6.23)$$

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

je st ední hodnota fyzikální veli iny F dána vztahem

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

árka u zna ky statistického integrálu vyzna uje, fle musíme integrovat jen po té oblasti fázového prostoru, která popisuje fyzikáln odli-né stavy. V p ípad statistické sumy tento problém nemohl nastat, se ítalo se práv jen p es r zné stavy. P í výpo tu statistického integrálu je mořné roz-í it oblast integrace na celý fázový prostor zavedením n jakého opravného faktoru. Nap íklad pro soustavu tvo enou N stejnými atomy m fleme integrovat p es celý fázový prostor, pod líme-li integrál po tem mořných permutací, tj.

$$\int' \dots d\Gamma = \frac{1}{N!} \int \dots d\Gamma \quad . \quad (6.25)$$

6.4 Maxwelllovo rozd lení

Pokud je mořno pro klasickou soustavu vzájemn neinteragujících ástic zapsat energii jako sou et kinetické energie, která je funkcí pouze hybností a potenciální energie, která je funkcí pouze sou adnic

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

m fleme nezávisle sledovat rozd lení v obou veli ínách

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

a

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

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

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

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

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

Pro rozdělení kartézských složek rychlostí dostáváme tak

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

pro rozdělení velikosti rychlostí

$$dw_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{mv^2}{2k_B T}\right] v^2 dv \quad . \quad (6.32)$$

6.5 Rozdělení pro lineární harmonický oscilátor

Energie lineárního harmonického oscilátoru je

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

V klasickém případě dostaneme tedy pro hustotu Maxwellovo rozdělení

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

a pro souřadnici obdobný tvar

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

V kvantovém případě musíme počítat se statistickým operátorem

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

v souřadnicové nebo impulsové reprezentaci. Spolu s nimi v souřadnicové reprezentaci dw_q , dostaneme vzhledem k symetrii hamiltoniánu rozdělení dw_p záměnou $q \rightarrow p/(m\omega)$. Máme tedy

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

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

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

Pro výpočet (6.38) existují různé metody, zde využijeme vyjádření operátorů souadnice a hybnosti pomocí kreačního a anihilačního operátoru. V souadnicové reprezentaci máme

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

Nyní spočteme výraz

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

Záměna s itacího indexu v prvním členu $n \rightarrow n+1$ vede k

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

Obdobně spočteme

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

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

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

Řešením rovnice (6.43) je

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

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

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

Pro rozd lení hybností máme pak

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

V limitním p ípad nízkých frekvencí a vysokých teplot

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

dostáváme klasický výraz (6.35)

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

V opa ném p ípad vysokých frekvencí a nízkých teplot

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

dostáváme rozložení, dané kvadrátem vlnové funkce kvantov mechanického základního stavu

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

7. Termodynamický potenciál

7.1 Gibbsovo rozd lení s prom nným po tem ástic

Uvařujeme o soustav S s energií E a N ásticemi v rovnováze s reservoárem S' s energií E' a po tem ástic N' jako jednom celku se zadanou energií $E^{(0)}$ a po tem ástic $N^{(0)}$. Potom pro n platí mikrokanoické rozd lení

$$dw = \text{konst} \delta(E + E' - E^{(0)}) d\Gamma d\Gamma' \quad . \quad (7.1)$$

Zajímá nás pravd podobnost toho, fe celek se nachází v takovém stavu, fe soustava S je v ur itém kvantovém stavu (mikrostav) s energií E_{nN} , ale reservoár je v makrostavu se statistickou váhou $\Delta\Gamma'$, která odpovídá neur itosti energie $\Delta E'$. Bude tak

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

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

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

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

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

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

$$S'(E^{(0)} - E_{nN}, N^{(0)} - N) \simeq$$

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

Protože

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

dostáváme pro pravděpodobnost w_{nN}

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

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

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

7.2 Neinteragující kvantový plyn

Termodynamický potenciál je

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

Pro neinteragující plyn můžeme seřadit jednočásticové hodnoty, tedy

$$E_r = n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots \quad , \quad N_r = n_1 + n_2 + \dots \quad (7.9)$$

Stav je určen souborem

$$\{n_1, n_2, \dots\} \quad . \quad (7.10)$$

Je tak

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

Pro bosony

$$\exp\left[-\frac{\Omega}{k_B T}\right] = \sum_{n_1=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{n_1(\varepsilon_1 - \mu)}{k_B T}\right] \sum_{n_2=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{n_2(\varepsilon_2 - \mu)}{k_B T}\right] \dots = \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{(\varepsilon_1 - \mu)}{k_B T}\right]} \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{(\varepsilon_2 - \mu)}{k_B T}\right]} \dots \quad (7.12)$$

a pro fermiony

$$\exp\left[-\frac{\Omega}{k_B T}\right] = \sum_{n_1=0}^1 \exp\left[-\frac{n_1(\varepsilon_1 - \mu)}{k_B T}\right] \sum_{n_2=0}^1 \exp\left[-\frac{n_2(\varepsilon_2 - \mu)}{k_B T}\right] \dots = \left(1 + \exp\left[-\frac{(\varepsilon_1 - \mu)}{k_B T}\right]\right) \left(1 + \exp\left[-\frac{(\varepsilon_2 - \mu)}{k_B T}\right]\right) \dots \quad (7.13)$$

Pro chemický potenciál boson je vždy $\mu < 0$, musí totiž konvergovat i ada s nejnižší energií $\varepsilon_1 = 0$. Chemický potenciál fermion m fe mít ob znaménka, chemický potenciál klasických ástic s Boltzmannovou statistikou má vždy (velkou) zápornou hodnotu.

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

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

kde se s ítá p es jedno ásticové energiové hladiny.

7.3 Vztahy mezi termodynamickými veli inami

Uvaflujme vnit ní energii U , (Helmholtzovu) volnou energii F a (Gibbsovu) volnou energii . S p íhlédnutím k aditivit veli in máme

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

Pro diferenciály platí

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

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

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

Termodynamický potenciál souvisí s volnou energií F vztahem

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

takže

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

Vrátíme-li se ke vztahům (7.14), dostáváme

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

7.4 Klasická limita

Přechodem ke klasické limitě předpokládáme, že

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

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

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

Je tedy

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

Volná energie je

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

S aproximací

$$\ln N! \approx N \ln \frac{N}{e} \quad (7.25)$$

můžeme výraz pro volnou energii (7.24) zapsat jako

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

To je práv výraz, který vznikl p iblifným odstran ním násobného zapo tení stav , li-ících se pouze permutací ástic.

7.5 Fermiho a Boseho plyny elementárních ástic

Jsou-li energiové hladiny blízko sebe, m fleme od sumace p ejít k integraci

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

K dal-ím výpo t m pot ebujeme znát hustotu stav $\rho(\varepsilon)$. Vlnová funkce volné ástice uzav ené v krychli o hran L (tj. má nulovou hodnotu na st nách) je

$$\psi \sim \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) , \quad (7.28)$$

$$k_x = \frac{n_x \pi}{L} , \quad k_y = \frac{n_y \pi}{L} , \quad k_z = \frac{n_z \pi}{L} ,$$

p itom uvaflujeme jen p irozená ísla $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}$ (nesmíme po ítat fází se li-ící stavy vícekrát). Pro velmi velké L m fleme op t p ejít ke spojitým prom nným, po et stav v elementu $d^3 \vec{k}$ je

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

S ozna ením $L^3 = V$ pro objem p ejdeme kone n k vyjád ení pot ebné hustoty stav v závislosti na energii

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

Pro vyjád ení hustoty stav ($g = 2s + 1$ je spinová degenerace)

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

pot ebujeme tedy dispersní relaci $k = k(E)$. Pamatujme na to, fle ná- výpo et budeme provád t pro t írozmný prostor. Postup p i jiných dimensích je ov-em stejný.

M fleme te napsat integrál pro termodynamický potenciál (horní znaménko pro bosony, dolní pro fermiony)

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

Pro výpočet jako první krok provedeme integraci per partes, takže

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

Nerelativistický vztah mezi energií a vlnovým vektorem

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

dává hustotu stav

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

Relativistický vztah pak

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

dává hustotu stav

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

Nakonec je to extrémně relativistický vztah

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

vede k hustotě stav

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

Pro nerelativistický případ máme

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

a pro extrémně relativistický případ

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

Definujeme funkce

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

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

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

a v extrémně relativistickém případě

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

Pro rozdělení podle energií máme pro bosony a fermiony

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

takže pro nerelativistický a extrémně relativistický případ

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

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

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

a pro extrémně relativistický případ

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

Vnitřní energii počítáme jako

$$U = \int_0^{\infty} E dN_E \quad . \quad (7.49)$$

Pro bosony a fermiony v nerelativistickém p ípad dostáváme

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

a v extrémně relativistickém p ípad

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

Porovnáním vztah pro termodynamický potenciál a vnit ní energii vidíme, že jak pro bosony, tak pro fermiony platí v nerelativistickém p ípad

$$pV = \frac{2}{3}U \quad (7.52)$$

a v relativistickém p ípad

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

7.6 Poissonova adiabata, stavová rovnice

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

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

Je tedy Ω/V homogenní funkcí teploty a chemického potenciálu ádu $5/2$. Obdobn o entropii vztažené na jednotkový objem S/V a o hustot ástic N/V platí, že jsou to homogenní funkce teploty a chemického potenciálu ádu $3/2$, nebo

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

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

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

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

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

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

$$P_b = \frac{g}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m)^{3/2} (k_B T)^{5/2} B_{\frac{5}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) , \quad (7.58)$$

$$P_f = \frac{g}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m)^{3/2} (k_B T)^{5/2} F_{\frac{5}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right)$$

a rovnice (7.47)

$$N_b = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} B_{\frac{3}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) , \quad (7.59)$$

$$N_f = \frac{gV}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} F_{\frac{3}{2}} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right)$$

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

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

$$\frac{N_b}{V} = \frac{g}{\lambda_{dB}^3} \exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right] \left(1 + \frac{1}{2^{3/2}} \exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right] \right) ,$$

kde jsme označili de Broglieho vlnovou délku tepelného pohybu

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

Pro fermiony máme podobně

$$\frac{P_f}{k_B T} = \frac{g}{\lambda_{dB}^3} \exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right] \left(1 - \frac{1}{2^{5/2}} \exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right] \right) , \quad (7.62)$$

$$\frac{N_f}{V} = \frac{g}{\lambda_{dB}^3} \exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right] \left(1 - \frac{1}{2^{3/2}} \exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right] \right) .$$

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

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

a pro fermiony

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

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

8. Užití ně integrály

8.1 Gama funkce

Gama funkce je definována integrálem

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

Prostá integrace per partes dává vztah

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

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

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

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

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

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

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

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

$$n! = \int_0^{\infty} \exp[n \ln t - t] dt = \int_{-n}^{\infty} \exp[n \ln(n+x) - n - x] dx \approx$$

$$\exp[n \ln n - n] \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{1}{2n} x^2\right] dx = (2n\pi)^{1/2} \exp[n \ln n - n] \quad . \quad (8.6)$$

Po zlogaritmování dostáváme

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

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

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

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

Při výpočtech charakteristik degenerovaného plynu fermionů se vyskytují integrály typu

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

Rozvojem zlomku v integrandu dostáváme

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^{m-1}}{e^x + 1} = \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^{\infty} dx x^{m-1} e^{-x} (-1)^k e^{-kx} = \sum_{k=1}^{\infty} \int_0^{\infty} dx x^{m-1} (-1)^{k-1} e^{-kx} =$$

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1}}{k^m} \int_0^{\infty} dx x^{m-1} e^{-x} = (1 - 2^{1-m}) \zeta(m) \Gamma(m) \quad . \quad (8.9)$$

Při počítání jsme využili úpravy

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

Podobně při výpočtech charakteristik degenerovaného plynu bosonů se vyskytují integrály typu

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

Také zde rozvojem zlomku v integrandu dostáváme

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

Máme tedy

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

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

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

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

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

Integrál (8.11) pro $m=1$ diverguje.

8.3 Pechod Fermi ó Diracova a Bose ó Einsteinova rozdělení na Boltzmannovo

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

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

a obdobně

$$F_n(x) = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dt \frac{t^{n-1}}{e^{t-x} + 1} = \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dt t^{n-1} \frac{e^{x-t}}{1 + e^{x-t}} =$$

$$\sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \exp[kx] \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dt t^{n-1} \exp[-kt] = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1} \exp[kx]}{k^n} . \quad (8.17)$$

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

$$\frac{dB_{n+1}(x)}{dx} = \frac{1}{\Gamma(n+1)} \int_0^\infty t^n \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{e^{t-x} - 1} \right) dt = -\frac{1}{n\Gamma(n)} \int_0^\infty t^n \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{e^{t-x} - 1} \right) dt =$$

$$-\frac{1}{n\Gamma(n)} \frac{t^n}{e^{t-x} - 1} \Big|_{t=0}^{t=\infty} + \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^\infty dt \frac{t^{n-1}}{e^{t-x} - 1} = B_n(x) , \quad (8.18)$$

podobně pro fermionový integrál. Máme tak vztahy

$$\frac{dB_{n+1}(x)}{dx} = B_n(x) , \quad \frac{dF_{n+1}(x)}{dx} = F_n(x) . \quad (8.19)$$

8.4 Eulerova a Maclaurinova sumovací formule

Eulerova a Maclaurinova sumovací formule v obecném tvaru je

$$\frac{1}{2} f(0) + \frac{1}{2} f(N) + \sum_{n=1}^{N-1} f(n) = \int_0^N f(x) dx + \sum_{i=1}^k \frac{B_{2i}}{(2i)!} (f^{(2i-1)}(N) - f^{(2i-1)}(0)) + R_k . \quad (8.20)$$

V tomto vztahu R_k je zbytek

$$R_k = \int_0^N B_{2k+1}(x) f^{(2k+1)}(x) dx \quad (8.21)$$

a B_k jsou Bernoulliova čísla a $B_k(x)$ jsou periodické Bernoulliovy funkce s periodou jedna.

Na intervalu $[0,1]$ můžeme Bernoulliovy funkce zapsat jako polynomy v symbolickém tvaru

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

a Bernoulliova čísla jsou koeficienty Taylorova rozvoje

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

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

Podstatnou vlastností Bernoulliových funkcí je

$$B_k(x) = \frac{dB_{k+1}(x)}{dx} \equiv B'_{k+1}(x) \quad (8.24)$$

a Bernoulliových polynom

$$B_{2k}(0) = B_{2k}(1) = \frac{B_{2k}}{(2k)!}, \quad B_{2k+1}(0) = B_{2k+1}(1) = 0, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (8.25)$$

$$B_1(0) = -\frac{1}{2}, \quad B_1(1) = \frac{1}{2}.$$

Po ítejme na intervalu $[0,1]$ (v dal-ích intervalech se postupuje stejn)

$$\int_0^1 f(x) dx = \int_0^1 f(x) B_0(x) dx =$$

$$\int_0^1 f(x) B_1'(x) dx = f(x) B_1(x) \Big|_0^1 - \int_0^1 f'(x) B_1(x) dx =$$

$$[f(0) + f(1)] - \int_0^1 f'(x) B_2'(x) dx, \quad (8.26)$$

$$\int_0^1 f'(x) B_2'(x) dx = f'(x) B_2(x) \Big|_0^1 - \int_0^1 f''(x) B_2(x) dx =$$

$$\frac{1}{12} [f'(1) - f'(0)] - \int_0^1 f''(x) B_3'(x) dx,$$

.....

Pro nekone nou adu a první aproximaci dostáváme za samoz ejmého p edpokladu $f(x \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ dostate n rychle p íblifný vztah

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

9. Ideální (nerelativistický) Boseho ó Einstein v plyn

9.1 Termodynamický potenciál, hustota a vnit ní energie

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

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

Máme tak

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

Pro $x < 0$ m fime funkci $B_n(x)$ napsat jako adu

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

Chemický potenciál m fime v principu získat z výrazu

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

Energie na jednu ástici je

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

Je-li výraz na pravé stran rovnice (9.4) mnohem men-í nejl jedna, je možné vzít pouze první len ady (9.3), takže

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

a tedy

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

Energie na jednu ástici má pak klasickou hodnotu

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

Vezm me za p íklad ideální klasický plyn za standardních podmínek ó pro ur itost N_2 . Do vztahu (9.7) dosadíme

$$\begin{aligned}g &= 1, \quad \rho^{2/3} = \left(\frac{N_A}{V_m}\right)^{2/3} = \left(\frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{2,24 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}\right)^{2/3} = 8,97 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}, \\ k_B T &\doteq (1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(273,16 \text{ K}) = 3,77 \cdot 10^{-21} \text{ J}, \quad m = 4,68 \cdot 10^{-26} \text{ kg}\end{aligned}\quad (9.9)$$

a $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Js a dostáváme tak

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

Opa ný extrém vidíme p i parametrech pokusu s parami sodíku, kdy bylo

$$g = 1 \quad , \quad \rho = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3} \quad , \quad T = 10^{-7} \text{ K} \quad , \quad m = 3,82 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \quad . \quad (9.11)$$

V tomto p ípad je $\lambda_T = 1,14$ m a pravá strana rovnice (9.4) je pak p íblíln 3,77, zatímco levá strana m ěle dosáhnout maximální hodnoty pro chemický potenciál rovný nule, tedy

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

Kde vznikla p i odvozování výraz chyba? Zjevn ě existuje kritická hodnota teploty, kdy p i dané hustot ě po tu ěstic chemický potenciál dosáhne své maximální, tj. nulové hodnoty. Tuto kritickou teplotu získáme pro danou hustotu ěstic dosazením $\mu = 0$ do rovnice (9.4)

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

neboli

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

Naopak p i dané teplot ě existuje kritická hustota

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

9.2 Boseho ó Einsteinova kondensace

Pro teploty níž ě není kritická, tj. pro $T < T_c$ nem ěle být p i nulovém chemickém potenciálu v intervalu energií $0 < \varepsilon < \infty$ v ěch N ěstic soustavy, ale jen

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

Zbývající ěstice musí být nahromad ěny ó kondensovány ó na hladin ě $\varepsilon = 0$

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

Chyba byla ve vztahu (7.27)

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

kde jsme předpokládali, že pro velmi husté spektrum energií je možno přejít od součtu k integraci. To implicitně předpokládá, že se vzrůstající počet energetických hladin úměrně tomu klesá jejich obsazení. V případě Boseho a Einsteinovy kondensace se to však netýká základního stavu (jehož energetickou hladinu jsme zvolili jako nulovou). Vraťme se tedy k diskrétnímu zápisu vztahu (7.20)

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

Tady vyjme ze součtu základní stav s $\varepsilon_1 = 0$, takže

$$N = N(\varepsilon=0) + N(\varepsilon>0), \quad \frac{1}{\exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right] - 1} \rightarrow N(\varepsilon=0), \quad (9.20)$$

$$N(\varepsilon>0) = \sum_{a=2}^{\infty} n_a \rightarrow N(\varepsilon>0) = \frac{gV}{\lambda_T^3} B_{\frac{3}{2}}\left(\frac{\mu}{k_B T}\right).$$

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

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

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

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

a

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

Máme pak pro potenciály výrazy

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

a pro specifické teplo

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

V-echny potenciály, jakofl i specifické teplo jsou spojité p i $T=T_c$. Výrazy pro $T < T_c$ snadno p epí-eme pomocí vztahu (9.14) na tvar explicitn zvyraz ující charakter teplotní závislosti. Pro $T \geq T$ se spokojíme s aproximací pro $|\mu| \rightarrow 0$, aproximací pro velké hodnoty $|\mu|$ jsme jifl vid li ve vztazích (9.6) a (9.7). Porovnáním vztah (9.4) a (9.14) máme

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

S ozna ením $x = |\mu| / (k_B T)$ získáme chemický potenciál výpo tem limity $x \rightarrow 0$ výrazu

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

Dosazením (9.27) do (9.26) pak

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

Pepíeme te tabulku (9.24) na

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

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

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

Konstanty α a β jsou približn rovny jedné polovin ($\alpha \doteq 0,514$, $\beta \doteq 0,543$). Specifické teplo po ítáme op t jako

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

a dostáváme

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

Pro teplotní závislost specifického tepla dostáváme pak

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

Tato veli ína ufl má nespojitost v $T = T_c$

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

9.3 Fázový p echod pára ó kondensát

Za neme se vztahem pro chemický potenciál vyjád ený jako funkce teploty a tlaku

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

odkud pro specifickou entropii a specifický objem plyne

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

P i rovnováze dvou fází musí se rovnat jejich chemické potenciály, tedy

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) . \quad (9.37)$$

Tato rovnice ur uje tlak jako funkci teploty, takže p i derivaci (9.37) podle teploty máme

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

S využitím (9.35) pak dostáváme Clapeyronovu ó Clausiovu rovnici

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

V rovnici (9.39) q je latentní teplo p echodu z fáze 1 do fáze 2. I za obvyklých podmínek bývá specifický objem páry podstatn v t-í nejl kapalinu, v na-em p ípad je rozdíl extrémní.

P i teplot $T < T_c$ je počet ástic v plynné fázi dán vztahem (9.16), tj. $N_2 = N(T/T_c)^{3/2}$. Ze vztah (9.29) je vid t, že pouze ástice v plynné fázi mají nenulové specifické hodnoty

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

takže pravá strana rovnice (9.39) je $(5/2) \alpha k_B \rho_c$. Op t podle (9.29) (p ípome me $P = -\Omega/V$) máme

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

což je levá strana (9.39). Je tedy Clapeyronova ó Clausiova rovnice opravdu spln na.

10. Elektronový plyn

10.1 Úplně degenerovaný elektronový plyn

Spin elektronu je $s=1/2$ a pokud neuvažujeme rozdělení energií hladin způsobené rozdílnou orientací spinu, klademe $g=2s+1=2$. Nejprve si všíme vlastností úplně degenerovaného (nerelativistického) elektronového plynu. Rozumíme tím stav s nejnižší možnou energií, tedy stav, kdy jsou postupně od nejnižší zaplněné energetické hladiny dvojicemi elektrony opačně orientovanými spiny a přidáváním nových částic. Počet kvantových stavů elektronů, které se pohybují v objemu V , v intervalu velikostí hybností $(p, p+dp)$ je

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

Zaplněny jsou všechny hladiny až po hodnotu p_F , danou vztahem

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

odkud máme pro Fermiho hybnost p_F a Fermiho energii ε_F

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

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

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

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

$$\mu(T)\Big|_{T=0K} = \varepsilon_F . \quad (10.5)$$

Celkovou energii soustavy získáme jako

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

a po dosazení z (10.3)

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

Stavovou rovnicí dostaneme z obecného vztahu

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

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

10.2 Stavová rovnice nerelativistického plynu

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

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

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

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

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

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

Pro $x=0$ máme podle (8.9)

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

Nejprve najdeme řešení pro velké kladné hodnoty x . Nejprve provedeme substituci $t \rightarrow t+x$ a pak integraci per partes

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

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

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

tedy

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

10.2.1 Nízká hustota, vysoká teplota

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

$$\mu = k_B T \left\{ \ln \frac{N \lambda_T^3}{gV} + \frac{1}{2^{3/2}} \frac{N \lambda_T^3}{gV} \right\} \quad (10.16)$$

a pro energii

$$U = \frac{3}{2} N k_B T \left\{ 1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N \lambda_T^3}{gV} \right\} \quad (10.17)$$

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

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

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

10.2.2 Vysoká hustota, nízká teplota

Použijeme rozvoj (10.15), tedy

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

Chemický potenciál ur ujeme tedy ze vztahu

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

P epí-eme vztah (10.20) pomocí Fermiho energie a Fermiho teploty $\varepsilon_F = k_B T_F$ na (pamatujme na $g=2$)

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

Pro energii pak máme

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

Stejnou opravu máme i ve stavové rovnici

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

Z obecného vztahu

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

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

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

Je tedy spln na t etí v ta termodynamiky ó entropie jde k nule pro teplotu jdoucí k absolutní nule.

Výsledky získané v odstavci 10.1 pro $T=0\text{K}$ budou tedy s dobrým p iblížením platit i p i kone ných teplotách, podmínkou pro platnost aproximace je

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

nebo také

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

Pozoruhodnou vlastností degenerovaného elektronového plynu je, fle se vzr stající hustotou se více blíží ideálnímu plynu.

10.3 Richardson v zákon

Porovnáme výsledky, které pro hustotu termoemisního proudu z kovového vzorku dostaneme při užití Maxwellova a Fermiho-Diracova rozdělení. K experimentálnímu potvrzení závislosti získané z Fermiho-Diracova rozdělení dospěl Richardson (Nobelova cena 1928). Emitující element povrchu vzorku dS leží v rovině x a y , elektrony jsou emitovány tehdy, jestliže pro složku hybnosti kolmou k povrchu platí $p_z > (2mW)^{1/2}$. Podle Maxwellova rozdělení máme (u hybností využíváme válcových souřadnic)

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

odkud pro rozdělení proudové hustoty dostaneme

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

Po integraci dostáváme pro proudovou hustotu výraz

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

Podle Fermiho-Diracova rozdělení máme

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

kde jsme aproximovali chemický potenciál Fermiho energií. Po substituci

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

dostáváme pro proudovou hustotu výraz

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

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

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

Analýza rozdílů vztah (10.30) a (10.34) ukazuje, že není možné klasickou (Drudeho) elektronovou teorií kov opravit zavedením efektivního potu volných elektronů.

10.4 Magnetické vlastnosti elektronového plynu

10.4.1 Elektron v homogenním magnetickém poli

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

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

Komutační relace v rovině x a y jsou

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

Zavedeme-li nové proměnné

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

dostaneme komutační relaci

$$[\hat{Q}, \hat{P}] = i\hbar \quad (10.38)$$

a hamiltonián

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

Máme tak dva stupně volnosti pro lineární harmonický oscilátor a jeden stupeň volnosti pro lineární pohyb volné částice a dvě možné hodnoty $\sigma = \pm 1/2$ projekce spinu do osy z .

Energetické hladiny jsou (mluvíme o Landauových hladinách)

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

Schrödingerova rovnice pro spinové komponenty v souřadnicové reprezentaci je

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

Normované řešení (v x a z na obě funkce, v y na jedničku) je

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

kde

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

Pro výpočet počet stavů uvažujeme krychli velkého objemu $V = L_x L_y L_z$. Máme tedy spojité spektrum v p_x a p_z . Pro danou hodnotu n , p_x v intervalu Δp_z je $\Delta \Gamma_z = L_z \Delta p_z / (2\pi\hbar)$, obdobně pro danou hodnotu n , p_z v intervalu Δp_x je $\Delta \Gamma_x = L_x \Delta p_x / (2\pi\hbar)$. Interval Δp_x nemůže být libovolně velký, nebo hodnota η , která je y-ová souřadnicí středů kružnic klasické trajektorie musí ležet v dané krychli, tj. $0 < \eta < L_y$, odkud pak $\Delta p_x = |e|B L_y$. Máme tak pro objem fázového prostoru (faktor 2 pro dvě spinové orientace)

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

10.4.2 Termodynamický potenciál

Energiové hladiny vhodně přepíšeme, takže bude

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

kde

$$\mu_B = \frac{|e|\hbar}{2m} \quad (10.46)$$

je Bohrův magneton. Nulové hladiny bude odpovídat jeden stav s p-ovodním značením $n=0$ a $\sigma=-1/2$, ostatní hladiny budou dvakrát spinově degenerované, s p-ovodním značením $[(n-1)+1/2]+1/2$ a $[n+1/2]-1/2$. S objemem fázového prostoru (10.44) bude termodynamický potenciál dán vztahem

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

kde

$$f(x) = -\frac{mk_B TV}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left(1 + \exp \left[\frac{x}{k_B T} - \frac{p_z^2}{2mk_B T} \right] \right) dp_z \quad (10.48)$$

Podle Eulerovy ó Maclaurinovy formule platí p iblifn

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

takfke termodynamický potenciál je

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

První len nezávisí na hodnot pole ó je to tedy termodynamický potenciál p i nulovém poli Ω_0 . M fleme tak (10.50) upravit na

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

Magnetizace je

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

a magnetická susceptibilita pak

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

Protofke $\partial N / \partial \mu > 0$, je magnetická susceptibilita elektronového plynu kladná, tedy jedná se o paramagnetickou soustavu. Jak uvidíme, je to zp sobeno spinovou ástí celkového momentu hybnosti, šorbitální pohybõ na Landauových hladinách p iná-í diamagnetický (slab-í p ísp vek).

10.4.3 Pauliho paramagnetismus

Dv opa né orientace spinu zp sobují roz-t pení energiové hladiny volné ástice na dv $E \rightarrow E(\pm) = p^2 / (2m) \pm \mu_B B$. Protofke se energie vyskytuje v rozd lovací funkci v kombinaci $E - \mu$, m fleme spinové roz-t pení zahrnout do chemického potenciálu $\mu \rightarrow \mu \mp \mu_B B$. Protofke p edpokládáme $\mu_B B \ll \mu$, bude na obou hladinách p iblifn stejn elektron a tedy

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

kde Ω_0 je chemický potenciál p i nulovém magnetickém poli. Ponecháním prvních len Taylorova rozvoje dostaneme z (10.54)

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

Pro magnetickou susceptibilitu pak

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

Porovnání s (10.53) dává

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

tedy diamagnetické chování.

11. Relativistický pln degenerovaný elektronový plyn

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

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

Napíšeme-li rozložovací funkci pro energii, dostáváme

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

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

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

Označili jsme Comptonovu vlnovou délku

$$\lambda_c = \frac{\hbar}{m c} . \quad (11.4)$$

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

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

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

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

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

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

Snadno vidíme, že

$$U - \Omega = U + PV = N \varepsilon_F. \quad (11.8)$$

Je to vyjádření obecně platného vztahu

$$U + PV - TS = \Phi = \mu N \quad (11.9)$$

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

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

Platí tedy v tomto případě obecný vztah

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

12. Operátor matice hustoty

12.1 Popis soustavy v interakci s okolím

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

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

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

$$\check{O}_{A+B} = \check{O}_A \cdot \check{I}_B = \sum_{ijk} O_{ij} |\phi_i\rangle |\theta_k\rangle \langle \theta_k| \langle \phi_j| \quad . \quad (12.2)$$

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

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \check{O}_{A+B} | \Psi \rangle &= \sum_{\substack{ik \\ jl}} C_{ik}^* C_{jl} \langle \theta_k | \langle \phi_i | \check{O}_A | \phi_j \rangle \check{I}_B | \theta_l \rangle = \sum_{ijk} C_{ik}^* C_{jk} \langle \phi_i | \check{O}_A | \phi_j \rangle = \\ &= \sum_{ij} \langle \phi_i | \check{O}_A | \phi_j \rangle \langle \phi_j | \left\{ \sum_k |\phi_j\rangle C_{ik}^* C_{jk} \langle \phi_i| \right\} | \phi_i \rangle = \\ &= \sum_{ij} \langle \phi_i | \check{O}_A | \phi_j \rangle \langle \phi_j | \check{\rho} | \phi_i \rangle = \sum_i \langle \phi_i | \check{O}_A \check{\rho} | \phi_i \rangle = \text{Tr} \{ \check{O}_A \check{\rho} \} \quad , \\ &\quad \check{\rho} = \sum_{ijk} C_{ik}^* C_{jk} |\phi_j\rangle \langle \phi_i| \quad . \end{aligned} \quad (12.3)$$

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

$$\check{\rho} = \sum_i w_i |\rho_i\rangle \langle \rho_i| \quad . \quad (12.4)$$

Volíme-li za operátor \check{O} (index A ufl budeme vynechávat) postupně jednotkový operátor a operátor $|\rho_i\rangle \langle \rho_i|$, dostáváme porovnáním výraz $\text{Tr} \{ \check{O} \check{\rho} \} = \langle \Psi | \check{O} | \Psi \rangle$

$$\begin{aligned} \check{O} = \check{I} \quad \Rightarrow \quad \text{Tr} \{ \check{\rho} \} &= \sum_i w_i = \langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad , \quad \check{O} = |\rho_j\rangle \langle \rho_j| \quad \Rightarrow \\ \text{Tr} \{ |\rho_j\rangle \langle \rho_j| \check{\rho} \} &= w_j = \langle \Psi | \rho_j \rangle \langle \rho_j | \Psi \rangle = |\langle \rho_j | \Psi \rangle|^2 \geq 0 \quad . \end{aligned} \quad (12.5)$$

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

$$\langle \phi_i | \check{\rho} | \phi_j \rangle = \sum_k w_k \langle \phi_i | \rho_k \rangle \langle \rho_k | \phi_j \rangle \quad . \quad (12.6)$$

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

$$\check{\rho}^2 = |\rho_i\rangle \langle \rho_i| |\rho_i\rangle \langle \rho_i| = |\rho_i\rangle \langle \rho_i| = \check{\rho} \quad . \quad (12.7)$$

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

$$\langle \hat{F} \rangle = \text{Tr} \{ \hat{F} \hat{\rho} \} = \sum_{ij} \langle f_i | \hat{F} | f_j \rangle \langle f_j | \hat{\rho} | f_i \rangle = \sum_i f_i \langle f_i | \hat{\rho} | f_i \rangle \quad (12.8)$$

nebo

$$\langle \hat{F} \rangle = \text{Tr} \{ \hat{F} \hat{\rho} \} = \sum_{ij} \langle \rho_i | \hat{F} | \rho_j \rangle \langle \rho_j | \hat{\rho} | \rho_i \rangle = \sum_i \rho_i \langle \rho_i | \hat{F} | \rho_i \rangle \quad (12.9)$$

12.2 Další vlastnosti matice hustoty

Pro odvození časové závislosti operátoru matice hustoty vyjdeme z rozkladu

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

a dostaneme

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (12.11)$$

Můžeme tedy psát

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

neboli

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

Rovnice připomíná rovnici pro časový vývoj operátoru v Heisenbergově reprezentaci, ať na znaménko ovšem, nebo jsme ve Schrödingerově reprezentaci! Pro operátor v Heisenbergově reprezentaci dostáváme standardním způsobem

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

Stopa matice hustoty jakož i stopa šrozmněň funkce této matice je na časě nezávislá. Máme

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

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

$$S = - \sum_n w_n \ln w_n \quad (12.16)$$

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

12.3 Matice hustoty v souřadnicové a impulsové reprezentaci

V souřadnicové reprezentaci máme

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

Pro střední hodnotu operátoru

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

Operátory sou adnice a hybnosti jsou ve svých reprezentacích

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

Střední hodnoty operátorů sou adnice a hybnosti jsou tedy

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

Pechod mezi reprezentacemi je dán vztahy

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

Pro matici hustoty tedy máme

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

Operátor hybnosti v souadnicové reprezentaci získáme z

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

Je tedy

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

12.4 Matice hustoty ve statistické fyzice

Za pravděpodobnosti volíme

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

Z vyjádření operátoru matice hustoty a hamiltoniánu

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

a

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

vidíme, že operátor matice hustoty splňuje rovnici

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

Obecný zápis operátoru matice hustoty je

$$\check{\rho} = \frac{\exp[-\beta \hat{H}]}{\text{Tr}\{\exp[-\beta \hat{H}]\}} \quad . \quad (12.29)$$

Pro vnitřní energii U a volnou energii F máme

$$U = \text{Tr}\{\hat{H} \check{\rho}\} = \frac{\text{Tr}\{\hat{H} \exp[-\beta \hat{H}]\}}{\text{Tr}\{\exp[-\beta \hat{H}]\}} \quad , \quad \exp[-\beta F] = \text{Tr}\{\exp[-\beta \hat{H}]\} \quad . \quad (12.30)$$

Pro praktických výpočtů postačí rovnici pro nenormovanou matici hustoty $\check{\rho}_U = \exp[-\beta \hat{H}]$ a po výpočtu spočítat stopu pro normování. Pro nenormovanou matici hustoty máme rovnici

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

Pro jednorozměrný pohyb volné částice máme v souřadnicové reprezentaci rovnici

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

Řešením rovnice (12.32) je

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

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

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

Pro částici uzavřenou ve velkém objemu V nahradíme sumaci integrací

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

takže dostáváme

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

V–imn me si, fe pro volnou ástici musíme stopu po ítat jen ve vymezeném objemu, takže

$$\text{Tr} \rho_U = \int d^3 \bar{x} \rho_U(\bar{x}, \bar{x}, \beta) = \frac{1}{\lambda_T^3} \int d^3 \bar{x} = \frac{V}{\lambda_T^3} . \quad (12.37)$$

12.5 Lineární harmonický oscilátor

Hamiltonián je

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

V sou adnicové representaci tedy dostáváme rovnici

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

Zavedením bezrozm rných prom nných

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

p ejde rovnice (12.39) na

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

Pro velmi vysoké teploty, tj. pro $\eta \rightarrow 0$ se bude matice hustoty blífit matici hustoty volné ástice, tedy

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

Budeme proto hledat e–ení ve tvaru

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

Dosazení (12.43) do (12.41) vede na

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

Postupn dostáváme e–ení rovnic pro funkce $a(\eta)$, $b(\eta)$, $c(\eta)$. Ukáffeeme jen e–ení první z nich:

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

Konstantu η_0 musíme položit rovnu nule, abychom pro $\eta \rightarrow 0$ dostali $a(\eta) \rightarrow 1/(4\eta)$. Podobně snadno integrujeme zbývající dvě rovnice, při čemž konstanty určíme podle chování pro vysoké teploty. Druhá rovnice je

$$\frac{db}{b} = -2 \coth(2\eta) d\eta \rightarrow \ln b = -\ln[\sinh(2\eta)] + \ln A \rightarrow$$

$$b = \frac{A}{\sinh(2\eta)} . \quad (12.46)$$

Konečně třetí rovnici integrujeme přímo

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

takže

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

Pro $\eta \rightarrow 0$ máme

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

odkud srovnáním s (12.42)

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

Matice hustoty pro harmonický oscilátor je tedy

$$\rho_U(x, x', \beta) = \left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar \sinh \beta\hbar\omega} \right)^{1/2}$$

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

Pro $x' = x$ je

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

Můžeme ji také rozložit podle vlastních funkcí hamiltoniánu

$$\rho_U(x, x', \beta) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/2} \exp \left\{ - \frac{m\omega}{2\hbar} (x^2 + x'^2) \right\}$$

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

a pro $x' = x$

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

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

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

takže

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

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

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

Limitní případy jsou

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

Pro diagonální elementy máme

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

a

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

12.6 Wignerova rozdlovací funkce

Klasicky máme pro rozdlovací funkci

$$\iint f(p, x) \frac{dx dp}{2\pi\hbar} = 1, \quad (12.61)$$

$$P(x) = \int f(p, x) \frac{dp}{2\pi\hbar}, \quad P(p) = \int f(p, x) \frac{dx}{2\pi\hbar}.$$

Wigner navrhl rozdlovací funkci ve tvaru

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

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

$$P_w(x) = \int f_w(p, x) \frac{dp}{2\pi\hbar} = \int \rho\left(x + \frac{y}{2}, x - \frac{y}{2}\right) \underbrace{\frac{1}{2\pi} \int \exp\left[-\frac{i}{\hbar} p y\right] \frac{dp}{\hbar}}_{\delta(y)} dy = \rho(x, x) \quad (12.63)$$

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

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

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

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

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

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

12.7 Polariza ní matice

Velmi jednoduchý p íklad matice hustoty tvo í polariza ní matice. Prove me p í azení rovinné elektromagnetické vlny a normovaného dvourozm rného vektoru

$$\vec{E} = (E_x \vec{e}_x + E_y \vec{e}_y) \exp\left\{i \frac{\omega}{c}(z - ct)\right\} \Rightarrow$$

$$|E\rangle = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad aa^* + bb^* = 1. \quad (12.67)$$

Matici hustoty pro tento (istý) stav vytvo íme standardním zp sobem

$$\check{\rho} = |E\rangle\langle E| = \begin{pmatrix} aa^* & ab^* \\ ba^* & bb^* \end{pmatrix}. \quad (12.68)$$

Pro lineárn polarizovanou vlnu máme nap .

$$\check{\rho}_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \check{\rho}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix},$$

$$\check{\rho}_{\pi/4} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}, \quad \check{\rho}_{3\pi/4} = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 \\ -1/2 & 1/2 \end{pmatrix}. \quad (12.69)$$

Pro kruhov polarizované sv tlo máme

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

Pro nepolarizované sv tlo pak

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

Pro spinové stavové vektory ástic se spinem $1/2$ máme

$$|+z\rangle \equiv |+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |-z\rangle \equiv |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

$$|+x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|+\rangle + |-\rangle] = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |-x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|+\rangle - |-\rangle] = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad (12.72)$$

$$|+y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|+\rangle - i|-\rangle] = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}, \quad |-y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|+\rangle + i|-\rangle] = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix}.$$

Pro polariza ní matice dostáváme

$$\check{\rho}_{+z} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \check{\rho}_{-z} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \check{\rho}_{+x} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix},$$

$$\check{\rho}_{-x} = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 \\ -1/2 & 1/2 \end{pmatrix}, \quad \check{\rho}_{+y} = \begin{pmatrix} 1/2 & -i/2 \\ i/2 & 1/2 \end{pmatrix}, \quad \check{\rho}_{-y} = \begin{pmatrix} 1/2 & i/2 \\ -i/2 & 1/2 \end{pmatrix}. \quad (12.73)$$

Porovnáním (12.73) a (12.69) resp. (12.70) dostáváme analogie mezi polarizačními stavy foton a elektron .

13. Viriálový teorém

13.1 Eulerova vta o homogenních funkcích

Máme homogenní funkci N proměnných stupně k , tzn. platí

$$f(tx_1, tx_2, \dots, tx_N) = t^k f(x_1, x_2, \dots, x_N) . \quad (13.1)$$

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

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

Důkaz provedeme pro $N=2$. Máme

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

13.2 Viriálová vta

Máme-li ohraničenou funkci $f(t)$, je střední hodnota její derivace rovna nule, nebo

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

Počítáme tedy pro soustavu částic

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

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

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

Dosažením (13.6) do (13.5) dostáváme

$$\left\langle \sum_a \vec{p}_a \cdot \frac{\partial \mathbf{K}}{\partial \vec{p}_a} \right\rangle - \left\langle \sum_a \vec{r}_a \cdot \frac{\partial \Pi}{\partial \vec{r}_a} \right\rangle - 3PV = 0 . \quad (13.7)$$

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

$$2\langle K \rangle - n\langle \Pi \rangle - 3PV = 0 \quad . \quad (13.8)$$

Ke vztahu (13.8) přistupuje ještě zákon zachování energie

$$\langle K \rangle + \langle \Pi \rangle = U \quad . \quad (13.9)$$

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

14. Poruchová teorie

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

14.1 Poruchová teorie pro matici hustoty

Budeme řešit rovnici (12.31)

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

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

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial \beta} = -H_0 \rho_0 \quad . \quad (14.2)$$

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

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

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

$$\exp[\beta H_0] \rho(\beta) - 1 = - \int_0^\beta \exp[\beta' H_0] H_1 \rho(\beta') d\beta' \quad (14.4)$$

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

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

Rovnici (14.5) pak máme e-iterací metodou

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

Máme tak

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

V souadnicové reprezentaci máme (napíšeme jen první aproximaci)

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

Ve (14.8) jsme vložili jednotkové operátory

$$\int |y\rangle dy \langle y| = \int |y'\rangle dy' \langle y'| = 1 \quad . \quad (14.9)$$

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

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

Dosazení (14.10) do (14.8) dává

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

14.2 Feynman v operátorové podobě

Máme-li spočítat poruchovým postupem volnou energii

$$\exp[-\beta F] = \text{Tr}\{\exp[-\beta H]\} \quad , \quad (14.12)$$

musíme nejprve najít jakým způsobem se rozplétají operátory H_0 a H_1 ve výrazu pro matici hustoty ρ . Pro tento případ objevil Feynman zvláštní vhodný formalismus šoperátorového rozplétání. V podobě matematicky upravené formy vypadá Feynman v formalismu následovně :

14.2.1 Základní pojmy

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

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

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

$$\int_0^1 A_t d\mu_1(t) \int_0^1 B_s d\mu_2(s) \quad (14.14)$$

smysl (pokud integrál existuje), avšak může být

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

Jsou-li míry $\mu_1(t)$ a $\mu_2(s)$ soustředěny do bodů t_0 a s_0 , máme ze (14.15)

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

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

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

Platí vždy

$$\{\mathfrak{e} + \mathfrak{e}'\} = \{\mathfrak{e}\} + \{\mathfrak{e}'\} \quad . \quad (14.18)$$

Pokud všechny operátory v \mathfrak{C}' komutují s operátorem v \mathfrak{C} . Platí pak

$$\{\mathfrak{e} \mathfrak{e}'\} = \{\mathfrak{e}\} \{\mathfrak{e}'\} \quad . \quad (14.19)$$

Příklad:

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

ale

$$\begin{aligned} \exp[A_0 + B_1] &= I + (A_0 + B_1) + \frac{1}{2}(A_0 + B_1)(A_0 + B_1) + \dots = \\ &= I + A_0 + B_1 + \frac{1}{2}(A_0^2 + B_1 A_0 + A_0 B_1 + B_1^2) + \dots \end{aligned} \quad (14.21)$$

14.2.2 Typické příklady pro $g(a,b)=a.b$

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

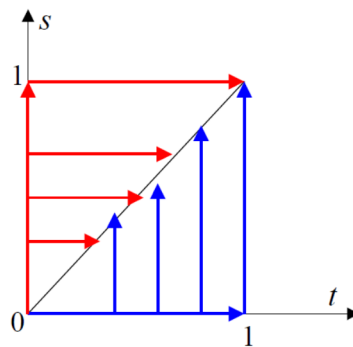
$$A = \int_0^1 A(t) dt, \quad B = \int_0^1 B(s) \delta(s-1) ds \Rightarrow \{AB\} = BA, \quad (14.22)$$

je-li naopak

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

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

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



Máme tak z jedné funkce příklady komutativních proměnných a známé funkce nekomutativních proměnných a jistě se dají konstruovat další.

14.2.3 Vlastnosti operátorů

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

V ta: Pro $A(t) \equiv A, B(t) \equiv B$ na intervalu $0 \leq t \leq 1$ platí

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

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

$$\sum_n \alpha_n = k, \quad \sum_n \beta_n = l. \quad (14.26)$$

Důkaz vychází z předchozího od integrálu

$$\left\{ \int_0^1 \dots \int_0^1 A(t_1) \dots A(t_k) B(s_1) \dots B(s_l) dt_1 \dots dt_k ds_1 \dots ds_l \right\} \quad (14.27)$$

který jsou tu integrál přes všechny permutace proměnných $t_1, \dots, t_k, s_1, \dots, s_l$

$$\left\{ \sum_{\Pi} \int_{0 \leq \Pi(t_1) \leq \dots \leq \Pi(s_l) \leq 1} \dots \int C(\Pi(s_l)) \dots C(\Pi(t_1)) dt_1 \dots dt_k ds_1 \dots ds_l \right\}, \quad (14.28)$$

kde

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

Faktor $(k+l)!$ je dán plochou (převodní tvercové oblasti o straně jednotkové délky)

vytvořenou podmínkou $0 \leq \Pi(t_1) \leq \dots \leq \Pi(s_l) \leq 1$, která se liší jenom záměnou A je $k!$,

podobně která se liší jenom záměnou B je $l!$. Máme tak například

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

V ta: Jsou-li $f, g,$ a analytické funkce splňující rovnici

$$f(x+y) = g(\xi(x), \eta(y)) \quad (14.31)$$

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

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

Pro důkaz nejprve zapíšeme mocninné rozvoje

$$f(x+y) = \sum_{k=0}^{\infty} f_k(x+y)^k = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} f_{m+n} \binom{m+n}{n} x^m y^n, \quad (14.33)$$

$$g(\xi, \eta) = \sum_{\alpha, \beta} g_{\alpha\beta} \xi^\alpha \eta^\beta = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\sum_{\alpha, \beta} g_{\alpha\beta} \xi_m(\alpha) \eta_n(\beta) \right) x^m y^n.$$

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

$$\begin{aligned}
& \left\{ g \left(\xi \left(\int_0^1 A(t) dt \right), \eta \left(\int_0^1 B(t) dt \right) \right) \right\} = \\
& \sum_{\alpha, \beta} g_{\alpha\beta} \left\{ \left[\int_0^1 A(t) dt \right]^m \left[\int_0^1 B(t) dt \right]^n \right\} \xi_m(\alpha) \eta_n(\beta) = \\
& \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \binom{m+n}{n} f_{m+n} \left\{ \left[\int_0^1 A(t) dt \right]^m \left[\int_0^1 B(t) dt \right]^n \right\} .
\end{aligned} \tag{14.34}$$

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

14.2.4 Rozpletení exponenciální funkce součtu dvou operátorů

Ve statistické fyzice se jedná o aproximativní výraz pro

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

Nejlepší sledkem v (14.32) je tedy pro nás (pro $A(t) \equiv A, B(t) \equiv B$ na intervalu $0 \leq t \leq 1$)

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

Rozvoj druhé z exponenciálních funkcí vede na

$$\begin{aligned}
& \exp[A+B] = \exp[A] + \\
& \left\{ \exp \left[\int_0^1 A(t) dt \right] \int_0^1 B(t) dt \right\} + \frac{1}{2!} \left\{ \exp \left[\int_0^1 A(t) dt \right] \left(\int_0^1 B(t) dt \right)^2 \right\} + \dots .
\end{aligned} \tag{14.37}$$

Upravíme

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

Označíme

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

a obecně

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

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

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

14.3 Nerovnost pro volnou energii (1)

Pro užití vztahu (14.41) pro výpočet volné energie je užitečné zvolit interval z $[0,1]$ na $[0, \beta]$ a zvolit operátory jako $A = -H_0$, $B = -H_1$, takže budeme mít

$$\begin{aligned} \exp[-\beta(H_0 + H_1)] &= \exp[-\beta H_0] - \int_0^{\beta} du \exp[-(\beta-u)H_0] H_1 \exp[-u H_0] + \\ &\int_0^{\beta} du_1 \int_0^{u_1} du_2 \exp[-(\beta-u_1)H_0] H_1 \exp[-(u_1-u_2)H_0] H_1 \exp[-u_2 H_0] - \dots \quad . \end{aligned} \quad (14.42)$$

Při výpočtu budeme využívat vztahu $\text{Tr}(O_1 O_2) = \text{Tr}(O_2 O_1)$, který obecně v prostoru nekonečné dimenze neplatí. Spektrum operátoru $\exp[-\beta H_0]$ však zaručuje platnost uvedené záměny. V prvním integrandu volíme $O_2 = \exp[-u H_0]$, ve druhém $O_2 = \exp[-u_2 H_0]$. Máme tedy

$$\begin{aligned} \exp[-\beta F] &= \\ \text{Tr}(\exp[-\beta(H_0 + H_1)]) &= \text{Tr}(\exp[-\beta H_0]) - \int_0^{\beta} du \text{Tr}(\exp[-\beta H_0] H_1) + \\ &\int_0^{\beta} du_1 \int_0^{u_1} du_2 \text{Tr}(\exp[-\beta H_0] \exp[(u_1-u_2)H_0] H_1 \exp[-(u_1-u_2)H_0] H_1) - \dots \quad . \end{aligned} \quad (14.43)$$

Substituce $u_1 = v$, $u_2 = v - w$ převede druhý integrál ve (14.43) na

$$\int_0^{\beta} dv \int_0^v dw \text{Tr}(\exp[-\beta H_0] \exp[w H_0] H_1 \exp[-w H_0] H_1) \quad , \quad (14.44)$$

substituce $u_1 = \beta - v$, $u_2 = w - v$ na

$$\begin{aligned} &\int_0^{\beta} dv \int_v^{\beta} dw \text{Tr}(\exp[-w H_0] H_1 \exp[-\beta H_0] \exp[w H_0] H_1) = \\ &\int_0^{\beta} dv \int_v^{\beta} dw \text{Tr}(\exp[-\beta H_0] \exp[w H_0] H_1 \exp[-w H_0] H_1) \quad . \end{aligned} \quad (14.45)$$

V poslední rovnosti jsme zaměnili pořadí operátorů ve stopě součinu s volbou $O_1 = \exp[-w H_0] H_1$. Vezmeme-li tedy průměrnou hodnotu (14.44) a (14.45), zbavíme se závislosti na proměnné v a dostáváme výraz

$$\begin{aligned} \exp[-\beta F] &= \exp[-\beta F_0] - \int_0^\beta du \operatorname{Tr}(\exp[-\beta H_0] H_1) + \\ &\frac{\beta}{2} \int_0^\beta du \operatorname{Tr}(\exp[-\beta H_0] \exp[u H_0] H_1 \exp[-u H_0] H_1) - \dots \end{aligned} \quad (14.46)$$

V dalším budeme psát $H_1 = \xi V$, tedy pro $H(\xi) = H_0 + \xi V$ je $H(0) = H_0$ a $H(1) = H$. Vlastní vektory a vlastní hodnoty operátoru H_0 budeme značit $|n\rangle$ a E_n . Pro stopy operátor ve (14.46) máme tak

$$\operatorname{Tr}(\exp[-\beta H_0] V) = \sum_n \langle n | \exp[-\beta H_0] V | n \rangle = \sum_n \exp[-\beta E_n] V_{nn} \quad (14.47)$$

a

$$\begin{aligned} \operatorname{Tr}(\exp[-\beta H_0] \exp[u H_0] V \exp[-u H_0] V) &= \\ \sum_n \sum_m \langle n | \exp[-\beta H_0] \exp[u H_0] V | m \rangle \langle m | \exp[-u H_0] V | n \rangle &= \\ \sum_{m,n} \exp[-\beta E_n] \exp[u(E_n - E_m)] V_{nm} V_{mn} \end{aligned} \quad (14.48)$$

Vztah (14.46) je te

$$\begin{aligned} \exp[-\beta F] &= \exp[-\beta F_0] - \xi \sum_n \beta V_{nn} \exp[-\beta E_n] + \\ \frac{\xi^2}{2} \sum_{m,n} \beta |V_{mn}|^2 \frac{\exp[-\beta E_m] - \exp[-\beta E_n]}{E_n - E_m} - \dots \end{aligned} \quad (14.49)$$

Volnou energii napíšeme také jako mocninný rozvoj

$$F = F_0 + \xi F_1 + \xi^2 F_2 + \dots \quad (14.50)$$

takže

$$\exp[-\beta F] = \exp[-\beta F_0] \left(1 - \xi \beta F_1 + \xi^2 \left(\frac{1}{2} \beta^2 F_1^2 - \beta F_2 \right) + \dots \right) \quad (14.51)$$

Porovnání (14.49) a (14.51) dává

$$F_1 = \exp[\beta F_0] \sum_n V_{nn} \exp[-\beta E_n] = \frac{\operatorname{Tr}(H_1 \exp[-\beta H_0])}{\operatorname{Tr}(\exp[-\beta H_0])} \quad (14.52)$$

a

$$F_2 = \frac{\beta}{2} \exp[2\beta F_0] \cdot \left(\left(\sum_n V_{nn} \exp[-\beta E_n] \right)^2 - \left(\sum_n |V_{nn}|^2 \exp[-\beta E_n] \right) \left(\sum_n \exp[-\beta E_n] \right) \right) - \frac{\beta}{2} \sum_{\substack{m,n \\ m \neq n}} |V_{mn}|^2 \frac{\exp[-\beta E_m] - \exp[-\beta E_n]}{E_n - E_m} . \quad (14.53)$$

Druhý len na pravej strane (14.53) je zjevný záporný, le nie je kladný i prvý len je vidieť z Cauchyho a Schwarzovy nerovnosti (pre skalárne součiny)

$$\left| \sum_n a_n b_n \right|^2 \leq \left(\sum_n |a_n|^2 \right) \left(\sum_n |b_n|^2 \right) , \quad (14.54)$$

zvolíme-li

$$a_n = V_{nn} \exp\left[-\frac{\beta}{2} E_n\right] , \quad b_n = \exp\left[-\frac{\beta}{2} E_n\right] . \quad (14.55)$$

Máme teda pre koeficient F_2 dokázané, že $F_2 < 0$. Pokiaľ chceme s jistotou ukázať, že platí

$$\frac{d^2 F(\xi)}{d\xi^2} < 0 \quad (14.56)$$

pre všetky ξ (teda tiež pre $\xi=1$), musíme postupne odkiaľ zobecniť. Pre ďalšie výpočty použijeme náš výsledok do tvaru

$$F \leq F_a , \quad (14.57)$$

kde

$$F_a = F_0 + \sum_n w_n V_{nn} - \frac{\beta}{2} \left(\left(\sum_n w_n |V_{nn}|^2 \right) - \left(\sum_n w_n V_{nn} \right)^2 \right) - \frac{1}{2} \sum_{\substack{m,n \\ m \neq n}} |V_{mn}|^2 \frac{w_m - w_n}{E_n - E_m} , \quad (14.58)$$

pre ktoré E_n jsou vlastní hodnoty operátoru H_0 a

$$w_n = \frac{\exp[-\beta E_n]}{\sum_n \exp[-\beta E_n]} . \quad (14.59)$$

V prvej aproximácii je možné zápis nerovnosti zkrátiť na

$$F \leq F_a , \quad F_a = F_0 + \langle H - H_0 \rangle_0 . \quad (14.60)$$

14.4 Nerovnosť pre voľnú energiu (2)

V tomto odstavci postupujeme podľa kapitoly Minimálny princíp pre voľnú energiu v knihe S.V. Tjablikov: Metody kvantovej teórie magnetizmu (Nauka, Moskva 1975).

V našej Hamiltoniáne sústavy a je $H = H_0 + H_1$. Potom platí nerovnosť

$$F \leq F_0 + \frac{\text{Tr}(H_1 \exp[-\beta H_0])}{\text{Tr}(\exp[-\beta H_0])} , \quad (14.61)$$

kde volné energie jsou

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln(\text{Tr}(\exp[-\beta H])) , \quad F_0 = -\frac{1}{\beta} \ln(\text{Tr}(\exp[-\beta H_0])) . \quad (14.62)$$

Dokaz: A H je funkcí nějakého parametru, tedy $H = H(\xi)$. Dále uvažujme veličinu $\exp[H(\xi)t]$, kde t je nějaký další parametr. Zřejmě platí

$$\frac{d}{dt} \exp[H(\xi)t] = H(\xi) \exp[H(\xi)t] . \quad (14.63)$$

Z (14.63) dostaneme

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{d}{d\xi} \exp[H(\xi)t] \right) &= \frac{d}{d\xi} \left(\frac{d}{dt} \exp[H(\xi)t] \right) = \\ &= H(\xi) \frac{d}{d\xi} \exp[H(\xi)t] + \frac{dH(\xi)}{d\xi} \exp[H(\xi)t] , \quad (14.64) \\ \frac{d}{d\xi} \exp[H(\xi)t] \Big|_{t=0} &= 0 . \end{aligned}$$

Definujme dále

$$\frac{d}{d\xi} \exp[H(\xi)t] = \exp[H(\xi)t] U(t) , \quad (14.65)$$

takže máme

$$\frac{dU(t)}{dt} = \exp[-H(\xi)t] \frac{dH(\xi)}{d\xi} \exp[H(\xi)t] , \quad U(t) \Big|_{t=0} = 0 . \quad (14.66)$$

Z předchozích dvou vztahů dostáváme

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} \exp[H(\xi)] &= \exp[H(\xi)] U(1) = \\ &= \exp[H(\xi)] \int_0^1 \exp[-H(\xi)t] \frac{dH(\xi)}{d\xi} \exp[H(\xi)t] dt . \quad (14.67) \end{aligned}$$

Vezme tedy speciální případ $H(\xi) = A + \xi B$ a počítejme stopu obou stran rovnice (14.67)

$$\begin{aligned} \text{Tr}\left(\frac{d}{d\xi}\exp[A+\xi B]\right) &= \frac{d}{d\xi}\text{Tr}(\exp[A+\xi B]) = \\ \text{Tr}\left(\exp[A+\xi B]\int_0^1 \exp[-(A+\xi B)t]B\exp[(A+\xi B)t]dt\right) &= \\ \text{Tr}(\exp[A+\xi B]B) \quad , \end{aligned} \quad (14.68)$$

takže

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi}\text{Tr}(\exp[A+\xi B]) &= \text{Tr}(\exp[A+\xi B]B) \Rightarrow \\ \frac{d^2}{d\xi^2}\text{Tr}(\exp[A+\xi B]) &= \frac{d}{d\xi}\text{Tr}(\exp[A+\xi B]B) = \\ \text{Tr}\left(\exp[A+\xi B]\int_0^1 \exp[-(A+\xi B)t]B\exp[(A+\xi B)t]dt\right)B \quad . \end{aligned} \quad (14.69)$$

Stopu spoítáme pomocí vlastních vektorů operátoru $H(\xi) = A + \xi B$

$$(A + \xi B)|n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle \quad . \quad (14.70)$$

Máme

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{d\xi^2}\text{Tr}(\exp[A+\xi B]) &= \\ \sum_n \sum_m \exp[\varepsilon_n] \int_0^1 \exp[-\varepsilon_n t] B_{nm} \exp[\varepsilon_m t] dt B_{mn} &= \\ \sum_{n,m} |B_{mn}|^2 \frac{\exp[\varepsilon_m] - \exp[\varepsilon_n]}{\varepsilon_m - \varepsilon_n} \geq 0 \quad . \end{aligned} \quad (14.71)$$

Platí

$$\begin{aligned} \frac{d^2 f}{d\xi^2} \geq 0 &\Rightarrow \int_0^\xi f''(t) dt = f'(\xi) - f'(0) \geq 0 \Rightarrow \\ \int_0^\xi (f'(t) - f'(0)) dt &= f(\xi) - f(0) - f'(0)\xi \geq 0 \quad . \end{aligned} \quad (14.72)$$

Pro stopu operátor plyne z (14.71)

$$\text{Tr}(\exp[A+\xi B]) \geq \text{Tr}(\exp[A]) + \text{Tr}(\exp[A]B) \quad . \quad (14.73)$$

Zvolíme nyní $\xi=1$ a dále

$$A = -\beta H_0 \quad , \quad B = -\beta(H_1 - \bar{H}_1) \quad , \quad \bar{H}_1 = \frac{\text{Tr}(H_1 \exp[-\beta H_0])}{\text{Tr}(\exp[-\beta H_0])} \quad . \quad (14.74)$$

Po malé úpravě dostaneme

$$\text{Tr}(\exp[-\beta(H_0 + H_1)]) \geq \exp[-\beta \bar{H}_1] \text{Tr}(\exp[-\beta H_0]) \quad . \quad (14.75)$$

Po zlogaritmování a dosazení výraz pro volnou energii dostáváme vztah (14.61), který jsme m li dokázat.

15. P íklady poufití poruchové teorie

15.1 Klasická aproximace

Vyjdeme ze vztah (14.58) a (14.59)

$$F_a = F_0 + \sum_n w_n V_m - \frac{\beta}{2} \left(\left(\sum_n w_n |V_{nn}|^2 \right) - \left(\sum_n w_n V_{nn} \right)^2 \right) - \frac{1}{2} \sum_{\substack{m,n \\ m \neq n}} |V_{mn}|^2 \frac{w_m - w_n}{E_n - E_m} \quad , \quad (15.1)$$

$$w_n = \frac{\exp[-\beta E_n]}{\sum_n \exp[-\beta E_n]} \quad .$$

Pro vysoké teploty (malé hodnoty β), kdy jsou rozdíly mezi energiovými hladinami malé ve srovnání s $k_B T$, m fme aproximovat

$$\frac{w_m - w_n}{E_n - E_m} = w_n \frac{\exp[\beta(E_n - E_m)] - 1}{E_n - E_m} \approx \beta w_n \quad , \quad (15.2)$$

takf e dostáváme

$$F = F_0 + \sum_n w_n V_{nn} - \frac{\beta}{2} \left(\sum_n w_n \underbrace{\sum_m V_{nm} V_{mn}}_{(V^2)_{nn}} - \left(\sum_n w_n V_{nn} \right)^2 \right) \quad . \quad (15.3)$$

Zavedeme-li pro střední hodnotu ozna ení

$$\langle f \rangle = \sum_n w_n f_n \quad , \quad (15.4)$$

m fme (15.3) zapsat jako

$$F = F_0 + \langle V \rangle - \frac{1}{2k_B T} \langle (V - \langle V \rangle)^2 \rangle \quad . \quad (15.5)$$

K tomuto výrazu dosp jeme klasickým výpo tem (árka u integrálu znamená, f e ekvivalentní oblasti fázového prostoru se berou jen jednou)

$$\exp\left[-\frac{F}{k_B T}\right] = \int' \exp\left[-\frac{E_0(p, q) + \xi V(p, q)}{k_B T}\right] d\Gamma \approx \int' \exp\left[-\frac{E_0(p, q)}{k_B T}\right] \left(1 - \xi \frac{V(p, q)}{k_B T} + \frac{1}{2} \xi^2 \left(\frac{V(p, q)}{k_B T}\right)^2\right) d\Gamma \quad . \quad (15.6)$$

Volnou energii také napíšeme jako $F \approx F_0 + \xi F_1 + \xi^2 F_2$, výraz na levé straně je pak

$$\exp\left[-\frac{F}{k_B T}\right] \approx \exp\left[-\frac{F_0}{k_B T}\right] \left[1 - \xi \frac{F_1}{k_B T} + \xi^2 \left(\frac{1}{2} \left(\frac{F_1}{k_B T}\right)^2 - \frac{F_2}{k_B T}\right)\right]. \quad (15.7)$$

Porovnáme koeficienty u mocnin ξ a dostáváme (položíme pak jako obvykle $\xi=1$)

$$F = F_0 + \int' \exp\left[\frac{F_0 - E_0(p, q)}{k_B T}\right] \left[V(p, q) - \frac{(V(p, q))^2}{2k_B T} \right] d\Gamma + \frac{1}{2k_B T} \left(\int' \exp\left[\frac{F_0 - E_0(p, q)}{k_B T}\right] V(p, q) d\Gamma \right)^2, \quad (15.8)$$

kde

$$F_0 = -k_B T \ln \int' \exp\left[-\frac{E_0(p, q)}{k_B T}\right] d\Gamma. \quad (15.9)$$

Zavedením označení pro střední hodnotu

$$\langle f \rangle = \int' f(p, q) \exp\left[\frac{F_0 - E_0(p, q)}{k_B T}\right] d\Gamma \quad (15.10)$$

přejde (15.8) na (15.5).

15.2 Anharmonický oscilátor

Jestliže přibereme ve výrazu pro lineární oscilátor kubický člen v rozvoji potenciální energie, je vhodné uhloupodu předpokládat, že střední poloha není $x=0$, ale nějaký obecný bod $x=a$. Máme pak

$$H = H_0 + H_1, \quad (15.11)$$

kde

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}(x-a)^2, \quad H_1 = f x^3 + \frac{m\omega^2}{2} [x^2 - (x-a)^2]. \quad (15.12)$$

Přejdeme k nové souřadnici $y = x - a$, takže

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} y^2, \quad (15.13)$$

$$H_1(y) = f y^3 + 3f a y^2 + (3f a + m\omega^2) a y + \left(f a + \frac{m\omega^2}{2}\right) a^2.$$

Ze vztahu (12.52)

$$\rho_U(y, y, T) = \left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar \sinh \frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{m\omega}{\hbar} y^2 \tanh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right] \quad (15.14)$$

spočteme volnou energii

$$\exp \left[\frac{F_0}{k_B T} \right] = \frac{1}{\int_{-\infty}^{\infty} \rho_U(x, x, T) dx} = 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T}, \quad (15.15)$$

takže pro normovanou matici hustoty máme

$$\rho(y, y, T) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \tanh \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{m\omega}{\hbar} y^2 \tanh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right]. \quad (15.16)$$

Liché mocniny y ve výrazu pro $H_1(y)$ dají při výpočtu střední hodnoty nulový příspěvek, takže zůstává jen

$$\begin{aligned} \langle H_1 \rangle &= \left(f a + \frac{m\omega^2}{2} \right) a^2 \int_{-\infty}^{\infty} \rho(y, y, T) dy + 3 f a \int_{-\infty}^{\infty} y^2 \rho(y, y, T) dy = \\ &= \left(f a + \frac{m\omega^2}{2} \right) a^2 + \frac{3}{2} f a \frac{\hbar}{m\omega} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T}. \end{aligned} \quad (15.17)$$

Zanedbáme člen $f a^3$, takže při minimalizaci $\langle H_1 \rangle$ vzhledem k zatím volnému parametru a dostaneme

$$a = -\frac{3f}{2} \frac{\hbar}{m^2 \omega^3} \coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T}. \quad (15.18)$$

Dosazení (15.18) do (15.17) dává (opět při zanedbání členu $f a^3$)

$$\langle H_1 \rangle = -\frac{1}{2} m \omega^2 a^2 = -\frac{9}{8} f^2 \frac{\hbar^2}{m^3 \omega^4} \left(\coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \quad (15.19)$$

a tedy

$$F \approx k_B T \ln \left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) - \frac{9}{8} f^2 \frac{\hbar^2}{m^3 \omega^4} \left(\coth \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2. \quad (15.20)$$

15.3 Pohyb v ohraničené oblasti (jednorozměrný problém)

V tomto případě je

$$H = H_0 + H_1 = \frac{p^2}{2m} + V(x), \quad (15.21)$$

kde

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}(x-a)^2, \quad H_1 = V(x) - \frac{m\omega^2}{2}(x-a)^2. \quad (15.22)$$

Máme v principu minimalizovat $\langle H_1 \rangle$

$$\langle H_1 \rangle = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \tanh \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{m\omega}{\hbar} y^2 \tanh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right] \left\{ V(y+a) - \frac{m\omega^2}{2} y^2 \right\} dy \quad (15.23)$$

vzhledem k parametr m a a , tj. získat rovnice

$$\frac{\partial \langle H_1 \rangle}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial \langle H_1 \rangle}{\partial \omega} = 0 \quad (15.24)$$

a řešení je vzhledem k této parametr m . Pro jiný není velmi speciální tvar potenciálu je to úloha určená k numerickému řešení.

15.4 Viriálový teorém po druhé

Budeme uvažovat o změnách souvisejících s infinitesimální změnou lineárních rozměrů

$$L \rightarrow L + \varepsilon L. \quad (15.25)$$

Předtím připomeneme, že platí

$$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = - \left. \frac{\partial F}{\partial L} \frac{dL}{dV} \right|_T = - \frac{1}{3V^{2/3}} \left. \frac{\partial F}{\partial L} \right|_T \Rightarrow 3PV = -L \left. \frac{\partial F}{\partial L} \right|_T. \quad (15.26)$$

Máme

$$F_{L(1+\varepsilon)} \approx F_L + \left\langle H_{L(1+\varepsilon)} - H_L \right\rangle_{H_L}. \quad (15.27)$$

Hamiltonián nerelativistických částic, jejichž interakce je binární a závisí pouze na vzdálenosti dané dvojice je

$$H_L = \sum_a \frac{p_a^2}{2m_a} + \sum_{\substack{a,b \\ a < b}} V(r_{ab}). \quad (15.28)$$

Potom

$$H_{L(1+\varepsilon)} = \sum_a \frac{p_a^2}{2m_a(1+\varepsilon)^2} + \sum_{\substack{a,b \\ a < b}} V((1+\varepsilon)r_{ab}) \approx$$

$$H_L + \varepsilon \left\{ -2 \sum_a \frac{p_a^2}{2m_a} + \sum_{\substack{a,b \\ a < b}} r_{ab} V'(r_{ab}) \right\}, \quad (15.29)$$

a tedy

$$\frac{1}{\varepsilon} \langle H_{L(1+\varepsilon)} - H_L \rangle_{H_L} = -2 \left\langle \sum_a \frac{p_a^2}{2m_a} \right\rangle + \left\langle \sum_{\substack{a,b \\ a < b}} r_{ab} V'(r_{ab}) \right\rangle . \quad (15.30)$$

Upravujeme

$$L \frac{\partial F}{\partial L} \approx L \frac{F_{L(1+\varepsilon)} - F_L}{L\varepsilon} = \frac{\langle H_{L(1+\varepsilon)} - H_L \rangle_{H_L}}{\varepsilon} . \quad (15.31)$$

Vztahy (15.26) a (15.30) dosazeny do (15.31) dávají viriálový teorém

$$3PV = 2 \left\langle \sum_a \frac{p_a^2}{2m_a} \right\rangle - \left\langle \sum_{\substack{a,b \\ a < b}} r_{ab} V'(r_{ab}) \right\rangle . \quad (15.32)$$

15.5 Invariance volné energie

Pokud je hamiltonián pozm n n n jakou infinitezimální transformací charakterizovanou parametrem ε

$$H \rightarrow H(\varepsilon) \quad (15.33)$$

a volná energie se p itom nezmní

$$F = F(\varepsilon) , \quad (15.34)$$

dostáváme vztah

$$\langle H(\varepsilon) - H \rangle_H = 0 \Rightarrow \left\langle \frac{\partial H(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \Big|_{\varepsilon=0} \right\rangle = 0 . \quad (15.35)$$

V p ípad se zm nou kály sou adnic a hamiltoniánem (15.28) je podmínkou konstantní volné energie nezávislost F na objemu (tedy $P=0$). Dostáváme tak

$$-2 \left\langle \sum_a \frac{p_a^2}{2m_a} \right\rangle + \left\langle \sum_{\substack{a,b \\ a < b}} r_{ab} V'(r_{ab}) \right\rangle = 0 . \quad (15.36)$$

16. Nerovnováhný ideální plyn

16.1 Základní pojmy

Každý makroskopický stav ideálního plynu budeme charakterizovat následujícím zp sobem. Rozd líme v-echny možné kvantové stavy do t íd blízkých stav ó každá t ída obsahuje p edev-ím stavy s velmi blízkou energií. T ídy o íslujeme pomocí index $j=1,2,\dots$ Po et stav v každé t íd ozna íme jako G_j , po et ástic v této t íd jako N_j . Stav soustavy

je tedy pln charakterizován souborem ísel $\{N_j\}$. P edpokládáme p irozen , fe G_j , ale také N_j jsou velká ísla.

Entropie soustavy je úm rná statistické váze daného makrostavu ó tedy po tu zp sob , kterými lze tento stav realizovat. Jednotlivé tídy považujeme za nezávislé podsoustavy, máme tedy pro statistickou váhu celé soustavy

$$\Delta\Gamma = \prod_j \Delta\Gamma_j . \quad (16.1)$$

16.2 Klasický plyn

Základním p edpokladem pro klasickou soustavu je, fe obsazení kvantových hladin je velmi ídké, tj. $\bar{n}_j = N_j/G_j \ll 1$ (p ítom ale po ád N_j je dostate n velké). M feme tak p edpokládat, fe se ástice umis ují na hladiny nezávisle jedna na druhé (malá pravd podobnost, fe se špotkajíõ na ur íté hladin). Potom jde o pravd podobnost obsazení každou z N_j ástic jednoho z G_j stav ó variace s opakováním ó ale pod lenou po tem permutací N_j ástic (ástice jsou stejné)

$$\Delta\Gamma_j = \frac{G_j^{N_j}}{N_j!} . \quad (16.2)$$

Pro entropii tak máme

$$S = k_B \ln\Delta\Gamma = k_B \sum_j \ln\Delta\Gamma_j = k_B \sum_j (N_j \ln G_j - \ln(N_j!)) . \quad (16.3)$$

Po aproximaci

$$\ln(N!) \approx N \ln \frac{N}{e} \quad (16.4)$$

dostáváme pro entropii výraz

$$S = k_B \sum_j N_j \ln \frac{e G_j}{N_j} . \quad (16.5)$$

Vztah (16.5) p epí-eme pomocí obsazovacích ísel na

$$S = k_B \sum_j G_j \bar{n}_j \ln \frac{e}{\bar{n}_j} . \quad (16.6)$$

Ve stavu statistické rovnováhy nabývá entropie maximální hodnoty. Zapí-eme-li dopl ující podmínky

$$\sum_j N_j = \sum_j G_j \bar{n}_j = N , \quad \sum_j \varepsilon_j N_j = \sum_j \varepsilon_j G_j \bar{n}_j = U , \quad (16.7)$$

hledáme extrém metodou Lagrangeových multiplikátor

$$\frac{\partial}{\partial \bar{n}_k} (S + \alpha N + \beta U) = 0 \quad . \quad (16.8)$$

Derivování dává

$$G_k (-k_B \ln \bar{n}_k + \alpha + \beta \varepsilon_k) = 0 \quad , \quad (16.9)$$

odkud pro obsazovací íslo

$$\bar{n}_k = \exp \left[\frac{1}{k_B} (\alpha + \beta \varepsilon_k) \right] \quad . \quad (16.10)$$

Konstanty ur íme z termodynamického vztahu, kdy p í konstantním objemu je

$$dU = T dS + \mu dN \quad , \quad (16.11)$$

takže

$$\alpha = \frac{\mu}{T} \quad , \quad \beta = -\frac{1}{T} \quad (16.12)$$

a dostáváme skute n Boltzmannovo rozd lení

$$\bar{n}_k = \exp \left[\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_B T} \right] \quad . \quad (16.13)$$

Poznámka: P í kvasiklasické situaci je

$$G_j = \frac{\Delta p_{(j)} \Delta q_{(j)}}{(2\pi\hbar)^s} = \Delta \tau_{(j)} \quad , \quad N_j = n(p_{(j)}, q_{(j)}) \Delta \tau_{(j)} \quad , \quad (16.14)$$

kde s je počet stup volnosti. P ejdeme pak od sumace k integraci a pro entropii dostáváme vztah

$$S = k_B \int n \ln \frac{e}{n} d\tau \quad . \quad (16.15)$$

16.3 Fermiho plyn

V každém kvantovém stavu m ňe být jen jedna ástice, ale celkov ě je mnoho N_j stále velmi velké íslo, stejného ádu jako G_j . Vzhledem k vlastnostem fermion ě je statistická váha po tem kombinací bez opakování, takže máme

$$\Delta \Gamma_j = \frac{G_j!}{(G_j - N_j)! N_j!} \quad . \quad (16.16)$$

Entropie je (v-echny faktoriály aproximujeme vztahem (16.4))

$$S = k_B \sum_j \left\{ G_j \ln G_j - N_j \ln N_j - (G_j - N_j) \ln (G_j - N_j) \right\} \quad (16.17)$$

nebo p epsáno pomocí obsazovacích ísel

$$S = -k_B \sum_j G_j \left\{ \bar{n}_j \ln \bar{n}_j + (1 - \bar{n}_j) \ln(1 - \bar{n}_j) \right\} . \quad (16.18)$$

P idáním doplujících podmínek (16.7) a nalezením maximální hodnoty entropie dostaneme pro rovnovážný stav Fermi-Diracova rozdělení

$$\bar{n}_k = \frac{\exp\left[\frac{\alpha + \beta \varepsilon_k}{k_B}\right]}{\exp\left[\frac{\alpha + \beta \varepsilon_k}{k_B}\right] + 1} \quad (16.19)$$

neboli po dosazení ze (16.12)

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}\right] + 1} . \quad (16.20)$$

V jaké limit přejdeme od statistické váhy (16.16) ke klasické, dané vztahem (7.15)? Potřebné úpravy jsou

$$\begin{aligned} (G_j - N_j)! &\approx (G_j - N_j) \ln \frac{G_j - N_j}{e} = \\ G_j \ln \frac{G_j}{e} - N_j \ln G_j + N_j + (G_j - N_j) \ln \left(1 - \frac{N_j}{G_j}\right) &\approx G_j! G_j^{-N_j} , \end{aligned} \quad (16.21)$$

kde zanedbáváme zbytek

$$N_j \ln G_j + N_j + (G_j - N_j) \ln \left(1 - \frac{N_j}{G_j}\right) \approx \frac{N_j^2}{2G_j} . \quad (16.22)$$

16.4 Boseho plyn

Na rozdíl od fermionů může být každý kvantový stav obsazen libovolným počtem bosonů. Statistická váha je daná počtem kombinací s opakováním. Standardní představa o výpočtu uvažuje rozmístění N_j kuliček do G_j přihrádek. Jde tedy o počet možných uspořádání souboru $G_j - 1 + N_j$ hranic mezi přihrádkami a kuličkami a to je $(G_j - 1 + N_j)!$. Pak je třeba nezapomínat identická uspořádání (hranice jsou stejné, kuličky jsou stejné). Statistická váha je tedy

$$\Delta \Gamma_j = \frac{(G_j + N_j - 1)!}{(G_j - 1)! N_j!} . \quad (16.23)$$

Při výpočtu entropie kromě přibližného vyjádření logaritmu faktoriálu velkých čísel podle (16.4) zanedbáme také jedničku oproti G_j a dostáváme

$$S = k_B \sum_j \left\{ (G_j + N_j) \ln(G_j + N_j) - N_j \ln N_j - G_j \ln G_j \right\} \quad (16.24)$$

nebo p epsáno pomocí obsazovacích ísel

$$S = k_B \sum_j G_j \left\{ (1 + \bar{n}_j) \ln(1 + \bar{n}_j) - \bar{n}_j \ln \bar{n}_j \right\} \quad (16.25)$$

P idáním dopl ujících podmínek (16.7) a nalezením maximální hodnoty entropie dostaneme pro rovnovážný stav Bose ó Einsteinovo rozd lení

$$\bar{n}_k = \frac{\exp\left[\frac{\alpha + \beta \varepsilon_k}{k_B}\right]}{1 - \exp\left[\frac{\alpha + \beta \varepsilon_k}{k_B}\right]} \quad (16.26)$$

neboli po dosazení ze (16.12)

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}\right] - 1} \quad (16.27)$$

Pro p echod od statistické váhy (16.23) ke klasické hodnot (7.15) upravujeme

$$\begin{aligned} (G_j + N_j - 1)! &\approx (G_j - 1 + N_j) \ln \frac{G_j - 1 + N_j}{e} = \\ (G_j - 1) \ln \frac{G_j - 1}{e} + N_j \ln(G_j - 1) - N_j + (G_j - 1 + N_j) \ln\left(1 + \frac{N_j}{G_j - 1}\right) &\approx G_j! G_j^{N_j} \end{aligned} \quad (16.28)$$

kde zanedbáváme (je vhodné zaznamenávat každý krok aproximací, i kdyfl vypadá zcela triviáln)

$$(G_j - 1 + N_j) \ln\left(1 + \frac{N_j}{G_j - 1}\right) - N_j \approx -\frac{N_j^2}{2G_j} \quad (16.29)$$

U boson mohou nastávat situace, kdy po et ástic je mnohem v t-í nefl po et hladin ó $\bar{n}_k \gg 1$, tedy situace opa ná ke klasické statistice. V takovém p ípad upravujeme

$$\begin{aligned} (G_j + N_j - 1)! &\approx (G_j - 1 + N_j) \ln \frac{G_j - 1 + N_j}{e} = \\ N_j \ln \frac{N_j}{e} + (G_j - 1) \ln N_j - (G_j - 1) + (G_j - 1 + N_j) \ln\left(1 + \frac{G_j - 1}{N_j}\right) &\approx N_j! N_j^{G_j - 1} \end{aligned} \quad (16.30)$$

a statistická váha je pak

$$\Delta \Gamma_j = \frac{N_j^{G_j - 1}}{(G_j - 1)!} \quad (16.31)$$

Entropie takového stavu je (op t zanedbáváme jedni ku oproti G_j)

$$S = k_B \sum_j G_j \ln \frac{e N_j}{G_j} . \quad (16.32)$$

17. Fluktuační

17.1 Gaussovo rozdělení

Entropie jako funkce energií podsoustav určuje hustotu pravděpodobnosti výskytu těchto energií ve výrazu $\exp[S/k_B]$. Jestliže energie závisí na nějakém parametru x , můžeme proto pravděpodobnost, že parametr x leží v intervalu $(x, x+dx)$ zapsat jako

$$w(x)dx, \quad w(x) = \text{konst.} \exp\left[\frac{S(x)}{k_B}\right] . \quad (17.1)$$

Tento vztah poprvé uvedl Einstein (Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Zustandes, Annalen der Physik 33 (1910), 1275–1298). Úvahy, které vedly ke vztahu (17.1) jsou zcela v rámci klasické fyziky. Uveďme tedy nejprve podmínky toho, aby kvantové fluktuační byly zanedbatelné s fluktuačními termodynamickými. Kvantová neurčitost ΔE stanovení energie při změně veličiny x s přesností Δx musí být alespoň

$$\Delta E \Delta x \sim \hbar \dot{x} \sim \hbar \frac{x}{\tau} , \quad (17.2)$$

kde τ je doba charakterizující rychlost, s jakou se mění veličina x s hodnotami mimo statistickou rovnováhu. Tato doba může být blízká relaxační době, ale také perioda jakýchsivybuzených vln. Předpokládáme $\Delta x \ll x$, odkud

$$\Delta E \gg \frac{\hbar}{\tau} . \quad (17.3)$$

S touto neurčitostí energie je spojena neurčitost entropie

$$\frac{\Delta S}{k_B} \gg \frac{\hbar}{\tau k_B T} . \quad (17.4)$$

Pro platnost klasického vztahu (17.1) je nutné, aby kvantová neurčitost entropie byla malá ve srovnání s Boltzmannovou konstantou, tedy musí platit

$$\tau \gg \frac{\hbar}{k_B T} . \quad (17.5)$$

Vztah (17.5) je hledanou podmínkou pro to, aby termodynamické fluktuační veličiny byly kvantovými. Je vidět, že pro nízkých teplotách nebo pro rychlých změnách sledované veličiny tato podmínka nebude splněna.

Předpokládejme vhodnou volbu počátku odeítání veličiny x , tj. předpokládejme $\langle x \rangle = 0$.

Entropie $S(x)$ má maximum v $x = \langle x \rangle = 0$ (rovnovážný stav), proto máme

$$\left. \frac{\partial S}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \right|_{x=0} < 0, \quad (17.6)$$

odkud

$$\frac{S(x)}{k_B} \approx \frac{S(0)}{k_B} - \frac{\beta}{2} x^2, \quad \beta > 0 \quad (17.7)$$

a

$$w(x) dx = \left(\frac{\beta}{2\pi} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{\beta}{2} x^2 \right] dx. \quad (17.8)$$

Normovací konstanta je zvolena z předpokladu $-\infty < x < \infty$. Vztah (17.7) jsme sice odvodili pro malé hodnoty $|x|$, ale vzhledem k rychlému poklesu Gaussovy křivky se rozšířením intervalu nedopouštíme znatelné chyby. Stejná hodnota druhé mocniny fluktuační je

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 w(x) dx = \frac{1}{\beta}, \quad (17.9)$$

takže můžeme vztah (17.8) psát také jako

$$w(x) dx = \frac{1}{(2\pi \langle x^2 \rangle)^{1/2}} \exp \left[-\frac{x^2}{2 \langle x^2 \rangle} \right] dx. \quad (17.10)$$

Pro hladkou funkci $f(x)$ s od nulou různou první derivací v $x=0$ dostáváme

$$\langle (\Delta f)^2 \rangle = \langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle = \left(\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x=0} \right)^2 \langle x^2 \rangle. \quad (17.11)$$

17.2 Gaussovo rozdělení pro n kolik proměnných

Pokud je entropie funkcí n parametrů $S(x_1, \dots, x_n)$, je rozvoj v okolí rovnovážného stavu

$$\frac{S}{k_B} = \frac{S_0}{k_B} - \frac{1}{2} \beta_{ik} x_i x_k, \quad \beta_{ik} = \beta_{ki}. \quad (17.12)$$

Přijímáme s určitou konvencí, že se opakující se indexy se sítá od 1 do n . Hustota pravděpodobnosti w je nyní dána vztahem

$$w = A \exp\left[-\frac{1}{2} \beta_{ik} x_i x_k\right], \quad \int \dots \int w dx_1 \dots dx_n = 1. \quad (17.13)$$

Transformace $x_i = a_{ik} x'_k$ bude diagonalizovat kvadratickou formu, pokud

$$\beta_{ik} a_{ir} a_{ks} = \delta_{rs} \Rightarrow \beta_{ik} x_i x_k = \delta_{rs} x'_r x'_s. \quad (17.14)$$

Z maticového vyjádření dostaneme pro determinanty

$$\beta a^2 = 1 \Rightarrow (\det a)^2 = \det \beta. \quad (17.15)$$

Víme, že $|\det a|$ je Jakobián transformace, takže máme

$$A |\det a| \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{1}{2} x^2\right] dx \right)^n = \frac{A (2\pi)^{n/2}}{(\det \beta)^{1/2}} = 1. \quad (17.16)$$

Pro hustotu pravděpodobnosti w tak máme

$$w = \frac{(\det \beta)^{1/2}}{(2\pi)^{n/2}} \exp\left[-\frac{1}{2} \beta_{ik} x_i x_k\right]. \quad (17.17)$$

Zavedeme veličiny X_i termodynamicky sdružené k x_i vztahem

$$X_i = -\frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial x_i} = \beta_{ik} x_k. \quad (17.18)$$

Vzhledem k lineární závislosti v (17.18) platí i inverzní vztah, je-li S vyjádřena pomocí X_i , máme

$$x_i = -\frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial X_i}, \quad \frac{S}{k_B} = \frac{S_0}{k_B} - \frac{1}{2} (\beta^{-1})_{ik} X_i X_k. \quad (17.19)$$

Střední hodnoty součinů $x_i X_k$ spočteme pomocí integrace per partes

$$\langle x_i X_k \rangle = \frac{(\det \beta)^{1/2}}{(2\pi)^{1/2}} \int \dots \int x_i \left(-\frac{\partial}{\partial x_k} \exp\left[-\frac{1}{2} \beta_{ik} x_i x_k\right] \right) dx_1 \dots dx_n = \delta_{ik}. \quad (17.20)$$

Vynásobením matice středních hodnot $\langle x_i X_k \rangle$ maticí β^{-1} nebo maticí β dostáváme další vztahy, takže celkově můžeme psát

$$\langle x_i X_k \rangle = \delta_{ik}, \quad \langle X_i X_k \rangle = \beta_{ik}, \quad \langle x_i x_k \rangle = (\beta^{-1})_{ik}. \quad (17.21)$$

Platí-li pro n které dva parametry (označíme je x_1 a x_2) $\langle x_1 x_2 \rangle = 0$, pak jsou fluktuace tohoto parametru statisticky nezávislé. Integrujeme-li hustotu pravděpodobnosti přes všechny zbývající proměnné, zůstane pouze

$$w_{12} = \text{konst.} \exp \left[-\frac{1}{2} \beta'_{11} x_1^2 - \beta'_{12} x_1 x_2 - \frac{1}{2} \beta'_{22} x_2^2 \right]. \quad (17.22)$$

Z (17.21) máme

$$\langle x_1 x_2 \rangle = 0 \Rightarrow (\beta'^{-1})_{12} = 0 \Rightarrow \beta'_{12} = 0. \quad (17.23)$$

Poslední implikace plyne z $(\beta'^{-1})_{12} = -\beta'_{12} / \det \beta'$. Rozpadá se tedy (17.22) na součin dvou nezávislých Gaussových rozdělení. Tvzení v opačném směru je triviální: jsou-li parametry nezávislé, je $\langle x_1 x_2 \rangle = \langle x_1 \rangle \langle x_2 \rangle$ a proto máme všechny stejné hodnoty parametrů volbou počátku rovny nule, je $\langle x_1 x_2 \rangle = 0$.

17.3 Fluktuace termodynamických veličin

Odvodíme nejprve potřebný výraz pro R_{\min} . Uvažujme soustavu (těleso) uzavřenou v rozsáhlém vnějším prostředí, jehož teplota T_0 a tlak P_0 se liší od teploty T a tlaku P tělesa. Těleso může vykonávat práci nad jakým objektem, který je tepelně izolován jak od studovaného tělesa, tak od vnějšího prostředí. Všechny tyto podsoustavy (těleso, objekt, vnější prostředí) tvoří dohromady uzavřenou soustavu. Vnější prostředí má tak velký objem a energii, že změna těchto veličin způsobená změnami tělesa nevede k pozorovatelným změnám tlaku a teploty prostředí, takže je můžeme považovat za konstantní.

Pokud by vnější prostředí neexistovalo, byla by práce konaná tělesem nad objektem jednoznačně dána změnou energie tělesa mezi počátečním a koncovým stavem. Existence prostředí činí výsledek nejednoznačným a vzniká opět otázka o maximální hodnotě práce, kterou může těleso vykonat při dané změně stavu. Pokud při přechodu z jednoho stavu do druhého koná těleso práci nad vnějším objektem, potom při opačném přechodu musí konat práci vnější objekt nad tělesem. Najdeme-li tedy při přechodu mezi dvěma stavy tělesa maximální hodnotu práce R_{\max} , je to zároveň hodnota minimální práce R_{\min} , kterou při opačném přechodu vykoná vnější objekt nad tělesem.

V případě přechodu si těleso může vyměňovat teplo i práci s vnějším prostředím. Při změně stavu se tedy celková změna energie tělesa skládá ze tří částí: z práce konané nad tělesem vnějším objektem R , z práce konané prostředím a tepla získaného z prostředí. Jak jsme již uvedli, velké rozměry prostředí umožní považovat jeho tlak a teplotu za konstantní,

je tedy práce konaná vn j-ím prost edím nad t lesem rovna $P_0 \Delta V_0$ a p edané množství tepla $-T_0 \Delta S_0$. Indexy nula pat í veli inám charakterizujícím vn j-í prost edí. Máme tedy

$$\Delta U = R + P_0 \Delta V_0 - T_0 \Delta S_0 \quad .$$

(Na levé stran je zm na vnit ní energie t lesa, ale na pravé stran jsou práce a teplo vn j-ích zdroj , proto opa ná znaménka oproti konvenci první v ty). Ze zachování celkového objemu a zákonu rostoucí entropie máme

$$\Delta V + \Delta V_0 = 0 \quad , \quad \Delta S + \Delta S_0 \geq 0 \quad .$$

Dosazením dostáváme nerovnost

$$R \geq \Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V \quad . \quad (17.24)$$

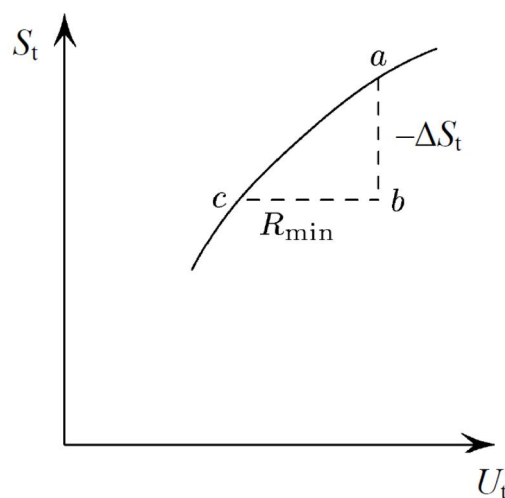
Rovnost je dosažena p i vratném d ji ó op t docházíme k záv ru, že p echod je realizován s minimální vynaloženou prací (a opa ný p echod s maximální vykonanou prací), je-li d j vratný. Máme

$$R_{\min} = \Delta(U - T_0 S + P_0 V) \quad . \quad (17.25)$$

Minimální práci lze také interpretovat následujícím zp sobem. Ozna me S_t celkovou entropii soustavy t lesa plus prost edí a U_t celkovou energii. Pokud jsou t lesa a prost edí v rovnováze, platí

$$S_t = S_t(U_t) \quad .$$

Nejsou-li v rovnováze, je celková entropie soustavy (p i dané hodnot celkové energie) men í o $-\Delta S_t$ (p irozen $\Delta S_t < 0$). Na obrázku tomu odpovídá úse ka ab . Horizontální úse ka



cb odpovídá zm n energie p i vratnému d ji ó p echodu od stavu t lesa v rovnováze s prost edím do stavu, odpovídajícího bodu b . Ukázali jsme, že p i vratném d ji je práce

potřebná k tomuto pochodu minimální. Poněvadfl uvažujeme jen o malých odchylkách od rovnováhy, můžeme podle obrázku psát

$$-\Delta S_t = \frac{dS_t(U_t)}{dU_t} R_{\min}$$

a protože $dS_t/dU_t = 1/T_0$, máme nakonec

$$\Delta S_t = -\frac{R_{\min}}{T_0} = -\frac{1}{T_0}(\Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V) \quad (17.26)$$

Vrátíme se teď k fluktuacím. Hustotu pravděpodobnosti napíšeme pomocí změny entropie celé uzavřené soustavy

$$w \sim \exp\left[\frac{\Delta S_t}{k_B}\right] = \exp\left[-\frac{R_{\min}}{k_B T}\right], \quad (17.27)$$

a R_{\min} je práce vykonaná nad malou zkoumanou částí celku, podrobenou fluktuaci

$$R_{\min} = \Delta U - T \Delta S + P \Delta V, \quad (17.28)$$

kde ΔU , ΔS a ΔV jsou změny energie, entropie a objemu zkoumané malé části, T a P jsou teplota a tlak celé soustavy. Píšeme je teď (17.27) na

$$w \sim \exp\left[-\frac{\Delta U - T \Delta S + P \Delta V}{k_B T}\right]. \quad (17.29)$$

Rozvineme-li v R_{\min} výraz ΔU do Taylorova rozvoje, máme

$$\begin{aligned} \Delta U = & \frac{\partial U}{\partial S} \Delta S + \frac{\partial U}{\partial V} \Delta V + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\Delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\Delta V)^2 \right] = \\ & T \Delta S - P \Delta V + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\Delta S)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Delta S \Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\Delta V)^2 \right]. \end{aligned} \quad (17.30)$$

Ve výrazu pro R_{\min} se tak lineární členy vyruší a zůstávají jen kvadratické, které však snadno píšeme na

$$R_{\min} = \frac{1}{2} \left[\Delta S \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial S} \Big|_V \right) + \Delta V \Delta \left(\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_S \right) \right] = \frac{1}{2} (\Delta S \Delta T - \Delta V \Delta P). \quad (17.31)$$

Výsledný výraz pro hustotu pravděpodobnosti je

$$w \sim \exp\left[\frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2 k_B T}\right]. \quad (17.32)$$

Příklad 1: Entropie a tlak jako funkce teploty a objemu. Je

$$\begin{aligned}\Delta S &= \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \Delta T + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \Delta V = \frac{C_V}{T} \Delta T + \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V \Delta V \quad , \\ \Delta P &= \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V \Delta T + \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T \Delta V \quad .\end{aligned}\tag{17.33}$$

P i úprav jsme vyuffili

$$dF = -S dT - P dV \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial V} = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \quad , \quad \frac{\partial P}{\partial T} = -\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \quad .\tag{17.34}$$

Dosazení (17.33) do (17.32) dává

$$w \sim \exp \left[-\frac{C_V}{2k_B T^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2k_B T} \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T (\Delta V)^2 \right] \quad .\tag{17.35}$$

Z obecného výrazu (17.21) pak plyne

$$\langle \Delta T \Delta V \rangle = 0 \quad , \quad \langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{k_B T^2}{C_V} \quad , \quad \langle (\Delta V)^2 \rangle = -k_B T \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T \quad .\tag{17.36}$$

Z termodynamických nerovností máme p irozen $C_V > 0$ a $\partial V / \partial P|_T < 0$.

P íklad 2: Objem a teplota jako funkce entropie a tlaku. Je

$$\begin{aligned}\Delta V &= \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_P \Delta S + \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S \Delta P = \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_S \Delta S + \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S \Delta P \quad , \\ \Delta T &= \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_P \Delta S + \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_S \Delta P = \frac{T}{C_P} \Delta S + \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_S \Delta P \quad .\end{aligned}\tag{17.37}$$

P i úprav jsme vyuffili

$$dW = T dS + V dP \Rightarrow \frac{\partial V}{\partial S} = -\frac{\partial^2 W}{\partial S \partial P} \quad , \quad \frac{\partial T}{\partial P} = \frac{\partial^2 W}{\partial P \partial S} \quad .\tag{17.38}$$

Dosazení (17.33) do (17.32) dává

$$w \sim \exp \left[-\frac{1}{2k_B C_P} (\Delta S)^2 + \frac{1}{2k_B T} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S (\Delta P)^2 \right] \quad .\tag{17.39}$$

Z obecného výrazu (17.21) pak plyne

$$\langle \Delta S \Delta P \rangle = 0 \quad , \quad \langle (\Delta S)^2 \rangle = k_B C_P \quad , \quad \langle (\Delta P)^2 \rangle = -k_B T \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_S \quad .\tag{17.40}$$

Z termodynamických nerovností máme $C_P > 0$ a $\partial P / \partial V|_S < 0$.

P íklad 3. Energie jako funkce teploty a objemu. Je

$$\Delta U = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \Delta T + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T \Delta V = C_V \Delta T + \left[T \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V - P \right] \Delta V \quad .\tag{17.41}$$

Př úpravě v (17.41) jsme použili termodynamických vztah

$$dU = T dS - P dV = T \underbrace{\frac{\partial S}{\partial T}}_{C_V} dT + \left(T \frac{\partial S}{\partial V} - P \right) dV \quad (17.42)$$

a

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(- \frac{\partial F}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(- \frac{\partial F}{\partial V} \right) = \frac{\partial P}{\partial T} . \quad (17.43)$$

Z (17.41) vypočteme $\langle (\Delta U)^2 \rangle$ a po dosazení za $\langle \Delta T \Delta V \rangle$, $\langle (\Delta T)^2 \rangle$ a $\langle (\Delta V)^2 \rangle$ z (17.36) dostáváme

$$\langle (\Delta U)^2 \rangle = -k_B T \left(T \frac{\partial P}{\partial T} - P \right)^2 \frac{\partial V}{\partial P} + C_V k_B T^2 . \quad (17.44)$$

Příklad 4. Fluktuace odklonu od vertikální polohy matematického kyvadla. Je to jeden z mnoha případů, kdy nesledujeme fluktuaci termodynamických veličin, ale nějakých parametrů soustavy, jejichž pomocí je vyjádřena minimální práce. Pro matematické kyvadlo (se standardním značením veličin) máme

$$R_{\min} = \frac{1}{2} m g l \varphi^2 . \quad (17.45)$$

Použijeme-li (17.27) pro tento případ na

$$w \sim \exp \left[- \frac{R_{\min}}{k_B T} \right] = \exp \left[- \frac{\varphi^2}{2 \langle \varphi^2 \rangle} \right] , \quad (17.46)$$

dostáváme

$$\langle \varphi^2 \rangle = \frac{k_B T}{m g l} . \quad (17.47)$$

17.4 Fluktuace počtu částic

Ze vztahu (17.36) dostaneme podílením druhou mocninou počtu částic

$$\left\langle \left(\Delta \frac{V}{N} \right)^2 \right\rangle = - \frac{k_B T}{N^2} \frac{\partial V}{\partial P} . \quad (17.48)$$

Na levé straně tak máme fluktuaci objemu připadajícího na jednu částici. Je potom možné tuto fluktuaci připsat nikoliv malé změně objemu při pevně daném počtu částic, ale malé změně počtu částic při pevně daném objemu, tedy

$$\Delta \frac{V}{N} = V \Delta \frac{1}{N} = - \frac{V}{N^2} \Delta N . \quad (17.49)$$

Dosazení (17.49) do (17.48) dává

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = - \frac{k_B T N^2}{V^2} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T . \quad (17.50)$$

Například se stavovou rovnicí ideálního plynu máme

$$\frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T = - \frac{N k_B T}{P^2} = - \frac{V^2}{N k_B T} \quad (17.51)$$

a tedy

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = N . \quad (17.52)$$

Ve vztahu (17.50) upravíme pravou stranu

$$- \frac{N^2}{V^2} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T = N \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{N}{V} \right) \Big|_{T,N} . \quad (17.53)$$

Protože $N/V = f(P, T)$, je jedno, derivujeme-li tuto funkci p i konstantním N nebo V , můžeme dále upravovat

$$N \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{N}{V} \right) \Big|_{T,N} = \frac{N}{V} \frac{\partial N}{\partial P} \Big|_{T,V} = \frac{\partial N}{\partial P} \Big|_{T,V} \frac{\partial P}{\partial \mu} \Big|_{T,V} = \frac{\partial N}{\partial \mu} \Big|_{T,V} . \quad (17.54)$$

Při úpravě jsme využili vztah pro termodynamický potenciál

$$-d\Omega = P dV + V dP = S dT + N d\mu \Rightarrow \frac{N}{V} = \frac{\partial P}{\partial \mu} \Big|_{T,V} . \quad (17.55)$$

Máme tak místo (17.50) vztah

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = k_B T \frac{\partial N}{\partial \mu} \Big|_{T,V} . \quad (17.56)$$

Považujeme-li za zkoumanou podsoustavu částice na k té kvantové hladině, máme z předchozího vztahu

$$\langle (\Delta n_k)^2 \rangle = k_B T \frac{\partial \bar{n}_k}{\partial \mu} \Big|_{T,V} . \quad (17.57)$$

Pro Boltzmannův, Fermiho a Boseho plyn máme postupně

$$\bar{n}_k = \exp \left[\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_B T} \right] \Rightarrow k_B T \frac{\partial \bar{n}_k}{\partial \mu} = \bar{n}_k \Rightarrow \langle (\Delta n_k)^2 \rangle = \bar{n}_k , \quad (17.58)$$

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp \left[\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T} \right] + 1} \Rightarrow k_B T \frac{\partial \bar{n}_k}{\partial \mu} = \bar{n}_k (1 - \bar{n}_k) \Rightarrow \langle (\Delta n_k)^2 \rangle = \bar{n}_k (1 - \bar{n}_k) , \quad (17.59)$$

a

$$\bar{n}_k = \frac{1}{\exp\left[\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}\right] - 1} \Rightarrow k_B T \frac{\partial \bar{n}_k}{\partial \mu} = \bar{n}_k (1 + \bar{n}_k) \Rightarrow \langle (\Delta n_k)^2 \rangle = \bar{n}_k (1 + \bar{n}_k) \quad . \quad (17.60)$$

Vytvoříme skupiny částic tak, že do nich začleníme částice, které obsazují kvantové hladiny s blízkými hodnotami energie $\varepsilon_k \approx \varepsilon^{(j)}$. Počet takových hladin označme $G^{(j)}$, takže počet částic ve skupině bude $\bar{N}^{(j)} = G^{(j)} \bar{n}^{(j)} = G^{(j)} \sum \bar{n}_k$. Vzhledem ke statistické nezávislosti fluktuací obsazení jednotlivých hladin máme

$$\langle \Delta n_{k_1} \Delta n_{k_2} \rangle = 0 \Rightarrow \langle (\Delta N^{(j)})^2 \rangle = \langle (\Delta \sum n_k)^2 \rangle = \langle \sum (\Delta n_k)^2 \rangle \quad . \quad (17.61)$$

Pro Boltzmannovo, Fermi a Diracovo a Bose a Einsteinovo rozdělení tedy platí

$$\langle (\Delta N^{(j)})^2 \rangle = \begin{cases} \bar{N}^{(j)} \\ \bar{N}^{(j)} \left(1 - \frac{\bar{N}^{(j)}}{G^{(j)}}\right) \\ \bar{N}^{(j)} \left(1 + \frac{\bar{N}^{(j)}}{G^{(j)}}\right) \end{cases} \quad . \quad (17.62)$$

Při aplikaci na záření černého tělesa považujeme za jednotlivé skupiny souhrn kvantových stavů fotonů v objemu V s frekvencemi v intervalu $(\omega, \omega + \Delta\omega)$ a horní index (j) píšeme skupině budeme vynechávat a tj. počet stavů bude

$$G = V \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \Delta\omega \quad . \quad (17.63)$$

Místo počtu fotonů budeme popisovat odpovídající energii $U_{\Delta\omega} = N \hbar \omega$, takže z tohoto výrazu v (17.62) dostáváme

$$\langle (\Delta U_{\Delta\omega})^2 \rangle = \hbar \omega U_{\Delta\omega} + \frac{\pi^2 c^3 (U_{\Delta\omega})^2}{V \omega^2 \Delta\omega} \quad . \quad (17.64)$$

Tento vztah poprvé spočítal Einstein (Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems, Physikalische Zeitschrift 10 (1909), 185 a 193) z výrazu (v našem značení)

$$w \sim \exp\left[-\frac{1}{2k_B} \frac{d^2 S}{dU_{\Delta\omega}^2} \Big|_{U_{\Delta\omega}=0} (\Delta U_{\Delta\omega})^2\right] \quad , \quad (17.65)$$

přičemž entropii vzal z Planckova vzorce pro záření černého tělesa.

17.5 Poisson v vzorec

Pro malé fluktuace a plyn blízký klasickému je fluktuace počtu částic v daném objemu plynu dána vztahem (17.52), takže pro pravděpodobnost nalezení počtu částic v intervalu $(N, N + \Delta N)$ můžeme psát

$$w(N)dN = \frac{1}{(2\pi\bar{N})^{1/2}} \exp\left[-\frac{(N-\bar{N})^2}{2\bar{N}}\right] dN \quad (17.66)$$

Bude-li však objem V velmi malý, může být i počet částic v něm malý a pak je potřeba počítat pravděpodobnost jinak. Celkový objem a počet částic označme V_0 a N_0 . Předpokládáme homogenní rozložení částic v celém objemu V_0 . Pravděpodobnost, že se N částic nachází a $N_0 - N$ částic nenachází v objemu V je $(V/V_0)^N (1 - V/V_0)^{N_0 - N}$. Počet takových stavů je dán počtem kombinací bez opakování, takže celkem dostáváme

$$w_N = \binom{N_0}{N} \left(\frac{V}{V_0}\right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N_0 - N} \quad (17.67)$$

O správném normování se snadno přesvědčíme

$$\sum_{N=0}^{N_0} w_N = \left(1 - \frac{V}{V_0} + \frac{V}{V_0}\right)^{N_0} = 1 \quad (17.68)$$

Nyní pro $V \ll V_0 \Rightarrow N \ll N_0$ vezmeme v (17.67) přibližně

$$\ln(N_0!) \doteq N_0 \ln \frac{N_0}{e} \doteq (N_0 - N) \ln \frac{N_0 - N}{e} + N \ln N_0 \doteq (N_0 - N)! N_0^N \quad (17.69)$$

a v exponentu položíme $N_0 - N \doteq N$. S označením středního počtu částic v objemu V $\bar{N} = (V/V_0)N_0$ dostává vztah (17.67) s těmito aproximacemi tvar

$$w_N \doteq \frac{\bar{N}^N}{N!} \left(1 - \frac{\bar{N}}{N_0}\right)^{N_0} \quad (17.70)$$

Provedené aproximace porušily normování, ale provedeme-li ještě poslední aproximaci

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{x}{n}\right)^n = \exp[-x] \Rightarrow \left(1 - \frac{\bar{N}}{N_0}\right)^{N_0} \doteq \exp[-\bar{N}] \quad (17.71)$$

dostáváme Poissonův vzorec se správným normováním na jedničku

$$w_N = \frac{\bar{N}^N}{N!} \exp[-\bar{N}] \quad (17.72)$$

Z Poissonova vzorce můžeme odvodit Gaussovo rozdělení (17.66) za předpoklad

$$\bar{N} \gg 1, \quad |\delta| = \frac{|N - \bar{N}|}{\bar{N}} \ll 1. \quad (17.73)$$

Pro $N!$ použijeme přesně Stirlingovu aproximaci

$$N! \doteq (2\pi N)^{1/2} N^N \exp[-N] \quad (17.74)$$

a máme tak

$$w_N \doteq \frac{\exp[-\bar{N}(1+\delta)\ln(1+\delta) + \bar{N}\delta]}{(2\pi\bar{N}(1+\delta))^{1/2}}. \quad (17.75)$$

Ve jmenovateli položíme $\delta=0$, v exponentu ponecháme v rozvoji členy do druhého řádu v δ a dostáváme požadované Gaussovo rozdělení (17.66).

18. Soustava s konečným počtem energetických hladin

18.1 Stavová suma a odvozené veličiny pro dvě hladiny

Máme soustavu N vzájemně neinteragujících částic, každá z nich musí obsazovat jednu ze dvou energetických hladin ε_1 nebo ε_2 . Označíme-li počet částic na hladině ε_2 jako n , je na hladině ε_1 $N-n$ částic. Počet kombinací pro takový stav s energií $E_n = (N-n)\varepsilon_1 + n\varepsilon_2$ je

$$\frac{N!}{(N-n)!n!}, \quad (18.1)$$

takže stavová suma je ($E_n = N\varepsilon_1 + n\Delta\varepsilon$, kde $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$)

$$Z = \exp\left[-N\frac{\varepsilon_1}{k_B T}\right] \sum_{n=0}^N \frac{N!}{(N-n)!n!} \exp\left[-\frac{n\Delta\varepsilon}{k_B T}\right] = \exp\left[-N\frac{\varepsilon_1}{k_B T}\right] \left(1 + \exp\left[-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right]\right)^N \quad (18.2)$$

a pravděpodobnost nalezení stavu s energií E_n je

$$w_n = \left(1 + \exp\left[-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right]\right)^{-N} \frac{N!}{(N-n)!n!} \exp\left[-\frac{n\Delta\varepsilon}{k_B T}\right]. \quad (18.3)$$

Volnou energii spočteme podle vztahu

$$F = -k_B T \ln Z = N\varepsilon_1 - Nk_B T \ln\left(1 + \exp\left[-\frac{\Delta\varepsilon}{k_B T}\right]\right). \quad (18.4)$$

Entropie je

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \left(\ln Z + T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right) =$$

$$N k_B \left\{ \ln \left(1 + \exp \left[-\frac{\Delta \varepsilon}{k_B T} \right] \right) + \frac{\Delta \varepsilon}{k_B T} \frac{\exp \left[-\frac{\Delta \varepsilon}{k_B T} \right]}{1 + \exp \left[-\frac{\Delta \varepsilon}{k_B T} \right]} \right\} \quad (18.5)$$

a vnitřní energie

$$U = F + T S = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = N \left(\varepsilon_1 + \Delta \varepsilon \frac{\exp \left[-\frac{\Delta \varepsilon}{k_B T} \right]}{1 + \exp \left[-\frac{\Delta \varepsilon}{k_B T} \right]} \right). \quad (18.6)$$

Poslední dva výrazy můžeme přepsat do symetrického tvaru

$$S =$$

$$N k_B \left\{ \ln \left(\exp \left[-\frac{\varepsilon_1}{k_B T} \right] + \exp \left[-\frac{\varepsilon_2}{k_B T} \right] \right) + \frac{1}{k_B T} \frac{\varepsilon_1 \exp \left[-\frac{\varepsilon_1}{k_B T} \right] + \varepsilon_2 \exp \left[-\frac{\varepsilon_2}{k_B T} \right]}{\exp \left[-\frac{\varepsilon_1}{k_B T} \right] + \exp \left[-\frac{\varepsilon_2}{k_B T} \right]} \right\} \quad (18.7)$$

a

$$U = N \frac{\varepsilon_1 \exp \left[-\frac{\varepsilon_1}{k_B T} \right] + \varepsilon_2 \exp \left[-\frac{\varepsilon_2}{k_B T} \right]}{\exp \left[-\frac{\varepsilon_1}{k_B T} \right] + \exp \left[-\frac{\varepsilon_2}{k_B T} \right]}. \quad (18.8)$$

18.2 Obecný případ konečného počtu hladin

Entropii vyjádříme ze statistické váhy

$$S = k_B \ln(\Delta \Gamma) = k_B \ln \left(\frac{N!}{\prod_i (N_i!)} \right) \approx k_B \left\{ N \ln \frac{N}{e} - \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{e} \right\}. \quad (18.9)$$

Rovnovážný stav budeme hledat pomocí Lagrangeových multiplikátorů

$$\frac{\partial}{\partial N_k} \{ S + \alpha N + \beta U \} = 0, \quad N = \sum_i N_i, \quad U = \sum_i \varepsilon_i N_i. \quad (18.10)$$

Dostáváme tak rovnice

$$-k_B \ln N_k + \alpha + \beta \varepsilon_k = 0 \Rightarrow N_k = \exp \left[\frac{\alpha + \beta \varepsilon_k}{k_B} \right]. \quad (18.11)$$

Odsud pak

$$\sum_k N_k = N \Rightarrow \exp\left[\frac{\alpha}{k_B}\right] = \frac{N}{\sum_j \exp\left[\frac{\beta \varepsilon_j}{k_B}\right]}, \quad (18.12)$$

takže s označením

$$w_i = \frac{\exp\left[\frac{\beta \varepsilon_i}{k_B}\right]}{\sum_j \exp\left[\frac{\beta \varepsilon_j}{k_B}\right]} \quad (18.13)$$

máme

$$N_i = w_i N, \quad \sum_i w_i = 1 \quad (18.14)$$

a dosazením (18.14) do (18.9) máme pro entropii standardní výraz

$$S = -k_B N \sum_i w_i \ln w_i. \quad (18.15)$$

Rozepsání (18.15) dává

$$\begin{aligned} S &= k_B N \ln\left(\sum_j \exp\left[\frac{\beta \varepsilon_j}{k_B}\right]\right) - \underbrace{\beta N \sum_i w_i \varepsilon_i}_{\beta \sum_i N_i \varepsilon_i} = \\ &= k_B N \ln\left(\sum_j \exp\left[\frac{\beta \varepsilon_j}{k_B}\right]\right) - \beta U. \end{aligned} \quad (18.16)$$

Z druhé vety termodynamické

$$dU = T dS - P dV \quad (18.17)$$

máme

$$\left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_V = \frac{1}{T}. \quad (18.18)$$

Derivováním (18.16) dostáváme

$$\left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_V = \frac{\partial S}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial U} + \frac{\partial S}{\partial U} = -\beta. \quad (18.19)$$

Porovnání (18.19) a (18.18) dává očekávaný výsledek $\beta = -1/T$. Pro volnou energii máme

$$F = U - TS = -N k_B T \ln\left(\sum_j \exp\left[-\frac{\varepsilon_j}{k_B T}\right]\right), \quad (18.20)$$

pro entropii

$$S = N k_B \left\{ \ln \left(\sum_j \exp \left[-\frac{\varepsilon_j}{k_B T} \right] \right) + \frac{1}{k_B T} \frac{\sum_j \varepsilon_j \exp \left[-\frac{\varepsilon_j}{k_B T} \right]}{\sum_j \exp \left[-\frac{\varepsilon_j}{k_B T} \right]} \right\} \quad (18.21)$$

a pro vnit ní energii

$$U = N \frac{\sum_j \varepsilon_j \exp \left[-\frac{\varepsilon_j}{k_B T} \right]}{\sum_j \exp \left[-\frac{\varepsilon_j}{k_B T} \right]} . \quad (18.22)$$

Statistickou sumu spo teme snadno i pro p ípad, kdy jsou energetické hladiny degenerované.

V takovém p ípad máme

$$Z = \sum_{\substack{n_1, \dots, n_k \\ \sum n_j = N}} \frac{N!}{n_1! \dots n_k!} g_1^{n_1} \dots g_k^{n_k} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \sum_j n_j \varepsilon_j \right] = \left(g_1 \exp \left[-\frac{\varepsilon_1}{k_B T} \right] + \dots + g_k \exp \left[-\frac{\varepsilon_k}{k_B T} \right] \right)^N . \quad (18.23)$$

18.3 Záporné absolutní teploty

Uvažujme op t soustavu se dv ma energetickými hladinami. Pro jednoduchost zvolme $\varepsilon_1 = 0$ a ozna me $\varepsilon_2 = \varepsilon$. Dále entropii p ípadající na jednu ástici (v bezrozm rných jednotkách) $\sigma = S/(N k_B)$ a energii p ípadající na jednu ástici m enou pomocí vzdálenosti energetických hladin $u = U/(N \varepsilon)$ a nakonec bezrozm rnou veli ínou úm rnou teplot $\tau = k_B T/\varepsilon$. Z definice $0 \leq u \leq 1$. Máme pak místo (18.7) a (18.8)

$$\sigma = \ln \left(1 + \exp \left[-\frac{1}{\tau} \right] \right) + \frac{1}{\tau} \frac{\exp \left[-\frac{1}{\tau} \right]}{1 + \exp \left[-\frac{1}{\tau} \right]} \quad (18.24)$$

a

$$u = \frac{\exp \left[-\frac{1}{\tau} \right]}{1 + \exp \left[-\frac{1}{\tau} \right]} . \quad (18.25)$$

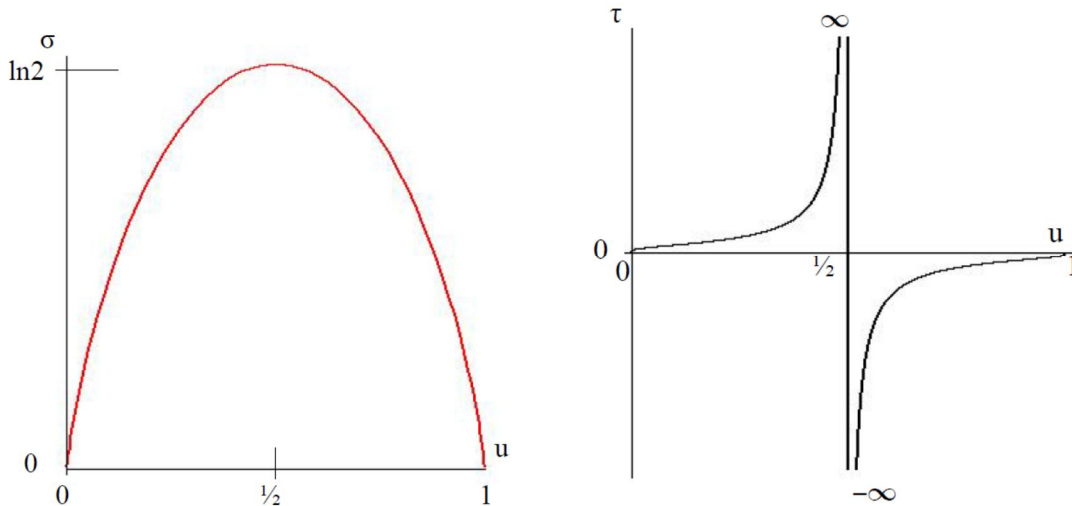
Entropie vyjád ená pomocí vnit ní energie je z t chto vztah

$$\sigma = (u-1) \ln(1-u) - u \ln u \quad (18.26)$$

a teplota vyjád ená pomocí vnit ní energie je

$$\tau = \frac{1}{\ln(1-u) - \ln u} \quad (18.27)$$

Grafické zobrazení závislosti entropie a teploty na vnitřní energii je na obrázcích. Nejteplejší je soustava při teplotě $\tau \rightarrow -0$, pak sestupně $\tau \rightarrow -\infty$ a $\tau \rightarrow \infty$, nejchladnější je



soustava pro teplotu $\tau \rightarrow +0$. Tento popis si potvrdíme standardní úvahou. Uveďme to v případě tepelného kontaktu dvou soustav, soustava A má absolutní teplotu zápornou $T_A < 0$ soustava B má absolutní teplotu kladnou $T_B > 0$. Musí platit

$$\Delta S = \frac{\Delta Q_A}{T_A} + \frac{\Delta Q_B}{T_B} \geq 0 \Rightarrow T_A < 0 \wedge T_B > 0 \Rightarrow \Delta Q_A < 0 \wedge \Delta Q_B > 0 \quad (18.28)$$

Soustava A se zápornou absolutní teplotou předává teplo a soustava B s kladnou absolutní teplotou teplo přijímá, tedy soustava B se ochlazuje a soustava A se zápornou absolutní teplotou.

19. Kinetická teorie plynů

19.1 Liouvillova věta

Máme soustavu obyčejných diferenciálních rovnic

$$\frac{d\vec{x}}{dt} = \vec{f}(\vec{x}) \quad (19.1)$$

kteřá má pro celou časovou osu řešení. V tomto odstavci výjimečně značí \vec{x} vektor v n -rozměrném prostoru. Označme g^t grupovou transformaci

$$g^t(\vec{x}) = \vec{x} + \vec{f}(\vec{x})t + O(t^2), \quad t \rightarrow 0 \quad (19.2)$$

Ozna me $D(0)$ oblast v prostoru $\{\bar{x}\}$ a $V(0)$ její objem a dále $V(t)$ objem oblasti $D(t)$, kde $D(t) = g^t D(0)$. Platí v ta: Je-li $\operatorname{div} \vec{f} = 0$, potom g^t zachovává objem

$$\operatorname{div} \vec{f} = 0 \Rightarrow g^t V(0) \equiv V(t) = V(0) . \quad (19.3)$$

Pro d kaz jsou pot eba dv lemmata. Lemma 1: Platí

$$\left. \frac{dV(t)}{dt} \right|_{t=0} = \int_{D(0)} \operatorname{div} \vec{f} d\bar{x} . \quad (19.4)$$

Obecn je

$$V(t) = \int_{D(0)} \det \frac{\partial g^t \bar{x}}{\partial \bar{x}} d\bar{x} , \quad \frac{\partial g^t \bar{x}}{\partial \bar{x}} = E + \frac{\partial \vec{f}}{\partial \bar{x}} t + O(t^2) . \quad (19.5)$$

Lemma 2: Pro libovolnou matici \check{A} platí

$$\det \left| \check{E} + \check{A} t \right| = 1 + \operatorname{Tr} \check{A} t + O(t^2) . \quad (19.6)$$

D kaz je snadno vid t ó pouze v sou inu prvk na diagonále jsou leny nultého a prvního ádu v t , jak je vid t na p íkladu

$$\begin{vmatrix} 1+a_{11}t & a_{12}t \\ a_{21}t & 1+a_{22}t \end{vmatrix} = 1 + (a_{11} + a_{22})t + (a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21})t^2 . \quad (19.7)$$

Máme tak

$$\det \frac{\partial g^t \bar{x}}{\partial \bar{x}} = 1 + \operatorname{Tr} \frac{\partial \vec{f}}{\partial \bar{x}} t + O(t^2) = 1 + \operatorname{div} \vec{f} + O(t^2) . \quad (19.8)$$

Dosazením do (19.5)

$$V(t) = \int_{D(0)} \left[1 + \operatorname{div} \vec{f} + O(t^2) \right] d\bar{x} \quad (19.9)$$

a derivováním a polofením $t=0$. Protože se $t=t_0$ p i po ítání ni ím neli-í od $t=0$, m fleme psát také

$$\left. \frac{dV(t)}{dt} \right|_{t=t_0} = \int_{D(t_0)} \operatorname{div} \vec{f} d\bar{x} . \quad (19.10)$$

Tím je d kaz dokon en, nebo

$$\operatorname{div} \vec{f} = 0 \Rightarrow \frac{dV(t)}{dt} = 0 . \quad (19.11)$$

Speciáln pro soustavu Hamiltonových rovnic

$$\frac{dq^\alpha}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_\alpha} \quad , \quad \frac{dp_\alpha}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q^\alpha} \quad (19.12)$$

je (se ítáme p es opakující se indexy)

$$\operatorname{div} \vec{f} = \frac{\partial}{\partial q^\alpha} \frac{\partial H}{\partial p_\alpha} + \frac{\partial}{\partial p_\alpha} \left(-\frac{\partial H}{\partial q^\alpha} \right) = 0 \quad . \quad (19.13)$$

19.2 Boltzmannova kinetická rovnice

19.2.1 Jedno ásticový problém

Máme –estirozmrný fázový prostor $\{\vec{q}, \vec{p}\}$. Rozdlovací funkci $f(\vec{q}, \vec{p}, t)$ zavádíme jako

$$dN|_t = f(\vec{q}, \vec{p}, t) \frac{(d^3q d^3p)|_t}{(2\pi\hbar)^3} \quad , \quad (19.14)$$

kde $dN|_t$ je počet ástic v elementu fázového prostoru $(d^3q d^3p)|_t$ v ase t . Podle Liouvillový v ty

$$(d^3q d^3p)|_t = (d^3q d^3p)|_{t_0} \quad . \quad (19.15)$$

Také počet ástic se nemní

$$dN|_t = dN|_{t_0} \quad , \quad (19.16)$$

takže pro rozdlovací funkci musí být

$$f(\vec{q}, \vec{p}, t) = f(\vec{q}_0, \vec{p}_0, t_0) \quad . \quad (19.17)$$

Derivováním (19.17) podle asu dostáváme

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{\nabla}_q f \cdot \frac{d\vec{q}}{dt} + \vec{\nabla}_p f \cdot \frac{d\vec{p}}{dt} = 0 \quad . \quad (19.18)$$

Z Hamiltonových rovnic

$$\underbrace{\frac{d\vec{q}}{dt}}_{=\vec{v}} = \vec{\nabla}_p H \quad , \quad \underbrace{\frac{d\vec{p}}{dt}}_{=\vec{F}} = -\vec{\nabla}_q H \quad (19.19)$$

dosadíme do (19.18) a dostáváme

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \vec{\nabla}_q H \vec{\nabla}_p f - \vec{\nabla}_p H \vec{\nabla}_q f \equiv \{H, f\} \quad . \quad (19.20)$$

V rovnovážném stavu jsou Poissonovy závorky H s f rovny nule

$$\frac{\partial f}{\partial t} = 0 \quad \Rightarrow \quad \{H, f\} = 0 \quad \Rightarrow \quad f = f(H) \quad . \quad (19.21)$$

Rozdíl lovací funkce je v rovnovážném stavu pouze funkcí konstanty pohybu ó energie $H = \varepsilon$.

19.2.2 Boltzmann v srážkový len

Zapomenutí srážek mezi částicemi vede k tomu, že počet částic v elementu fázového prostoru jedné částice ufl nemusí být konstantní. Je potom

$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial t} + \vec{\nabla}_q f \cdot \frac{d\vec{q}}{dt} + \vec{\nabla}_p f \cdot \frac{d\vec{p}}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}. \quad (19.22)$$

Předpokládáme, že p i srážce se zachovávají jak hybnosti, tak energie částic

$$\vec{p} + \vec{p}_1 = \vec{p}' + \vec{p}'_1, \quad \varepsilon + \varepsilon_1 = \varepsilon' + \varepsilon'_1 \quad (19.23)$$

a interakce se odehraje v jediném bodě prostoru \vec{q} . Pro stručnost zápisu budeme zkracovat

$$\begin{aligned} \vec{p} = \Gamma, \quad \vec{p}_1 = \Gamma_1, \quad \vec{p}' = \Gamma', \quad \vec{p}'_1 = \Gamma'_1, \\ d^3\vec{p} = d\Gamma, \quad d^3\vec{p}_1 = d\Gamma_1, \quad d^3\vec{p}' = d\Gamma', \quad d^3\vec{p}'_1 = d\Gamma'_1 \end{aligned} \quad (19.24)$$

a

$$\begin{aligned} f(\vec{q}, \vec{p}, t) = f(\vec{q}, \Gamma, t) = f, \quad f(\vec{q}, \vec{p}_1, t) = f(\vec{q}, \Gamma_1, t) = f_1, \\ f(\vec{q}, \vec{p}', t) = f(\vec{q}, \Gamma', t) = f', \quad f(\vec{q}, \vec{p}'_1, t) = f(\vec{q}, \Gamma'_1, t) = f'_1. \end{aligned} \quad (19.25)$$

Zápis pomocí symbolů Γ je vhodný i pro popis fázového prostoru obecnějších struktur ó například ufl pro dvouatomovou molekulu jde o tři složky hybnosti a dvě nezávislé složky momentu hybnosti. Počet srážek s pechodem $\Gamma, \Gamma_1 \rightarrow \Gamma', \Gamma'_1$ za jednotku času v elementu objemu $dV = d^3\vec{q}$ je dán vztahem

$$\frac{dV}{(2\pi\hbar)^6} w(\Gamma', \Gamma'_1 | \Gamma, \Gamma_1) f f_1 d\Gamma d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1, \quad (19.26)$$

kde vztah mezi pravděpodobností p echodu a diferenciálním úinným pr ezem srážky je

$$\frac{w(\Gamma', \Gamma'_1 | \Gamma, \Gamma_1) d\Gamma' d\Gamma'_1}{|\vec{v} - \vec{v}_1|} = d\sigma(\Gamma', \Gamma'_1 | \Gamma, \Gamma_1). \quad (19.27)$$

Opět zápis s dV jako elementem objemu konfiguračního prostoru je obecnější ó pro dvouatomovou molekulu jde o pět nezávislých souadnic (tři souadnice tflit a dva úhly definující směr osy molekuly). Pírozeň by se také faktor $2\pi\hbar$ vyskytoval ne ve třetí mocnině, ale v mocnině dané počtem stupňovosti. Ve zkráceném zápisu budeme psát

$$w(\Gamma', \Gamma'_1 | \Gamma, \Gamma_1) = w, \quad w(\Gamma, \Gamma_1 | \Gamma', \Gamma'_1) = w'. \quad (19.28)$$

Bude nás tedy zajímat změna v obsazení elementu fázového prostoru za jednotku času p i pevně dané hodnotě Γ , tedy

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \frac{dV d\Gamma}{(2\pi\hbar)^3} . \quad (19.29)$$

Úbytek je dán jako

$$\frac{dV d\Gamma}{(2\pi\hbar)^6} \int w f f_1 d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1 , \quad (19.30)$$

přírůstek jako

$$\frac{dV d\Gamma}{(2\pi\hbar)^6} \int w' f' f'_1 d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1 , \quad (19.31)$$

takže celková změna je

$$\frac{dV d\Gamma}{(2\pi\hbar)^6} \int (w' f' f'_1 - w f f_1) d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1 . \quad (19.32)$$

Porovnáním (19.32) a (19.29) dostáváme

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int (w' f' f'_1 - w f f_1) d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1 . \quad (19.33)$$

V dalším odstavci uvidíme, že platí

$$\int w(\Gamma', \Gamma'_1 | \Gamma, \Gamma_1) d\Gamma' d\Gamma'_1 = \int w(\Gamma, \Gamma_1 | \Gamma', \Gamma'_1) d\Gamma' d\Gamma'_1 . \quad (19.34)$$

Protože f ani f_1 nezávisí na Γ' ani Γ'_1 , můžeme vztahu (19.34) využít k úpravě (19.33) na

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int w' (f' f'_1 - f f_1) d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1 . \quad (19.35)$$

Funkce w resp. diferenciální úhinný prvek $d\sigma$ obsahují jako součinitele také Diracovu delta funkci, vyjadřující zákony zachování. Pro případ jednoatomového plynu platí

$$w' = w(\vec{p}, \vec{p}_1 | \vec{p}', \vec{p}'_1) = w(\vec{p}', \vec{p}'_1 | \vec{p}, \vec{p}_1) = w , \quad (19.36)$$

takže můžeme v (19.35) psát w místo w' . Podle (19.27) máme pak

$$w d^3 \vec{p}' d^3 \vec{p}'_1 = |\vec{v} - \vec{v}_1| d\sigma \quad (19.37)$$

a pro srážkový člen pak

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int |\vec{v} - \vec{v}_1| (f' f'_1 - f f_1) d\sigma d^3 \vec{p}_1 . \quad (19.38)$$

Přitom ufl předpokládáme, že za \vec{p}' a \vec{p}'_1 jsme dosadili ze zákonů zachování, takže se integruje jen přes hybnosti \vec{p}_1 a úhel rozptylu ($d\sigma = g(\vartheta, \varphi) d\Omega$).

Hrubý odhad srážkového integrálu pro kinetické jevy v plynech je možno uinit pomocí pojmu střední volné dráhy l o střední vzdálenosti, kterou urazí molekula mezi dvěma po sobě jdoucími srážkami. Tuto vzdálenost můžeme vyjádřit pomocí úhelného průřezu σ a hustoty početních částic N z výrazu

$$\sigma l \sim \frac{1}{N} . \quad (19.39)$$

Je-li lineární rozměr molekul d a střední vzdálenost mezi molekulami \bar{r} , máme

$$\sigma \sim d^2 , \quad N \sim \frac{1}{\bar{r}^3} \Rightarrow l \sim \bar{r} \left(\frac{\bar{r}}{d} \right)^2 = d \left(\frac{\bar{r}}{d} \right)^3 . \quad (19.40)$$

Zavedení střední doby mezi srážkami

$$\tau = \frac{l}{v} \quad (19.41)$$

pak vede k hledanému odhadu Boltzmannova srážkového členu

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = - \frac{f - f_0}{\tau} , \quad (19.42)$$

kde f_0 je rovnovážná rozdělovací funkce. Příkladem ufvávajícím tento odhad se bude vnovat další kapitola.

19.2.3 Princip detailní rovnováhy

Pravděpodobnost rozptylu má důležitou vlastnost, vyplývající ze symetrie zákonů mechaniky vzhledem k inverzi času. Označíme Γ^T hodnoty veličin, které vzniknou z Γ při časové inverzi. Máme například pro hybnost a moment hybnosti

$$\Gamma = (\vec{p}, \vec{M}) \rightarrow \Gamma^T = (-\vec{p}, -\vec{M}) . \quad (19.43)$$

Poněvadž časová inverze zamění stavy předtím a špotom, platí

$$w(\Gamma', \Gamma_1' | \Gamma, \Gamma_1) = w(\Gamma^T, \Gamma_1^T | \Gamma'^T, \Gamma_1'^T) . \quad (19.44)$$

Provedeme-li jak časovou, tak prostorovou inverzi, dostáváme z Γ hodnoty Γ^{TP} o například pro hybnost a moment hybnosti máme

$$\Gamma = (\vec{p}, \vec{M}) \rightarrow \Gamma^{TP} = (\vec{p}, -\vec{M}) , \quad (19.45)$$

nebo \vec{p} je polární a \vec{M} axiální vektor. Pokud jsou také jednotlivé molekuly symetrické vzhledem k prostorové inverzi, platí pro danou soustavu

$$w(\Gamma', \Gamma_1' | \Gamma, \Gamma_1) = w(\Gamma^{TP}, \Gamma_1^{TP} | \Gamma'^{TP}, \Gamma_1'^{TP}) . \quad (19.46)$$

Pokud mají jednotlivé molekuly stereoizomery, popisuje vztah (19.46) r zné soustavy. Také o (19.44) nem fme obecn tvrdit, fe popisuje p ímý a obrácený rozptyl. O rovnosti pravd podobností p ímého a obráceného procesu m fme v-ak mluvit u jednoatomového plynu, kde $\Gamma = \bar{p} = \Gamma^{TP}$, takže podle (19.46)

$$w(\bar{p}', \bar{p}'_1 | \bar{p}, \bar{p}_1) = w(\bar{p}, \bar{p}_1 | \bar{p}', \bar{p}'_1) . \quad (19.47)$$

Funkce w má je-t jednu d lefitou vlastnost, která je nejlépe vid t z pohledu kvantové teorie rozptylu. Tam je rozptyl popsán pomocí unitární matice (S ó matice) $\hat{S}^+ \hat{S} = \hat{1}$, nebo rozepsáno

$$\sum_f S_{if}^+ S_{fk} = \sum_f S_{fi}^* S_{fk} = \delta_{ik} \Rightarrow \sum_f |S_{fi}|^2 = 1 . \quad (19.48)$$

Kvadrát modulu $|S_{fi}|^2$ udává pravd podobnost rozptylu $i \rightarrow f$ a druhý vztah v (19.48) je normovací podmínka ó sou et pravd podobností v-ech možných p echod z daného stavu je roven jedné. Zapí-eme-li podmínku pro unitární S ó matici jako $\hat{S}^+ \hat{S} = \hat{1}$, máme

$$\sum_f S_{if} S_{fk}^+ = \sum_f S_{if} S_{kf}^* = \delta_{ik} \Rightarrow \sum_f |S_{if}|^2 = 1 , \quad (19.49)$$

tedy také sou et pravd podobností $|S_{if}|^2$ v-ech možných p echod do daného stavu je roven jedné. Porovnáním (19.48) a (19.49) (vynecháme v sou tu pravd podobnost, fe k rozptylu nedojde, tj. len $|S_{ii}|^2$) dostáváme

$$\sum_{f, f \neq i} |S_{fi}|^2 = \sum_{f, f \neq i} |S_{if}|^2 . \quad (19.50)$$

P í p echodu ke spojitým hodnotám spektra veli in Γ popisujících rozptyl dostáváme z (19.50) vztah pro funkci w , který jsme jifl uvedli jako (19.34)

$$\int w(\Gamma', \Gamma'_1 | \Gamma, \Gamma_1) d\Gamma' d\Gamma'_1 = \int w(\Gamma, \Gamma_1 | \Gamma', \Gamma'_1) d\Gamma' d\Gamma'_1 .$$

19.2.4 Rovnováfná rozd lovací funkce

Sráfkový len musí být roven nule a tedy z (19.38)

$$f'_0 f'_{01} - f_0 f_{01} = 0 , \quad (19.51)$$

rovnováfnou rozd lovací funkci ozna ujeme dolním indexem 0. Podle (19.21) závisí tato funkce pouze na energii $\varepsilon = \varepsilon(\Gamma)$. Zapo teme-li je-t zákon zachování energie $\varepsilon' + \varepsilon'_1 = \varepsilon + \varepsilon_1$, dostáváme rovnici

$$f_0(\varepsilon) f_0(\varepsilon_1) = f_0(\varepsilon') f_0(\varepsilon + \varepsilon_1 - \varepsilon') . \quad (19.52)$$

Derivujeme tuto rovnici nejprve podle ε a potom podle ε_1 ó pravé strany takto vzniklých výraz budou stejné. Pod lením výraz pak dostáváme

$$\frac{1}{f_0(\varepsilon)} \frac{df_0(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{1}{f_0(\varepsilon_1)} \frac{df_0(\varepsilon_1)}{d\varepsilon_1} = \text{konst.} \quad , \quad (19.53)$$

takže po integraci

$$f_0 = \exp\left[\frac{\mu - \varepsilon(\Gamma)}{k_B T}\right] \quad . \quad (19.54)$$

Integra ní konstanty jsme volili tak, aby výsledek byl v souhlasu s rozd lením pro rovnovážný Boltzmann v plyn.

19.3 H ó teorém

Plyn, stejn jako každá izolovaná soustava se bude snažit dojít k rovnovážnému stavu. M lo by jít o d j, p i kterém roste entropie. V tomto odstavci to dokážeme. Entropie je dána vztahem

$$S = \frac{k_B}{(2\pi\hbar)^3} \int f \ln \frac{e}{f} dV d\Gamma \quad , \quad dV d\Gamma = d^3\vec{r} d^3\vec{p} \quad . \quad (19.55)$$

Derivováním podle asu dostáváme

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k_B}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{\partial}{\partial t} \left(f \ln \frac{e}{f} \right) dV d\Gamma = - \frac{k_B}{(2\pi\hbar)^3} \int \ln f \frac{\partial f}{\partial t} dV d\Gamma \quad . \quad (19.56)$$

V tomto odstavci budeme srážkový len $(\partial f / \partial t)_{\text{coll}}$ zna it $C(f)$ ó asto se také pouřívá Stf (od Streuung). Dosadíme z Boltzmannovy rovnice

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} f - \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{p}} f + C(f) \quad . \quad (19.57)$$

O ekáváme, že ke zm n entropie bude p íspívat pouze srážkový len. P íspěvek prvních dvou len pravé strany (19.57) je

$$- \int \ln f \left(-\vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} - \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \right) dV d\Gamma = \int \left(\vec{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{p}} \right) \left(f \ln \frac{f}{e} \right) dV d\Gamma \quad . \quad (19.58)$$

Jednoduché úpravy vedou na

$$\begin{aligned} \vec{v} \cdot \int_V \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \left(f \ln \frac{f}{e} \right) dV &= \vec{v} \cdot \int_{\partial V} \vec{n}_{\vec{r}} f \ln \frac{f}{e} dS_{\vec{r}} = 0 \quad , \\ \vec{F} \cdot \int_{\Gamma} \frac{\partial}{\partial \vec{p}} \left(f \ln \frac{f}{e} \right) d\Gamma &= \vec{F} \cdot \int_{\partial \Gamma} \vec{n}_{\vec{p}} f \ln \frac{f}{e} dS_{\vec{p}} = 0 \quad , \end{aligned} \quad (19.59)$$

protože vn objemu fázového prostoru je $f=0$. Máme tak

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{k_B}{(2\pi\hbar)^3} \int \ln f C(f) dV d\Gamma \quad . \quad (19.60)$$

Výpočet integrálu vzhledem ke Γ provedeme pro obecnou funkci $\Phi(\Gamma)$. Napíšeme srážkový integrál podle (19.33)

$$\begin{aligned} \int \Phi(\Gamma) C(f) d\Gamma &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \Phi(\Gamma) w(\Gamma, \Gamma_1 | \Gamma', \Gamma'_1) f' f'_1 d^4\Gamma - \\ &\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \Phi(\Gamma) w(\Gamma', \Gamma'_1 | \Gamma, \Gamma_1) f f_1 d^4\Gamma \quad , \end{aligned} \quad (19.61)$$

kde $d^4\Gamma = d\Gamma d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma'_1$. Prostou záměnou značení $\Gamma \leftrightarrow \Gamma', \Gamma_1 \leftrightarrow \Gamma'_1$ ve druhém integrálu pravé strany v (19.61) dostaneme

$$\int \Phi(\Gamma) C(f) d\Gamma = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int [\Phi - \Phi'] w(\Gamma, \Gamma_1 | \Gamma', \Gamma'_1) f' f'_1 d^4\Gamma \quad . \quad (19.62)$$

Další záměnou značení $\Gamma \leftrightarrow \Gamma_1, \Gamma' \leftrightarrow \Gamma'_1$ dostaneme

$$\int \Phi(\Gamma) C(f) d\Gamma = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int [\Phi_1 - \Phi'_1] w(\Gamma, \Gamma_1 | \Gamma', \Gamma'_1) f' f'_1 d^4\Gamma \quad (19.63)$$

a konečně vezmeme průměr z výraz (19.62) a (19.63)

$$\int \Phi(\Gamma) C(f) d\Gamma = \frac{1}{2(2\pi\hbar)^3} \int [\Phi + \Phi_1 - \Phi' - \Phi'_1] w' f' f'_1 d^4\Gamma \quad . \quad (19.64)$$

V triviálním případě, kdy zvolíme $\Phi(\Gamma) = 1$, dostaneme

$$\int C(f) d^4\Gamma = 0 \quad (19.65)$$

a dosadíme-li za $C(f)$ z (19.35)

$$\int w' (f' f'_1 - f f_1) d^4\Gamma = 0 \quad . \quad (19.66)$$

Volbou $\Phi(\Gamma) \sim \ln f$ dostáváme pro (19.60)

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k_B}{2(2\pi\hbar)^6} \int w' f' f'_1 \ln \frac{f' f'_1}{f f_1} d^4\Gamma dV \quad (19.67)$$

nebo

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k_B}{2(2\pi\hbar)^6} \int w' f f_1 x \ln x d^4\Gamma dV \quad , \quad (19.68)$$

kde

$$x = \frac{f' f'_1}{f f_1} \quad . \quad (19.69)$$

Integrace vzhledem ke configura nímu prostoru a vynásobení konstantou rovnice (19.66) nám dává

$$\frac{k_B}{2(2\pi\hbar)^6} \int w' f f_1 (1-x) d^4\Gamma dV = 0 \quad . \quad (19.70)$$

P i teme (19.70) k (19.68) a máme

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k_B}{2(2\pi\hbar)^6} \int w' f f_1 (x \ln x - x + 1) d^4\Gamma dV \quad . \quad (19.71)$$

Funkce v závorkách je rovna jedné pro $x=0$, dosahuje minima nulovou hodnotou v $x=1$ a pak stále roste. Dokázali jsme tak, že

$$\frac{dS}{dt} \geq 0 \quad . \quad (19.72)$$

Pov-ímn me si, že $x=1$ znamená rovnovážný stav ó pouze v tom p ípad ě se entropie nem ní. Dále je vid t, že integrace vzhledem k prom nným configura ního prostoru není pro d kaz podstatná ó sráfky zp sobují r st entropie v každém elementu configura ního prostoru. To ov-em je-t neznamená, že entropie v každém elementu roste ó m že být mezi jednotlivými elementy p ená-ena.

H ó teorém poprvé odvodil Boltzmann v rozsáhlém lánku Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen (Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften 66 (1872), 275 ó 370) pro entropii, kterou definoval Clausius $E = -S/k_B$

$$E = \int_0^\infty f(x,t) \left\{ \log \left[\frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} - 1 \right] \right\} dx \quad . \quad (19.73)$$

V anglicky psané literatu e pak byla tato veli ina ozna ována jako H ó (heat function), ehofl se v lánkách pro Nature drfel i Boltzmann. Odtud název teorému.

19.4 P echod k makroskopickým rovnicím

19.4.1 Základní rovnice

Jestliže ve vztahu (19.64) volíme funkci $\Phi(\Gamma)$ takovou, že se p i sráfce odpovídající veli ina v elementu configura ního prostoru zachovává, je integrál roven nule (zd razn me, že se v daném elementu takové veli iny mohou m nit p enosem), protože podle (19.64)

$$\int \Phi(\Gamma) C(f) d\Gamma = \frac{1}{2(2\pi\hbar)^3} \int \underbrace{[\Phi + \Phi_1 - \Phi' - \Phi'_1]}_{=0} w' f' f'_1 d^4\Gamma = 0 \quad . \quad (19.74)$$

Vynásobíme Boltzmannovu rovnici zachovávající se veli inou $\Phi(\Gamma)=\chi(\vec{r}, \vec{p})$ a integrujeme podle $d\Gamma=d^3\vec{p}$

$$\int \chi(\vec{r}, \vec{p}) \left[\frac{\partial}{\partial t} + \frac{p_\alpha}{m} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} + F_\alpha \frac{\partial}{\partial p_\alpha} \right] f(\vec{r}, \vec{p}, t) d^3\vec{p} = 0 \quad . \quad (19.75)$$

Jednotlivé leny budeme vhodn upravovat

$$\begin{aligned} \int \chi \frac{\partial f}{\partial t} d^3\vec{p} &= \frac{\partial}{\partial t} \int \chi f d^3\vec{p} \quad , \\ \int \chi \frac{p_\alpha}{m} \frac{\partial f}{\partial x_\alpha} d^3\vec{p} &= \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \int \chi \frac{p_\alpha}{m} f d^3\vec{p} - \int \frac{\partial \chi}{\partial x_\alpha} \frac{p_\alpha}{m} f d^3\vec{p} \quad , \\ \int \chi F_\alpha \frac{\partial f}{\partial p_\alpha} d^3\vec{p} &= \int \frac{\partial}{\partial p_\alpha} (\chi F_\alpha f) d^3\vec{p} - \int \frac{\partial \chi}{\partial p_\alpha} F_\alpha f d^3\vec{p} - \int \chi \frac{\partial F_\alpha}{\partial p_\alpha} f d^3\vec{p} \quad . \end{aligned} \quad (19.76)$$

První len pravé strany t etí rovnice lze p evést na integrál po plo-e ohrani ující objem fázového prostoru, kde je rozd lovací funkce f rovna nule. Protofle p edpokládáme, fle síly jsou konservativní, je i t etí len tamtéfl roven nule. Zavedeme nejprve numerickou hustotu ástic n a hustotu ástic (odpovídá to volb $\chi=1$ resp. $\chi=m$)

$$n = n(\vec{r}, t) = \int f(\vec{r}, \vec{p}, t) \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \quad , \quad \rho = \rho(\vec{r}, t) = mn(\vec{r}, t) \quad . \quad (19.77)$$

St ední hodnotu n jaké veli iny $A=A(\vec{r}, \vec{p}, t)$ zavedeme standardním zp sobem (argumenty (\vec{r}, \vec{p}, t) resp. (\vec{r}, t) ufl nebudeme vypisovat)

$$\langle A \rangle = \frac{\int A f d^3\vec{p}}{\int f d^3\vec{p}} = \frac{1}{n} \int A f \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \quad . \quad (19.78)$$

V-imn me si, fle $\langle nA \rangle = n\langle A \rangle$, nebo n je pouze funkcí sou adnic a asu, nikoliv hybnosti.

Se zna ením (19.78) m fleme vztah (19.75) s uváfením (19.76) zapsat jako

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle n\chi \rangle + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \langle n v_\alpha \chi \rangle = \left\langle n v_\alpha \frac{\partial \chi}{\partial x_\alpha} \right\rangle + \left\langle \frac{n}{m} F_\alpha \frac{\partial \chi}{\partial v_\alpha} \right\rangle \quad . \quad (19.79)$$

Makroskopickou rychlost ozna íme $\vec{u} = \vec{u}(\vec{r}, t)$

$$\vec{u} = \langle \vec{v} \rangle = \frac{\int \vec{v} f d^3\vec{p}}{\int f d^3\vec{p}} = \frac{1}{n} \int \vec{v} f \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \quad . \quad (19.80)$$

Za funkci volíme postupn hmotnost m , hybnost tepelného pohybu $m\vec{v}$ a energii $\varepsilon=(m/2)\vec{v}^2$. Dostáváme tak

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_\alpha} (\rho u_\alpha) = 0 \quad , \quad (19.81)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u_\alpha) + \frac{\partial \Pi_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} = \frac{\rho}{m} F_\alpha \quad (19.82)$$

a

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial q_\alpha}{\partial x_\alpha} = \frac{\rho}{m} \vec{F} \cdot \vec{u} \quad . \quad (19.83)$$

V těchto rovnicích

$$\Pi_{\alpha\beta} = \rho \langle v_\alpha v_\beta \rangle \quad , \quad \theta = \frac{1}{2} \rho \langle \vec{v}^2 \rangle \quad , \quad q_\alpha = \frac{1}{2} \rho \langle \vec{v}^2 v_\alpha \rangle \quad . \quad (19.84)$$

Rovnice (19.81) je rovnice kontinuity o zachování hmotnosti. Rovnice (19.82) vyjadřuje zachování hybnosti, tensor $\Pi_{\alpha\beta}$ je tensorem hustoty toku hybnosti. Je to složka vektoru hybnosti přenášená molekulami za jednotku času jednotkovou plošnou kolmou na osu x_α . Konečně rovnice (19.84) představuje zákon zachování energie, vektor \vec{q} je hustota toku energie. Rovnice (19.82) a (19.83) však nejsou vyjádřeny pomocí makroskopických charakteristik.

19.4.2 Aproximace lokální termodynamické rovnováhy

V této části označované jako nultá aproximace zanedbáme disipativní jevy jako je viskozita a tepelná vodivost. Můžeme pak považovat rozdělení v jednotlivých objemových elementech za lokálně rovnovážné. Potom ufl je možné přejít lokální Galileovou transformací z laboratorní soustavy K do soustavy K' , pohybující se s daným elementem o v této soustavě je rozdělovací funkce rovnovážným Boltzmannovým rozdělením. Máme tedy

$$\vec{v} = \vec{v}' + \vec{u} \quad (19.85)$$

a pro $\Pi_{\alpha\beta}$ dostáváme

$$\Pi_{\alpha\beta} = \rho \langle v_\alpha v_\beta \rangle = \rho u_\alpha u_\beta + \rho u_\alpha \underbrace{\langle v'_\beta \rangle}_{=0} + \rho u_\beta \underbrace{\langle v'_\alpha \rangle}_{=0} + \rho \underbrace{\langle v'_\alpha v'_\beta \rangle}_{=\frac{1}{3} \langle v'^2 \rangle \delta_{\alpha\beta}} \quad . \quad (19.86)$$

Dále upravujeme

$$\frac{m}{2} \langle v'^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{3} \rho \langle v'^2 \rangle = n k_B T = P \quad , \quad (19.87)$$

takže výsledný výraz pro $\Pi_{\alpha\beta}$ je

$$\Pi_{\alpha\beta} = \rho u_\alpha u_\beta + P \delta_{\alpha\beta} \quad . \quad (19.88)$$

Při úpravě výrazu pro \vec{q} použijeme také transformační vztah pro energii

$$\varepsilon = \varepsilon' + m\vec{u} \cdot \vec{v}' + \frac{m}{2}u^2 \quad . \quad (19.89)$$

Po úpravách podobných p edchozím dostáváme

$$\vec{q} = \vec{u} \left(\frac{\rho}{2}u^2 + P + n\langle \varepsilon' \rangle \right) = \vec{u} \left(\frac{\rho}{2}u^2 + P + \frac{\rho}{m}U \right) \quad . \quad (19.90)$$

Ve výrazu (19.90) je U vnit ní energie. Hustota energie θ je po transformaci

$$\theta = \frac{\rho}{m}U + \frac{\rho}{2}u^2 \quad . \quad (19.91)$$

Dosazením (19.88) do (19.82) a (19.90) a (19.91) do (19.83) dostaneme po rozepsání a vhodné lineární kombinaci takto vzniklých rovnic a rovnice (19.81) dostáváme výsledný tvar

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad , \quad (19.92)$$

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla})\vec{u} + \frac{1}{\rho}\vec{\nabla}P = \frac{1}{m}\vec{F} \quad (19.93)$$

a

$$\frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla}U \right) + \frac{P}{\rho} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 \quad . \quad (19.94)$$

Rovnice (19.92) a (19.93) jsou standardní tvary rovnice kontinuity a Eulerovy rovnice. Standardní tvar rovnice toku energie, kterou máme zapsánu jako (19.94) je

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho \left(\frac{u^2}{2} + U_m \right) \right\} + \vec{\nabla} \cdot \left\{ \rho \vec{u} \left(\frac{u^2}{2} + W_m \right) \right\} = 0 \quad , \quad (19.95)$$

kde U_m je vnit ní energie a $W_m = U_m + P/\rho$ entalpie jednotkové hmotnosti. Rovnici (19.94) je také mofno p epsat pomocí teploty

$$\tau = k_B T \quad , \quad U = \frac{3}{2}\tau \quad , \quad P = \frac{\rho}{m}\tau \quad (19.96)$$

na

$$\frac{\partial \tau}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla}\tau + \frac{2}{3}\tau \vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 \quad . \quad (19.97)$$

Z rovnic (19.92) a (19.94) plyne, fe v této aproximaci se vždy jedná o adiabatické d je ó to ostatn napovídá ufl p edpoklad lokální termodynamické rovnováhy. Napí–eme si pro entropii druhou v tu ve tvaru

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dU}{dt} - \frac{mP}{T\rho^2} \frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla}U \right) - \frac{mP}{T\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla}\rho \right) \quad . \quad (19.98)$$

O významu štotální derivaceø podle času je poznámka k p íkladu v dalším odstavci. Dosadíme-li pak do (19.98) ze shora uvedených rovnic, dostáváme

$$\frac{dS}{dt} = 0 \quad . \quad (19.99)$$

19.4.3 P íklady e-ení rovnic nulté aproximace

P íklad 1. Za p edpokladu $\vec{F}=0$ p epí-eme rovnice kontinuity a toku energie na

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \rho &= -\rho \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \quad , \\ -\frac{3}{2} \frac{\rho}{\tau} \left(\frac{\partial \tau}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \tau \right) &= \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \end{aligned} \quad (19.100)$$

a po pod lení rovnic obou faktorem $\tau^{-3/2}$ se teme, takfše dostaneme

$$\frac{\partial (\rho \tau^{-3/2})}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) (\rho \tau^{-3/2}) = 0 \quad . \quad (19.101)$$

Odsud dostáváme, fše podél proudnice platí

$$\frac{\rho}{\tau^{3/2}} = \text{konst.} \quad \Rightarrow \quad \frac{P}{\rho^{5/3}} = \text{konst.} \quad . \quad (19.102)$$

Poznámka: Proudnice \vec{a} je parametrizována pomocí parametru l . Potom pro $f(t(l), \vec{r}(t(l)))$

$$\frac{df}{dl} = \frac{\partial f}{\partial t} \frac{dt}{dl} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{d\vec{r}}{dt} \frac{dt}{dl} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} f \right) \frac{dt}{dl} \quad . \quad (19.103)$$

P íklad 2: P í odvození vlnové rovnice pro zvuk p edpokládáme krom $\vec{F}=0$ také, fše odchylky hustoty, tlaku a teploty od st edních hodnot a také rychlost \vec{u} jsou malé veli iny prvního řádu. Ponecháme pak v rovnicích právn jen leny prvního řádu, takfše dostáváme

$$\frac{\partial \delta \rho}{\partial t} + \bar{\rho} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 \quad , \quad (19.104)$$

$$\bar{\rho} \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{\nabla} \delta P = 0 \quad (19.105)$$

a

$$\delta \tau = \frac{2}{3} \frac{\delta \rho}{\bar{\rho}} \bar{\tau} \quad . \quad (19.106)$$

Rovnice (19.106) svazuje zm ny teploty se zm nou hustoty, takfše m fšeme uvařlovat o zm n tlaku jako funkci jediné prom nné ó hustoty

$$\delta P = \left. \frac{\partial \bar{P}}{\partial \bar{\rho}} \right|_s \delta \rho \quad . \quad (19.107)$$

Poznámka: Rovnici (19.106) můžeme samozřejmě získat i z termodynamických vztahů

$$\delta T = \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_s \delta V = - \left. \frac{T}{C_v} \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v \delta V = \left. \frac{T}{C_v} \frac{\partial(PV)}{\partial T} \right|_v \frac{\delta \rho}{\rho} \quad , \quad (19.108)$$

což po dosazení $PV = Nk_B T$ a $C_v = (3/2)Nk_B$ vede k výsledku. Při úpravě jsme museli uhlíčit identitu

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_s = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\frac{\partial(T, S)}{\partial(V, T)}}{\frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)}} = - \frac{\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T}{\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_v} = - \frac{T}{C_v} \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \quad (19.109)$$

a

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = - \frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_v \right) \Big|_T = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T \right) \Big|_v = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_v \quad . \quad (19.110)$$

Dosadíme (19.107) do (19.104), takže máme spolu s (19.105) dvě rovnice pro δP a \vec{u}

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta P}{\partial t} + \bar{\rho} \left. \frac{\partial \bar{P}}{\partial \bar{\rho}} \right|_s \vec{\nabla} \cdot \vec{u} &= 0 \quad , \\ \bar{\rho} \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{\nabla} \delta P &= 0 \quad . \end{aligned} \quad (19.111)$$

Zavedeme-li potenciál rychlosti $\vec{u} = \vec{\nabla} \phi$, dostáváme pro odchylku tlaku $\delta P = -\bar{\rho} \partial \phi / \partial t$ a pro potenciál vlnovou rovnici

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} - c^2 \Delta \phi = 0 \quad , \quad c = \left(\left. \frac{\partial \bar{P}}{\partial \bar{\rho}} \right|_s \right)^{1/2} \quad . \quad (19.112)$$

Poslední úpravou je převedení adiabatické derivace na isothermickou derivaci

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_s = \frac{\partial(P, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\frac{\partial(P, S)}{\partial(P, T)}}{\frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)}} = \frac{\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P}{\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_v} \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T = \frac{C_p}{C_v} \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T \quad , \quad (19.113)$$

takže pro rychlost zvuku dostáváme (platí $V \partial / \partial V = \rho \partial / \partial \rho$)

$$c = \left(\frac{C_p}{C_v} \left. \frac{\partial \bar{P}}{\partial \bar{\rho}} \right|_T \right)^{1/2} \quad . \quad (19.114)$$

Příklad 3. Za předpokladu stacionárního proudění a konservativní síly $\vec{F} = -\vec{\nabla}\phi$ můžeme s využitím identity

$$(\vec{u} \cdot \vec{\nabla})\vec{u} = \frac{1}{2}\vec{\nabla}u^2 - \vec{u} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u}) \quad (19.115)$$

přepsat rovnici (19.93) na

$$\vec{\nabla} \left(\frac{1}{2}u^2 + \frac{1}{\rho}P + \frac{1}{m}\phi \right) = \vec{u} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u}) - \frac{P}{\rho^2}\vec{\nabla}\rho \quad (19.116)$$

Pro nevířivé proudění ($\vec{\nabla} \times \vec{u} = 0$) s homogenní hustotou ($\vec{\nabla}\rho = 0$) dostáváme Bernoulliovu rovnici

$$\vec{\nabla} \left(\frac{1}{2}u^2 + \frac{1}{\rho}P + \frac{1}{m}\phi \right) = 0 \quad (19.117)$$

19.5 Srážkový len pro kvantovou statistiku

Pro klasickou statistiku máme pro srážkový len výraz

$$C(f) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int |\vec{v} - \vec{v}_1| (f' f'_1 - f f_1) d\sigma d^3\vec{p}_1 \quad (19.118)$$

pro i emfl v integrandu jsme ufl dosadili za \vec{p}' a \vec{p}'_1 ze zákon zachování hybnosti a energie (ty i vztahy), takže se integruje jen přes zbývající volné proměnné (z devíti zbylo p t), tj. přes hybnosti \vec{p}_1 a úhel rozptylu ($d\sigma = g(\vartheta, \varphi) d\Omega$).

Pro kvantovou statistiku musíme započítat dostupnost finálních stavů. To vede jen k málo pozměněnému tvaru srážkového lenu

$$C(f) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int |\vec{v} - \vec{v}_1| \left\{ f' f'_1 (1 \pm f)(1 \pm f_1) - f f_1 (1 \pm f')(1 \pm f'_1) \right\} d\sigma d^3\vec{p}_1 \quad (19.119)$$

horní znaménko platí pro Boseho a Einsteinovu, dolní pro Fermiho a Diracovu statistiku. Stejným postupem jako v klasickém případě a rovnice (19.53) dojdeme k podmínce rovnováhy

$$\frac{d}{d\varepsilon} \ln \frac{f_0(\varepsilon)}{1 \pm f_0(\varepsilon)} = \text{konst.} \Rightarrow \frac{f_0(\varepsilon)}{1 \pm f_0(\varepsilon)} = \exp \left[\frac{\mu - \varepsilon(\Gamma)}{k_B T} \right] \quad (19.120)$$

kde integrační konstanty jsme volili podle klasického rozdělení (19.54). Dostáváme tak (opět horní znaménko pro Boseho a Einsteinovu, dolní pro Fermiho a Diracovu statistiku)

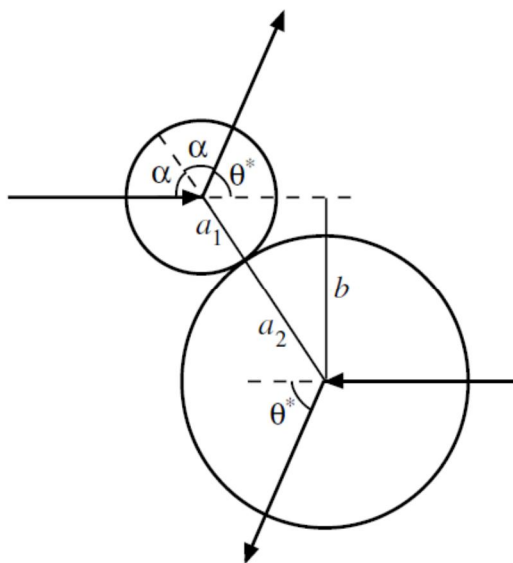
$$f_0(\varepsilon) = \frac{1}{\exp \left[\frac{\varepsilon(\Gamma) - \mu}{k_B T} \right] \mp 1} \quad (19.121)$$

20. Elementární popis transportních jevů

20.1 Základní pojmy

20.1.1 Úhinný průřez

Uvažujme o srážce dvou tuhých koulí s poloměry a_1, a_2 a hmotnostmi m_1, m_2 . Na obrázku je zachycena situace v těžiškové soustavě. Diferenciální úhinný průřez $d\sigma$ je dán



vztahem

$$d\sigma = b |db| d\varphi, \quad (20.1)$$

kde b je záměrná vzdálenost a φ je polární úhel (natočením kolem osy rotační symetrie). Z obrázku je vidět, že

$$b = a \sin \alpha = a \cos \frac{\theta^*}{2}, \quad a = a_1 + a_2. \quad (20.2)$$

Máme tak

$$d\sigma = \frac{1}{4} a^2 d\Omega^*, \quad d\Omega^* = \sin \theta^* d\theta^* d\varphi. \quad (20.3)$$

Po integraci po celém prostorovém úhlu ($0 \leq \varphi \leq 2\pi$, $0 \leq \theta^* \leq \pi$) dostáváme pro celkový úhinný průřez očekávaný výsledek

$$\sigma = \pi a^2. \quad (20.4)$$

Pro přechod do laboratorní soustavy (θ je úhel rozptylu první částice, předpokládáme-li, že před srážkou byla druhá částice v klidu) máme známý vztah

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{m_2 \sin \theta^*}{m_1 + m_2 \cos \theta^*} . \quad (20.5)$$

Obecně není vyjádření θ^* jako funkce θ jednoduchý výraz, ale pro $m_1 = m_2$ je z (9.2) okamžitě $\theta = \theta^*/2$ a tedy

$$\frac{d\Omega^*}{d\Omega} = 4 \cos \theta \Rightarrow d\sigma = a^2 \cos \theta d\Omega , \quad (20.6)$$

pro $0 \leq \theta \leq \pi/2$. V těžiškové soustavě se jeví rozptyl jako izotropní, v laboratorní soustavě ufl tomu tak není a maximální úhel rozptylu je $\pi/2$. Celkový úhlný práz je pirozen invariantní veličina, v obou soustavách je to práz dvou dotýkajících se do roviny obsahující spojnicí středů.

20.1.2 Střední hodnoty v Maxwellově rozdělení

Uvažujme o klasické soustavě N částic uzavřených v objemu V . Maxwellova rozložovací funkce pro rychlosti těchto částic je

$$f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{mv^2}{2k_B T} \right] . \quad (20.7)$$

Střední hodnotu kinetické energie (vnitřní energie soustavy U) spočteme jako

$$U = N \int \frac{m}{2} v^2 f(\vec{v}) d^3 \vec{v} = \frac{3}{2} N k_B T . \quad (20.8)$$

Výpočet tlaku provedeme jako střední hodnotu hybnosti předané stěnou p molekulami, které na její jednotkovou plochu dopadnou za jednotku času (pro určitost a je stěna kolmá na osu x)

$$P = \int_{v_x > 0} \underbrace{2mv_x}_{\Delta p_x} \underbrace{\frac{N}{V} v_x}_{p} f(\vec{v}) d^3 \vec{v} = \frac{Nk_B T}{V} . \quad (20.9)$$

Pro transportní jevy mají důležitou střední hodnotu velikosti rychlosti v , střední hodnota pro tu molekul, které projdou jedním směrem jednotkovou plochou za jednotku času a počet srážek dvou molekul v jednotkovém objemu za jednotku času. Pro střední hodnotu velikosti rychlosti máme po přechodu ke sférickým souřadnicím

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 \exp \left[-\frac{mv^2}{2k_B T} \right] dv = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} . \quad (20.10)$$

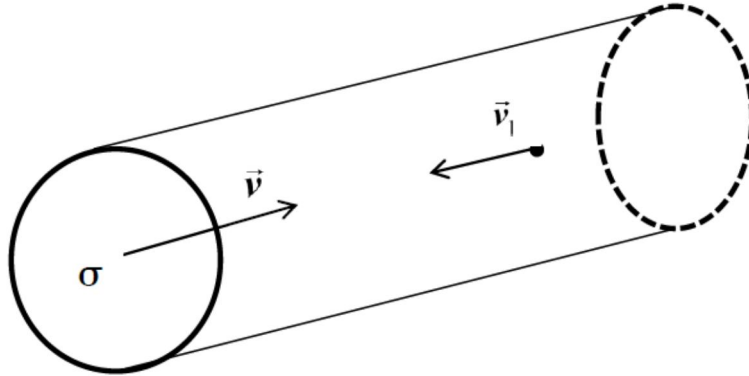
Porovnáním (20.10) a (20.8) dostáváme

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8}{3\pi} \right)^{1/2} \langle v^2 \rangle^{1/2} . \quad (20.11)$$

Pro hustotu toku (osa z bude kolmá na rovinu jednotkové plochy) máme

$$j = \int n v_z f(\vec{v}) d^3 \vec{v} = 2\pi n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^{\pi/2} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{\infty} v^3 \exp \left[-\frac{mv^2}{2k_B T} \right] dv = \frac{1}{4} n \langle v \rangle . \quad (20.12)$$

Po et sráflek dvou molekul spo teme tak, fle budeme sledovat po et sráflek ur ité referen ní molekuly s pr m tem plochy daným ú inným pr ezem s ostatními molekulami bodových



rozm r (situace pro sráfleku s jednou dal-í je znázorn na na obrázku). Pohyb obou molekul popí-eme v t fli-ové soustav . Zp sob výpo tu p edpokládá, fle soustava je slofena z jediného druhu molekul. Zavedeme tedy relativní rychlost a rychlost t fli-t

$$\vec{w} = \vec{v} - \vec{v}_1 , \quad \vec{V} = \frac{1}{2}(\vec{v} + \vec{v}_1) . \quad (20.13)$$

Po et sráflek za jednotku asu je pak

$$Z = \sigma \langle w \rangle n . \quad (20.14)$$

Pravd podobnost sráfleky dvou molekul s rychlostmi \vec{v} a \vec{v}_1 je

$$\left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^3 \exp \left[-\frac{m(v^2 + v_1^2)}{2k_B T} \right] d^3 \vec{v} d^3 \vec{v}_1 . \quad (20.15)$$

Ve slofkách napí-eme transformaci k t fli-ové soustav jako

$$v_k = V_k + \frac{1}{2} w_k , \quad v_{1k} = V_k - \frac{1}{2} w_k . \quad (20.16)$$

Jakobián transformace k novým rychlostem je pro kafdou slofku roven jedné a sou et tverc velikostí rychlostí závisí op t jen na tvercích velikostí

$$J_k = \left| \frac{\partial(v_k, v_{1k})}{\partial(V_k, w_k)} \right| = 1 , \quad v^2 + v_1^2 = 2V^2 + \frac{1}{2} w^2 . \quad (20.17)$$

Můžeme proto pravděpodobnost srážky zapsat jako

$$\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3 \exp\left[-\frac{mV^2}{k_B T}\right] d^3\vec{V} \exp\left[-\frac{mw^2}{4k_B T}\right] d^3\vec{w} \quad . \quad (20.18)$$

Pro střední hodnotu relativní rychlosti dostáváme pak

$$\langle w \rangle = \left(\frac{m}{4\pi k_B T}\right)^{3/2} \int w \exp\left[-\frac{mw^2}{4k_B T}\right] d^3\vec{w} = 4 \left(\frac{k_B T}{\pi m}\right)^{1/2} \quad . \quad (20.19)$$

Porovnání (20.19) a (20.10) vede k výslednému vztahu

$$\langle w \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle \quad , \quad (20.20)$$

takže pro počet srážek za jednotku času máme po dosazení do (20.14)

$$Z = \sqrt{2} \sigma \langle v \rangle n \quad . \quad (20.21)$$

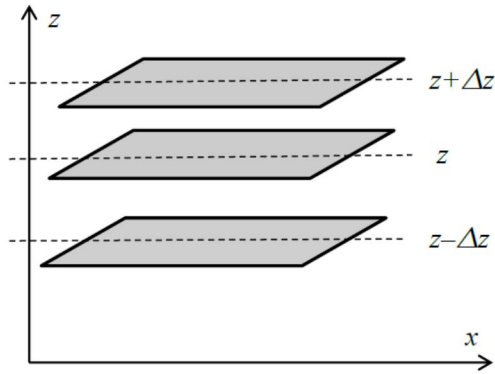
Střední volnou dráhu pak definujeme jako dráhu, kterou molekula urazí za střední dobu mezi srážkami $\langle v \rangle / Z$, tedy

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n} \quad . \quad (20.22)$$

Jedná-li se o srážky stejných molekul, započítává vlastně vztah (20.21) každou srážku dvakrát – jako srážku molekuly x s molekulou y a srážku molekuly y s molekulou x a měli bychom psát pro počet srážek $Z' = Z/2$. Potom však také $\langle v \rangle / Z'$ značí dráhu, kterou urazily molekuly x a y za střední dobu mezi srážkami, tedy $\ell' = 2\ell$ a vztah (20.22) zůstává v platnosti.

20.2 Transportní jevy

Pokud je homogenita soustavy narušena, tj. existuje gradient nějaké makroskopické charakteristiky, vzniká makroskopický tok. Na mikroskopické úrovni tento tok vytvářejí molekuly, jejich hybnost a energii. Jednoduchá geometrie, kdy předpokládáme gradient veličiny G podél osy z je znázorněna na obrázku. V nejjednodušší aproximaci považujeme rozdělení molekul za Maxwellovo a tok jednotkovou plochou v rovině z je dán hodnotami G v pásu $z \pm \Delta z$, kde $\Delta z = (|v_z| / v) \ell$.



Se teme toky z obou stran

$$\Gamma_-(z) = n \int_{v_z > 0} v_z G\left(z - \frac{|v_z|}{v} \ell\right) f(\vec{v}) d^3 \vec{v} \quad , \quad (20.23)$$

$$\Gamma_+(z) = n \int_{v_z < 0} v_z G\left(z + \frac{|v_z|}{v} \ell\right) f(\vec{v}) d^3 \vec{v}$$

a ponecháme v rozvoji G jen nejnižší členy, takže pro $\Gamma = \Gamma_+ + \Gamma_-$ dostáváme

$$\Gamma(z) = G(z) n \underbrace{\int v_z f(\vec{v}) d^3 \vec{v}}_{=0} - \frac{\partial G(z)}{\partial z} n \ell \underbrace{\int \frac{v_z^2}{v} f(\vec{v}) d^3 \vec{v}}_{=\frac{1}{3}\langle v \rangle} \quad . \quad (20.24)$$

Jako výsledek tedy máme vztah mezi tokem veličiny a jejím gradientem

$$\Gamma = -\frac{1}{3} n \langle v \rangle \ell \frac{\partial G}{\partial z} \quad . \quad (20.25)$$

Přirozeně pro rozměry platí $[\Gamma] = [G] \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

20.2.1 Přenos hybnosti a viskozita

V tomto případě máme $G = mu$. Pro tok hybnosti je pak

$$\Pi = -\eta \frac{\partial u}{\partial z} \quad , \quad \eta = \frac{1}{3} n m \langle v \rangle \ell \quad . \quad (20.26)$$

Dosadíme-li do vztahu pro viskozitu hodnoty střední velikosti rychlosti a střední volné dráhy, dostáváme

$$\eta = \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \frac{(mk_B T)^{1/2}}{\sigma} \quad . \quad (20.27)$$

Kinematická viskozita je $\nu = \eta / (nm)$, takže

$$v = \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \frac{1}{n\sigma} \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} . \quad (20.28)$$

20.2.2 Přenos energie a tepelná vodivost

V tomto případě máme $G = \langle \varepsilon \rangle = U/N$. Gradient střední energie je dán gradientem teploty, takže

$$\frac{\partial G}{\partial z} = \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial z} = \frac{1}{N} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_S \frac{\partial T}{\partial z} . \quad (20.29)$$

V obecnosti platí

$$\left. \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial T} \right|_S = mP \left(\frac{\beta c_p}{\alpha T} - \frac{\alpha}{\rho} \right) , \quad (20.30)$$

kde c_p je molární tepelná kapacita ($[c_p] = \text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$), ρ je hustota ($[\rho] = \text{kg m}^{-3}$) a α a β jsou koeficienty objemové roztažnosti a stlačitelnosti

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P , \quad \beta = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T . \quad (20.31)$$

Pro molární tepelné kapacity platí

$$c_p - c_v = \frac{\alpha^2 T}{\beta \rho} , \quad (20.32)$$

takže lze (20.30) zapsat jako

$$\left. \frac{1}{N} \frac{\partial U}{\partial T} \right|_S = m \frac{P \beta}{T \alpha} c_v . \quad (20.33)$$

V naší aproximaci ovšem platí stavová rovnice ideálního plynu (20.9), takže $\beta/\alpha = T/P$ a pro tok energie tedy dostáváme

$$Q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z} , \quad \kappa = \frac{1}{3} n m \langle v \rangle \ell c_v . \quad (20.34)$$

Dosadíme-li do vztahu pro tepelnou vodivost hodnoty střední velikosti rychlosti a střední volné dráhy, dostáváme

$$\kappa = \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \frac{(m k_B T)^{1/2}}{\sigma} c_v . \quad (20.35)$$

Pro ideální plyn

$$c_p - c_v = \frac{R}{\mu} , \quad (20.36)$$

kde R je universální plynová konstanta a μ je molární hmotnost.

20.2.3 P enos ástic ó difuze

Pro výpo et toku ástic musíme výpo et pozmn it, protože p edpokládáme gradient hustoty ástic. Místo (20.23) pí-eme

$$J_-(z) = \int_{v_z > 0} v_z n \left(z - \frac{|v_z|}{v} \ell \right) f(\vec{v}) d^3 \vec{v} \quad ,$$

$$J_+(z) = \int_{v_z < 0} v_z n \left(z + \frac{|v_z|}{v} \ell \right) f(\vec{v}) d^3 \vec{v} \quad ,$$
(20.37)

takže pro $J = J_+ + J_-$ dostáváme

$$J = -D \frac{\partial n}{\partial z} \quad , \quad D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \ell \quad .$$
(20.38)

Po dosazení st ední velikosti rychlosti a st ední volné dráhy dostáváme

$$D = \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \frac{1}{n\sigma} \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{1/2} \quad .$$
(20.39)

Zji-ovat experimentáln vlastní difuzi je obtížné (lze to například pomocí isotopového odli-ení), typický je ov-ém p ípad soustavy se dv ma druhy molekul.

20.2.4 Porovnání s experimentálními hodnotami

V dané aproximaci by m lo platit

$$\frac{\kappa}{c_V \eta} = 1 \quad , \quad \frac{\nu}{D} = 1 \quad .$$
(20.40)

Uve me jako p íklad suchý vzduch p í tlaku 1 atm a teplot 0 °C, kdy pot ebné hodnoty jsou

$$\kappa = 2,43 \cdot 10^{-2} \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_V = c_P - \frac{k_B}{m} = (1005 - 287) \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1} = 7,18 \cdot 10^2 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\eta = 1,72 \cdot 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad ,$$
(20.41)

takže

$$\frac{\kappa}{c_V \eta} \doteq 1,97 \quad .$$
(20.42)

21. Kinetická rovnice pro mírn nehomogenní plyn

21.1 Základní pojmy

Uvažujme Boltzmannovu rovnici bez vn j-ích sil

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} f = C(f) \quad ,$$
(21.1)

kde srážkový len je

$$C(f) = \int w' (f' f_1' - f f_1) d\Gamma_1 d\Gamma' d\Gamma_1' . \quad (21.2)$$

Používáme zkráceného zna ení

$$\begin{aligned} w(\Gamma', \Gamma_1' | \Gamma, \Gamma_1) = w \quad , \quad w(\Gamma, \Gamma_1 | \Gamma', \Gamma_1') = w' \quad , \quad f(\vec{q}, \Gamma, t) = f \quad , \\ f(\vec{q}, \Gamma_1, t) = f_1 \quad , \quad f(\vec{q}, \Gamma', t) = f' \quad , \quad f(\vec{q}, \Gamma_1', t) = f_1' . \end{aligned} \quad (21.3)$$

Vztah mezi pravd podobností p echodu a ú inným pr ezem je

$$w d\Gamma' d\Gamma_1' = |\vec{v} - \vec{v}_1| d\sigma . \quad (21.4)$$

V-ímn me si rozm r jednotlivých veli in. Rozd lovací funkce je bezrozm rná veli ina, proto z (21.1) $[C(f)] = s^{-1}$. Ze vztahu (21.4) $[w(d\Gamma)^2] = m^3 s^{-1}$ a z (21.2) kone n $[d\Gamma] = m^{-3}$. Máme tak nap . pro jednoatomové (t i stupn volnosti) a dvouatomové (p t stup volnosti) molekuly

$$d\Gamma = \frac{d^3 \vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \quad , \quad d\Gamma = \frac{d^3 \vec{p} M dM 2\pi d\Omega_{\vec{M}}}{(2\pi\hbar)^5} \quad (21.5)$$

a pro molekuly tvaru trojboké pyramidy se –esti stupni volnosti (nap . pavek NH_3)

$$d\Gamma = \frac{d^3 \vec{p} M^2 dM 4\pi^2 d\Omega_{\vec{M}} d\cos\theta}{(2\pi\hbar)^6} . \quad (21.6)$$

V t chto vztazích je \vec{M} moment hybnosti a θ úhel mezi osou symetrie molekuly a sm rem vektoru \vec{M} .

21.2 Charakter p íblifného e-ení

e-ení Boltzmannovy kinetické rovnice budeme hledat ve tvaru

$$f = f_0 + \delta f \quad , \quad \delta f = \frac{f_0}{k_B T} \chi \quad , \quad (21.7)$$

kde f_0 je lokáln rovnováfná rozd lovací funkce a $\delta f \ll f_0$ malá oprava. Zavedení funkce χ není nutné, ale vede k jednodu–ímu tvaru výsledných rovnic. Lokáln rovnováfná rozd lovací funkce je definována tak, fle v daném objemovém elementu konfigura ního prostoru dává správné hodnoty hustoty po tu ástic, energie a hybnosti, tj. platí

$$\int f d\Gamma = \int f_0 d\Gamma \quad , \quad \int \varepsilon f d\Gamma = \int \varepsilon f_0 d\Gamma \quad , \quad \int \vec{p} f d\Gamma = \int \vec{p} f_0 d\Gamma . \quad (21.8)$$

Odsud pak

$$\int f_0 \chi d\Gamma = 0 \quad , \quad \int \varepsilon f_0 \chi d\Gamma = 0 \quad , \quad \int \vec{p} f_0 \chi d\Gamma = 0 . \quad (21.9)$$

Uvážíme-li $f_0 f_{01} = f_0' f_{01}'$ a to, že $f_0 = f_0(\Gamma)$, můžeme se přesunout do prvního řádu opravy zapsat srážkový člen jako

$$C(f) = \frac{f_0}{k_B T} I(\chi) \quad , \quad (21.10)$$

kde srážkový integrál $I(\chi)$ je

$$I(\chi) = \int w' f_{01} (\chi' + \chi_1' - \chi - \chi_1) d\Gamma_1 d\Gamma_1' \quad . \quad (21.11)$$

Vidíme, že srážkový integrál je roven nule pro χ úměrné zachovávajícím se veličinám, tj. pro

$$\chi = \text{konst.} \quad , \quad \chi = \text{konst.} \cdot \varepsilon \quad , \quad \chi = \delta \vec{u} \cdot \vec{p} \quad , \quad (21.12)$$

kde $\delta \vec{u}$ je konstantní vektor. První dvě z nich odpovídají tomu, že malá změna na rovnovážné funkci s konstantní hustotou částic a teplotou také vyhovuje kinetické rovnici, kterou máme totiž

$$\delta f = \frac{\partial f_0}{\partial n} \delta n = f_0 \frac{\delta n}{n} \quad (21.13)$$

a

$$\delta f = \frac{\partial f_0}{\partial T} \delta T = \left(\text{konst.} - \frac{\varepsilon}{k_B T} \right) f_0 \frac{\delta T}{T} \quad . \quad (21.14)$$

První člen na pravé straně (21.14) vznikl derivací normovací konstanty rozdělovací funkce, druhý člen derivací Boltzmannova exponenciálního faktoru. Taktéž u těchto změn, které je vyjádřením Galileiho principu relativity (je-li rozdělovací funkce s rychlostmi \vec{v} změnám kinetické rovnice, je také funkce s rychlostmi $\vec{v} + \delta \vec{u}$ změnám) vzniká derivací Boltzmannova faktoru

$$\delta f = \frac{\partial f_0}{\partial \vec{v}} \cdot \delta \vec{u} = -f_0 \frac{\delta \vec{u} \cdot \vec{p}}{k_B T} \quad . \quad (21.15)$$

Energie je složena z části kinetické a vnitřní (rotací a kmitavý pohyb)

$$\varepsilon(\Gamma) = \frac{m v^2}{2} + \varepsilon_{\text{int}} \quad . \quad (21.16)$$

Boltzmannovo rozdělení (se změnou $\vec{v} \rightarrow \vec{v} - \vec{u}$) má tedy tvar

$$f_0 = \exp \left[\frac{\mu - \varepsilon(\Gamma)}{k_B T} \right] = \exp \left[\frac{\mu - \varepsilon_{\text{int}}}{k_B T} \right] \exp \left[-\frac{m(\vec{v} - \vec{u})^2}{2 k_B T} \right] \quad . \quad (21.17)$$

Ve slabě nehomogenním prostředí funkce f_0 závisí na souřadnicích a také prostřednictvím makroskopických charakteristik, jako teploty T , rychlosti \vec{u} , tlaku P (a tedy také chemického potenciálu). Protože gradienty těchto veličin jsou malé, můžeme na levé straně kinetické

rovnice po ítat s rozd lovací funkcí f_0 . Dal-í zjednodu-ení p iná-í nezávislost hledaných kinetických koeficient na rychlosti \vec{u} (op t Galileiho princip relativity), takže po provedených operacích m fleme vřdy polofit rychlost $\vec{u}=0$ (nikoliv ov-em její derivace). Pro asovou derivaci máme

$$\left. \frac{\partial f_0}{\partial t} \right|_{\vec{u}=0} = \left\{ \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial f_0}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial t} + \frac{\partial f_0}{\partial \vec{u}} \cdot \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} \right\} \Big|_{\vec{u}=0}, \quad (21.18)$$

cofi dává

$$\frac{k_B T}{f_0} \left. \frac{\partial f_0}{\partial t} \right|_{\vec{u}=0} = \left\{ \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_P - \frac{\mu - \varepsilon(\Gamma)}{T} \right\} \frac{\partial T}{\partial t} + \left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_T \frac{\partial P}{\partial t} + m \vec{v} \cdot \frac{\partial \vec{u}}{\partial t}. \quad (21.19)$$

K úprav vyuffijeme termodynamických vztah

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_P = -s, \quad \left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_T = \frac{1}{n}, \quad \mu = w - T s, \quad (21.20)$$

kde w , s a $1/n$ jsou entalpie, entropie a objem p ípadající na jednu molekulu. Potom p ejde (21.19) na

$$\frac{k_B T}{f_0} \frac{\partial f_0}{\partial t} = \frac{\varepsilon(\Gamma) - w}{T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{n} \frac{\partial P}{\partial t} + m \vec{v} \cdot \frac{\partial \vec{u}}{\partial t}. \quad (21.21)$$

Úpln stejným postupem dojdeme k

$$\frac{k_B T}{f_0} \vec{v} \cdot \vec{\nabla} f_0 = \frac{\varepsilon(\Gamma) - w}{T} \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T + \frac{1}{n} \vec{v} \cdot \vec{\nabla} P + m v_\alpha v_\beta u_{\alpha\beta}, \quad (21.22)$$

kde se p es opakující indexy α a β se ítá (od 1 do 3) a

$$u_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} \right). \quad (21.23)$$

Poslední len vznikl symetrizací výrazu $v_\alpha v_\beta \partial u_\beta / \partial x_\alpha = v_\alpha v_\beta u_{\alpha\beta}$. Máme tedy pro levou stranu Boltzmannovy kinetické rovnice

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_0}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} f_0 = \\ \frac{f_0}{k_B T} \left\{ \frac{\varepsilon(\Gamma) - w}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T \right) + \frac{1}{n} \left(\frac{\partial P}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} P \right) + m v_\alpha \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial t} + v_\beta u_{\alpha\beta} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (21.24)$$

21.3 Nahrazení asových derivací

Eulerova rovnice

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \vec{\nabla} P \xrightarrow{\vec{u}=0} \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = -\frac{1}{nm} \vec{\nabla} P, \quad (21.25)$$

rovnice kontinuity

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \rho = -\rho \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \quad \xrightarrow{\vec{u}=0} \quad \frac{\partial n}{\partial t} = -n \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \quad (21.26)$$

a rovnice časové proměnnosti entropie

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial s}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} s = 0 \quad \xrightarrow{\vec{u}=0} \quad \frac{\partial s}{\partial t} = 0 \quad (21.27)$$

umožní vyloučit z Boltzmannovy rovnice časové derivace. Do vztahu (21.26) dosadíme za n ze stavové rovnice ideálního plynu $n = P/(k_B T)$, takže dostaneme

$$\frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial t} - \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{u} \quad (21.28)$$

a rozepsáním rovnice (21.27) pak

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_P \frac{\partial T}{\partial t} + \left. \frac{\partial s}{\partial P} \right|_T \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{c_p}{T} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial t} = 0 \quad (21.29)$$

Jestliže je třeba uvážíme, že pro ideální plyn $c_p - c_v = 1$ (zde se jedná o tepelné kapacity vztažené na jednu molekulu), máme konečně

$$\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{1}{c_v} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \quad , \quad \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{c_p}{c_v} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \quad (21.30)$$

Dosazením z (21.25) a (21.30) do (21.24) dostáváme

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_0}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} f_0 = \\ \frac{f_0}{k_B T} \left\{ \frac{\varepsilon(\Gamma) - w}{T} \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T + m v_\alpha v_\beta u_{\alpha\beta} + \frac{w - T c_p - \varepsilon(\Gamma)}{c_v} \text{div} \vec{u} \right\} \quad (21.31) \end{aligned}$$

Výraz se výrazně zjednoduší, máme-li uvažovat jen případy, kdy $w = c_p T$ (obecně je $w = w_0 + \int_0^T c_p dT$, aditivní konstantu je možno položit rovno nule, položíme-li nulu energie na nejnižší hladinu $\varepsilon(\Gamma)$). Boltzmannova rovnice tak získává kanonický tvar

$$\frac{\varepsilon(\Gamma) - c_p T}{T} \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T + \left[m v_\alpha v_\beta - \frac{\varepsilon(\Gamma)}{c_v} \delta_{\alpha\beta} \right] u_{\alpha\beta} = I(\chi) \quad (21.32)$$

21.4 Kinetické koeficienty

21.4.1 Tepelná vodivost

Z rovnice (21.32) ponecháme jen

$$\frac{\varepsilon(\Gamma) - c_p T}{T} \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T = I(\chi) \quad (21.33)$$

e-ení budeme hledat ve tvaru

$$\chi = \bar{g}(\Gamma) \cdot \vec{\nabla} T \quad . \quad (21.34)$$

Po dosazení do (21.33) dostaneme rovnici pro \bar{g} , dal-í rovnice mohou plynout z podmíněk (21.9). Máme tak

$$\frac{\varepsilon(\Gamma) - c_p T}{T} \bar{v} = I(\bar{g}) \quad . \quad (21.35)$$

Pokud se poda í kinetickou rovnicí (21.35) vy e-ít, m fleme z výrazu pro tok energie

$$\vec{q} = \frac{1}{k_B T} \int f_0 \varepsilon \bar{v} (\bar{g} \cdot \vec{\nabla} T) d\Gamma \quad (21.36)$$

ur ít tensor tepelné vodivosti. Rovnice (21.36) ve slofkách je pak

$$q_\alpha = -\kappa_{\alpha\beta} \frac{\partial T}{\partial x_\beta} \quad , \quad \kappa_{\alpha\beta} = -\frac{1}{k_B T} \int f_0 \varepsilon v_\alpha g_\beta d\Gamma \quad . \quad (21.37)$$

Zapo tení isotropie rovnovážného plynu vede k $\kappa_{\alpha\beta} = \kappa \delta_{\alpha\beta}$, takže pro tok energie máme

$$\vec{q} = -\kappa \vec{\nabla} T \quad , \quad \kappa = -\int f_0 \varepsilon \bar{v} \cdot \bar{g} d\Gamma \quad . \quad (21.38)$$

Pozd ji uvidíme, jak se dokáffe obecná platnost $\kappa > 0$. Pokud by existoval makroskopický pohyb, vztahovaly by se p edchozí výrazy na neuspo ádanou ó disipativní ó ást pohybu, psali bychom tedy pro odli-ení místo \vec{q} t eba \vec{q}' . Protoffe je $\bar{g} = \bar{g}(\Gamma)$, m fle být v obecnosti $\bar{v} \cdot \bar{g}$ funkcí t í skalárních prom nných

$$\begin{aligned} \bar{v} \cdot \bar{g} &= (\bar{v} \cdot \bar{g}) (\bar{v}^2, \bar{v} \cdot \vec{M}, \vec{M}^2) \equiv (\bar{v} \cdot \bar{g})(\gamma) \Rightarrow \\ \bar{g} &= \bar{v} g_1(\gamma) + \vec{M} (\bar{v} \cdot \vec{M}) g_2(\gamma) \bar{v} + (\bar{v} \times \vec{M}) g_3(\gamma) \quad , \end{aligned} \quad (21.39)$$

tak aby p í prostorové inverzi vektor \bar{g} m nil znaménko (to je nutné, pokud není plyn tvo en molekulami se stereoizomeríí. Pro jednoatomový plyn bude p írozen $\bar{g} = \bar{v} g(v)$).

21.4.2 Viskozita

Z rovnice (21.32) ponecháme jen

$$\left[m v_\alpha v_\beta - \frac{\varepsilon(\Gamma)}{c_v} \delta_{\alpha\beta} \right] u_{\alpha\beta} = I(\chi) \quad (21.40)$$

a levou stranu upravíme do tvaru

$$m v_\alpha v_\beta \left[u_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \right] + \left[\frac{1}{3} m v^2 - \frac{\varepsilon(\Gamma)}{c_v} \right] \vec{\nabla} \cdot \vec{u} = I(\chi) \quad . \quad (21.41)$$

Připome me si, že $\vec{\nabla} \cdot \vec{u} \equiv u_{\alpha\alpha}$. Symetrizace výraz ve (21.41) odpovídá vyjádření toku hybnosti pomocí tensoru makroskopického a tepelného toku

$$\Pi_{\alpha\beta} = P \delta_{\alpha\beta} + \rho u_{\alpha} u_{\beta} - \Pi'_{\alpha\beta} \quad , \quad (21.42)$$

kde tensor $\Pi'_{\alpha\beta}$ obsahuje dva koeficienty viskozity

$$\Pi'_{\alpha\beta} = 2\eta \left[u_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \right] + \zeta \delta_{\alpha\beta} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \quad . \quad (21.43)$$

V nestlačitelné tekutině se projevuje pouze první koeficient viskozity η , druhý koeficient viskozity ζ se projeví jen při pohybu tekutiny s nenulovou divergencí makroskopické rychlosti $\vec{\nabla} \cdot \vec{u} \neq 0$.

Pro výpočet prvního koeficientu položíme tedy ve druhém sčítanci na levé straně (21.41)

$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0$, zatímco v prvním členu provedeme malou záměnu značení, takže dostáváme

$$m \left[v_{\alpha} v_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} v^2 \right] u_{\alpha\beta} = I(\chi) \quad . \quad (21.44)$$

člen hledáme ve tvaru

$$\chi = g_{\alpha\beta}(\Gamma) u_{\alpha\beta} \quad , \quad g_{\alpha\beta} = g_{\beta\alpha} \quad , \quad g_{\alpha\alpha} = 0 \quad . \quad (21.45)$$

Vlastnosti tensoru g plynou z vlastností tensoru u , nebo vyjdeme-li z obecného tensoru druhého řádu, máme

$$t_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta} = \underbrace{t_{\alpha\beta}^s}_{=0} u_{\alpha\beta} + \underbrace{t_{\alpha\beta}^A}_{=0} u_{\alpha\beta} = \underbrace{\left(t_{\alpha\beta}^s - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} t_{\gamma\gamma} \right)}_{g_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta}} u_{\alpha\beta} + \underbrace{\frac{1}{3} t_{\gamma\gamma} u_{\alpha\alpha}}_{=0} = g_{\alpha\beta} u_{\alpha\beta} \quad . \quad (21.46)$$

Po dosazení (21.45) do (21.44) máme rovnici

$$m \left[v_{\alpha} v_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} v^2 \right] = I(g_{\alpha\beta}) \quad (21.47)$$

a případně další rovnice, plynoucí z podmínek (21.9). Pro tok hybnosti máme

$$\Pi'_{\alpha\beta} = -\frac{m}{k_B T} \int v_{\alpha} v_{\beta} f_0 \chi d\Gamma = \eta_{\alpha\beta\gamma\delta} u_{\alpha\beta} \quad , \quad (21.48)$$

kde

$$\eta_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{m}{k_B T} \int f_0 v_{\alpha} v_{\beta} g_{\gamma\delta} d\Gamma \quad . \quad (21.49)$$

Tensor η je symetrický v dvojici indexů $\alpha\beta$, a dvojici $\gamma\delta$, a je roven nule při zúžení v $\alpha = \beta$ nebo $\gamma = \delta$. Pofadujeme-li navíc isotropii, máme pro η jednoznačné vyjádření pomocí Kroneckerova symbolu

$$\eta_{\alpha\beta\gamma\delta} = \eta \left[\delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} \right] . \quad (21.50)$$

Potom je $\Pi'_{\alpha\beta} = 2\eta u_{\alpha\beta}$, takže je hledaný první koeficient viskozity

$$\eta = -\frac{m}{10k_B T} \int f_0 v_\alpha v_\beta g_{\alpha\beta} d\Gamma . \quad (21.51)$$

Faktor 10 vznikl zúfiením $\eta_{\alpha\beta\alpha\beta} = \delta_{\alpha\alpha} \delta_{\beta\beta} + (\delta_{\alpha\beta} \delta_{\beta\alpha})/3$. Na první pohled p ekvapivé je, fle tensor (21.50) je roven nule i p i zúfiení v první dvojici index , to ov-em plyne z požadavku isotropie, nebo $\Pi'_{\alpha\alpha} = 2\eta u_{\alpha\alpha} = 0$. V jednoatomovém plynu je výraz pro $g_{\alpha\beta}$ velmi jednoduchý (na rozdíl od obecného p ípadu)

$$g_{\alpha\beta} = \left(v_\alpha v_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} v^2 \right) g(v) . \quad (21.52)$$

P i výpo tu druhého koeficientu viskozity máme

$$\left[\frac{1}{3} m v^2 - \frac{\varepsilon(\Gamma)}{c_v} \right] \vec{\nabla} \cdot \vec{u} = I(\chi) \Rightarrow \chi = g(\Gamma) \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \quad (21.53)$$

a tedy

$$\frac{1}{3} m v^2 - \frac{\varepsilon(\Gamma)}{c_v} = I(g) . \quad (21.54)$$

Pro tok hybnosti máme

$$\Pi'_{\alpha\beta} = -\frac{m}{k_B T} \int v_\alpha v_\beta f_0 \chi d\Gamma = \zeta_{\alpha\beta} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} , \quad (21.55)$$

kde

$$\zeta_{\alpha\beta} = -\frac{m}{k_B T} \int v_\alpha v_\beta f_0 g d\Gamma . \quad (21.56)$$

P i vyjád ení druhého koeficientu viskozity ve vztahu $\Pi'_{\alpha\beta} = \zeta \delta_{\alpha\beta} \vec{\nabla} \cdot \vec{u}$ dostaneme porovnáním (p i zúfiení v indexech) s (21.56)

$$\zeta = -\frac{m}{3k_B T} \int v^2 f_0 g d\Gamma . \quad (21.57)$$

Pro jednoatomový plyn je $\zeta = 0$ ó v rovnici (21.54) je $\varepsilon(\Gamma) = (m v^2)/2$ a $c_v = 3/2$, odtud $g = 0$.

22. Symetrie kinetických koeficient

22.1 Teorie fluktuací

Zopakujeme zde základní pojmy, uvedené již v kapitole 17. Odchylku soustavy od rovnovážného stavu charakterizujeme pomocí parametr x_1, \dots, x_n , o nichž zpravidla předpokládáme, že jejich statistická střední hodnota je rovna nule. Entropie soustavy v nerovnovážném stavu se od maximální hodnoty ve stavu rovnovážném liší o

$$\frac{\Delta S}{k_B} = -\frac{1}{2} \beta_{ik} x_i x_k, \quad (22.1)$$

kde β_{ik} je symetrická pozitivně definitní kvadratická forma. Pravděpodobnost nalezení hodnot parametrů v intervalech $(x_1, x_1 + dx_1), \dots, (x_n, x_n + dx_n)$ je

$$w dx_1 \dots dx_n = \frac{\exp\left[\frac{\Delta S}{k_B}\right] dx_1 \dots dx_n}{\int \dots \int \exp\left[\frac{\Delta S}{k_B}\right] dx_1 \dots dx_n}. \quad (22.2)$$

Zavedeme dalších n funkcí parametrů

$$X_i = -\frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial x_i} = \beta_{ik} x_k. \quad (22.3)$$

Můžeme pak vyjádřit odchylku entropie pomocí parametrů X , nebo

$$x_i = (\beta^{-1})_{ik} X_k \Rightarrow \frac{\Delta S}{k_B} = -\frac{1}{2} (\beta^{-1})_{ik} X_i X_k. \quad (22.4)$$

Víme si, že z (22.2) a (22.3) plyne

$$X_k = -\frac{\partial \ln w}{\partial x_k}. \quad (22.5)$$

Tohoto vztahu využijeme při výpočtu střední hodnoty

$$\begin{aligned} \langle x_i X_k \rangle &= \int \dots \int x_i X_k w dx_1 \dots dx_n = - \int \dots \int x_i \frac{\partial \ln w}{\partial x_k} w dx_1 \dots dx_n = \\ &= - \int \dots \int \underbrace{x_i \frac{\partial w}{\partial x_k} dx_k}_{-\int \delta_{ik} w dx_k} \underbrace{dx_1 \dots dx_n}_{\cancel{dx_k}} = \delta_{ik}. \end{aligned} \quad (22.6)$$

Dosažením do tohoto vztahu z (22.3) nebo (22.4) dostaneme další potřebné výrazy. Souhrnem tedy máme (vztah 17.53)

$$\langle x_i X_k \rangle = \delta_{ik}, \quad \langle X_i X_k \rangle = \beta_{ik}, \quad \langle x_i x_k \rangle = (\beta^{-1})_{ik}. \quad (22.7)$$

22.2 časová korelace fluktuací

Mezi hodnotami parametru soustavy $x(t)$ v různých časech existuje jistá korelace, kterou stejně jako u prostorových korelací můžeme charakterizovat stejnými hodnotami součinu $\langle x(t)x(t') \rangle$. Stejnou hodnotu chápeme jako statistickou střední hodnotu, tj. průměr všech hodnot, kterých může parametr x nabývat v čase t a v čase t' . To je ekvivalentní průměru časové střední hodnoty (např. pro t s pevně daným rozdílem $t-t'$). Budeme tedy psát

$$\varphi(t-t') = \langle x(t')x(t) \rangle = \langle x(t)x(t') \rangle = \varphi(t'-t) \quad (22.8)$$

Zvolíme-li $t'=0$ a označíme-li $x(0)=x$, dostaneme

$$\varphi(t) = \langle x x(t) \rangle, \quad \varphi(t) = \varphi(-t) \quad (22.9)$$

Je-li parametr $x(t)$ velký ve srovnání se střední hodnotou fluktuace, bude se soustava vracet k rovnováze v prvním přiblížení podle lineárního vztahu

$$\frac{dx}{dt} = -\lambda x \quad (22.10)$$

Zavedeme tedy veličinu $\xi_x(t)$ jako střední hodnotu parametru $x(t)$ v čase $t>0$ podmínkou tím, že v čase $t=0$ nabývá parametr hodnot x . Potom můžeme korelační funkci zapsat jako

$$\varphi(t) = \langle x \xi_x(t) \rangle, \quad (22.11)$$

kde střední hodnotu průměru uvažujeme podle pravděpodobnostního rozložení x v $t=0$. Stejnou hodnotu rovnosti (22.10) zapíšeme jako

$$\frac{d\xi_x}{dt} = -\lambda \xi_x \Rightarrow \xi_x(t) = x \exp[-\lambda t], \quad t > 0 \quad (22.12)$$

Pro $t < 0$ průměru $\xi_x(t)$ podmínkou tím, že parametr nabude v $t=0$ hodnot x . Je tedy

$$\xi_x(t) = x \exp[-\lambda |t|] \quad (22.13)$$

a

$$\varphi(t) = \langle x^2 \rangle \exp[-\lambda |t|] = \frac{1}{\beta} \exp[-\lambda |t|] \quad (22.14)$$

(Druhá rovnost vychází z vyjádření $\Delta S/k_B = -\beta x^2/2$.)

Zobecnění pro více parametrů je přímé. Tak místo (22.8) máme

$$\varphi_{ik}(t-t') = \langle x_i(t')x_k(t) \rangle = \langle x_k(t)x_i(t') \rangle = \varphi_{ki}(t'-t) \quad (22.15)$$

neboli pro $t' = 0$

$$\varphi_{ik}(t) = \varphi_{ki}(-t) \quad . \quad (22.16)$$

Pokud se soustava nenachází v magnetickém poli nebo nerotuje jako celek (vektory indukce magnetického pole \vec{B} a úhlové rychlosti $\vec{\Omega}$ jsou axiální vektory), existuje symetrie pohybových rovnic vzhledem k záměně času, která nám dá další relace. Nezávisí totiž na tom, který z parametrů bereme při výpočtu stacionární hodnoty dříve a který později. Pokud ani oba parametry nemění při transformaci $t \rightarrow -t$ znaménko nebo naopak oba znaménka mění, máme

$$\langle x_i(t') x_k(t) \rangle = \langle x_i(t) x_k(t') \rangle \Rightarrow \varphi_{ik}(t) = \varphi_{ik}(-t) \quad . \quad (22.17)$$

Spolu s (22.16) tak máme

$$\varphi_{ik}(t) = \varphi_{ki}(t) \quad . \quad (22.18)$$

Pokud mění při transformaci $t \rightarrow -t$ znaménko jen jeden z parametrů, máme

$$\langle x_i(t') x_k(t) \rangle = -\langle x_i(t) x_k(t') \rangle \Rightarrow \varphi_{ik}(t) = -\varphi_{ik}(-t) \quad . \quad (22.19)$$

Opět s uvážením (22.16) máme v tomto případě

$$\varphi_{ik}(t) = -\varphi_{ki}(t) \quad . \quad (22.20)$$

Podobně jako v jednorozměrném případě máme

$$\frac{dx_i}{dt} = -\lambda_{ik} x_k \quad (22.21)$$

a také

$$\frac{d\xi_i}{dt} = -\lambda_{ik} \xi_k \quad , \quad (22.22)$$

kde $\xi_i(t)$ je stacionární hodnota parametru $x_i(t)$ v $t > 0$ podmíněná tím, že v $t = 0$ nabývají parametry hodnot x_1, \dots, x_n . Pak pro korelační funkci $\varphi_{ik}(t) = \langle \xi_i(t) x_k \rangle$ dostáváme rovnici

$$\frac{d\varphi_{ik}}{dt} = -\lambda_{ik} \varphi_{ik} \quad , \quad t > 0 \quad . \quad (22.23)$$

čímž je (v maticovém zápisu)

$$\vec{\varphi} = \vec{\varphi}(0) \exp[-\vec{\lambda}|t|] \quad , \quad \vec{\varphi}(0) = (\langle x_i x_k \rangle) = \vec{\beta}^{-1} \quad . \quad (22.24)$$

22.3 Onsager v princip

Dosadíme do pravé strany rovnice (22.21) z (22.3) a dostáváme

$$\frac{dx_i}{dt} = -\gamma_{ik} X_k \quad , \quad \gamma_{ik} = \lambda_{il} (\beta^{-1})_{lk} \quad . \quad (22.25)$$

Podle Onsagerova principu platí

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki} \quad . \quad (22.26)$$

P i dokazování uvidíme, že je potřeba Onsager v princip ve tvaru (22.26) zpěsnit. Označme $\xi_i(t)$ a $\Xi_k(t)$ st ední hodnoty veli in x_i a X_k v ase $t > 0$ podmín né tím, že v ase $t = 0$ nabývají parametry x hodnot x_1, \dots, x_n , potom máme z (22.25)

$$\frac{d\xi_i}{dt} = -\gamma_{ik} \Xi_k \quad , \quad t > 0 \quad . \quad (22.27)$$

Z (22.17) (zám na $t' \rightarrow t, t \rightarrow 0$) máme

$$\langle x_i(t) x_k \rangle = \langle x_i x_k(t) \rangle \quad (22.28)$$

a také

$$\langle \xi_i(t) x_k \rangle = \langle x_i \xi_k(t) \rangle \quad , \quad (22.29)$$

kdy st ední hodnota se po ítá ufl jen podle pravd podobnostního rozd lení parametr x v ase $t = 0$. Derivací (22.29) podle asu a dosazením z (22.27) dostáváme

$$\gamma_{il} \underbrace{\langle X_l x_k \rangle}_{\delta_{lk}} = \gamma_{kl} \underbrace{\langle X_l x_i \rangle}_{\delta_{li}} \quad , \quad (22.30)$$

cofl je Onsager v vztah (22.26). Jifl jsme vid li, že je t eba zpěsnit tento vztah, pokud se soustava nachází v magnetickém poli nebo rotuje jako celek ó potom

$$\gamma_{ik}(\vec{B}, \vec{\Omega}) = \gamma_{ki}(-\vec{B}, -\vec{\Omega}) \quad . \quad (22.31)$$

Jestliffe p i inverzi asu jeden z parametr x m ní znaménko a druhý nikoliv, m ní se vztah (22.28) na $\langle x_i(t) x_k \rangle = -\langle x_i x_k(t) \rangle$, cofl vede k výslednému vztahu

$$\gamma_{ik}(\vec{B}, \vec{\Omega}) = -\gamma_{ki}(-\vec{B}, -\vec{\Omega}) \quad . \quad (22.32)$$

22.4 Symetrie kinetických koeficient

Stejné úvahy, které vedou k Onsagerovu principu, vedou také k d kazu symetrie koeficient ζ v relaxa ních rovnicích

$$\frac{dX_a}{dt} = -\zeta_{ab} x_b \quad , \quad \zeta_{ab} = \beta_{ac} \lambda_{cb} \quad . \quad (22.33)$$

Derivace entropie podle asu je

$$\frac{1}{k_B} \frac{dS}{dt} = -\frac{dx_a}{dt} X_a = \gamma_{ab} X_a X_b \quad . \quad (22.34)$$

Z hydrodynamických rovnic máme

$$\frac{1}{k_B} \frac{dS}{dt} = \int \left\{ \Pi'_{\alpha\beta} \frac{1}{k_B T} u_{\alpha\beta} - q'_\alpha \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} \right\} dV \quad . \quad (22.35)$$

Pro tepelnou vodivost bude

$$\dot{x}_a = q'_\alpha \quad , \quad X_a = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} \quad , \quad (22.36)$$

takže

$$q'_\alpha = -\kappa_{\alpha\beta} \frac{\partial T}{\partial x_\beta} \quad \Rightarrow \quad \gamma_{ab} = k_B T^2 \kappa_{\alpha\beta} \quad (22.37)$$

a z Onsagerova principu

$$\kappa_{\alpha\beta} = \kappa_{\beta\alpha} \quad . \quad (22.38)$$

Pro viskozitu bude

$$\dot{x}_a = \Pi'_{\alpha\beta} \quad , \quad X_a = -\frac{1}{k_B T} u_{\alpha\beta} \quad , \quad (22.39)$$

takže

$$\Pi'_{\alpha\beta} = \eta_{\alpha\beta\gamma\delta} u_{\gamma\delta} \quad \Rightarrow \quad \gamma_{ab} = k_B T \eta_{\alpha\beta\gamma\delta} \quad (22.40)$$

a z Onsagerova principu

$$\eta_{\alpha\beta\gamma\delta} = \eta_{\gamma\delta\alpha\beta} \quad . \quad (22.41)$$

Symetrii kinetických koeficient (22.38) a (22.41) jsme v předchozí kapitole získali z předpokladu isotropie plynu. Ukážeme teď, že tato symetrie plyne pouze z vlastností řešení Boltzmannovy kinetické rovnice. Opravu k rovnovážením rozdělovací funkci hledáme ve tvaru

$$\chi = g_a(\Gamma) X_a \quad , \quad (22.42)$$

kde funkce $g_a(\Gamma)$ splňuje rovnici

$$L_a = I(g_a) \quad . \quad (22.43)$$

Velikiny L_a mohou být například komponentami vektoru jako v případě tepelné vodivosti

$$L_a = k_B T [\varepsilon(\Gamma) - c_p T] v_\alpha \quad (22.44)$$

nebo složkami tensoru jako v případě viskozity

$$L_a = -k_B T \left[m v_\alpha v_\beta - \frac{\varepsilon(\Gamma)}{c_V} \delta_{\alpha\beta} \right] \quad . \quad (22.45)$$

P irozeným pofladavkem na $g_a(\Gamma)$ jsou podmínky plynoucí ze zákon zachování

$$\int f_0 g_a d\Gamma = 0 \quad , \quad \int \varepsilon f_0 g_a d\Gamma = 0 \quad , \quad \int \vec{p} f_0 g_a d\Gamma = 0 \quad . \quad (22.46)$$

Kinetické koeficienty m fleme zapsat jako

$$(k_B T)^2 \gamma_{ab} = - \int f_0 L_a g_b d\Gamma \quad . \quad (22.47)$$

Symetrie kinetických koeficient tedy znamená, fle platí

$$\int f_0 L_a g_b d\Gamma = \int f_0 L_b g_a d\Gamma \quad (22.48)$$

neboli podle (22.43)

$$\int f_0 I(g_a) g_b d\Gamma = \int f_0 I(g_b) g_a d\Gamma \quad . \quad (22.49)$$

Musíme tedy dokázat, fle operátor I je symetrický. Uvaflujme tedy integrál

$$\int f_0 \varphi I(\psi) d\Gamma = \int f_0 f_{01} w' \varphi (\psi' + \psi'_1 - \psi - \psi_1) d^4\Gamma \quad (22.50)$$

S libovolnými funkcemi $\varphi = \varphi(\Gamma)$ a $\psi = \psi(\Gamma)$. Integrace podle v-ech prom nných

$d^4\Gamma = d\Gamma'_1 d\Gamma' d\Gamma_1 d\Gamma$ umofl uje vhodnými zám nami zapsat pravou stranu (22.50)

v symetrickém tvaru ó nejprve $\Gamma, \Gamma' \leftrightarrow \Gamma_1, \Gamma'_1$ a potom v obou výrazech $\Gamma, \Gamma_1 \leftrightarrow \Gamma', \Gamma'_1$.

Dostáváme tak

$$\begin{aligned} \int f_0 \varphi I(\psi) d^4\Gamma = \\ \frac{1}{4} \int f_0 f_{01} [w'(\varphi + \varphi_1) - w(\varphi' + \varphi'_1)] (\psi' + \psi'_1 - \psi - \psi_1) d^4\Gamma \quad . \end{aligned} \quad (22.51)$$

P ípome me, fle

$$\begin{aligned} w = w(\Gamma', \Gamma'_1 | \Gamma, \Gamma_1) = w(\Gamma^T, \Gamma_1^T | \Gamma'^T, \Gamma_1'^T) \quad , \quad w' = w(\Gamma, \Gamma_1 | \Gamma', \Gamma'_1) = w(\Gamma'^T, \Gamma_1'^T | \Gamma^T, \Gamma_1^T) \quad , \\ w = |\vec{v} - \vec{v}'| d\sigma \quad , \quad \int w d\Gamma' d\Gamma'_1 = \int w' d\Gamma d\Gamma_1 \quad , \\ f_0(\Gamma) = f_0(\Gamma^T) \quad , \quad f_0(\Gamma_1) = f_0(\Gamma_1^T) \quad , \quad f_0(\Gamma) f_0(\Gamma_1) = f_0(\Gamma') f_0(\Gamma'_1) \quad . \end{aligned}$$

Tyto vztahy popisují princip detailní rovnováhy, vztah mezi pravd podobností sráflky a

ú inným pr ezem, podmínku unitárnosti a invarianci rovnovážné rozd lovací funkce. Kdyby

prom nnými typu byly pouze hybnosti, je d kaz proveden, nebo platí

$w(\vec{p}', \vec{p}'_1 | \vec{p}, \vec{p}_1) = w(\vec{p}, \vec{p}_1 | \vec{p}', \vec{p}'_1)$. V obecném p ípad musíme integrál (22.51) spo ítat také

tak, fle funkce $\varphi = \varphi(\Gamma)$ a $\psi = \psi(\Gamma)$ nahradíme funkcemi $\psi^T = \psi(\Gamma^T)$ a $\varphi^T = \varphi(\Gamma^T)$. Ostatní

leny v integrálu se nezm ní, jenom pravd podobností zapí-eme v prom nných s asovou
inversí s pomocí vý-e uvedených vztah , takfle máme

$$\begin{aligned} \int f_0 \psi^T I(\varphi^T) d^4 \Gamma &= \\ \frac{1}{4} \int f_0 f_{01} \left[w(\psi^T + \psi_1^T) - w'(\psi'^T + \psi_1'^T) \right] (\varphi'^T + \varphi_1'^T - \varphi^T - \varphi_1^T) d^4 \Gamma^T &. \end{aligned} \quad (22.52)$$

Te ov-em m fleme v dal-ím index T u prom nných typu Γ^T v integrálu na pravé stran (22.52) vynechat, protože zna í jen prom nné, p es které se integruje

$$\begin{aligned} \int f_0 \psi^T I(\varphi^T) d^4 \Gamma &= \\ \frac{1}{4} \int f_0 f_{01} \left[w(\psi + \psi_1) - w'(\psi' + \psi_1') \right] (\varphi' + \varphi_1' - \varphi - \varphi_1) d^4 \Gamma &. \end{aligned} \quad (22.53)$$

P i porovnání pravých stran vztah (22.51) a (22.53) využijeme je-t vlastnost unitárnosti

$$\int \underbrace{f_0 f_{01}(\psi + \psi_1)(\varphi - \varphi_1)}_{f(\Gamma, \Gamma_1)} w d^4 \Gamma = \int \underbrace{f_0 f_{01}(\psi + \psi_1)(\varphi - \varphi_1)}_{f(\Gamma, \Gamma_1)} w' d^4 \Gamma \quad (22.54)$$

a

$$\int \underbrace{f_0' f_{01}'(\psi' + \psi_1')(\varphi' + \varphi_1')}_f w' d^4 \Gamma = \int \underbrace{f_0' f_{01}'(\psi' + \psi_1')(\varphi' + \varphi_1')}_f w d^4 \Gamma \quad (22.55)$$

Dostáváme tak výsledek

$$\int f_0 \varphi I(\psi) d^4 \Gamma = \int f_0 \psi^T I(\varphi^T) d^4 \Gamma \quad (22.56)$$

Nyní se vrátíme od obecného výsledku k výraz m pro kinetické koeficienty. Pro operátory L_a dostáváme p i asové inverzi

$$L_a(\Gamma^T) = \pm L_a(\Gamma) \quad , \quad (22.57)$$

horní znaménko platí například pro viskozitu, dolní pro tepelnou vodivost. N kolika postupnými kroky, zahrnujícími jak užití (22.43), (22.57) a (22.56), vlastnosti rovnovážné rozdělovací funkce $f_0 = f_0^T$ a kone n prostého p ezna ení integra ní prom nné $\Gamma \leftrightarrow \Gamma^T$ dostáváme

$$\begin{aligned} \int f_0 g_b L_a(\Gamma) d\Gamma &= \pm \int f_0 g_b^T I(g_a) d\Gamma^T = \pm \int f_0 g_a^T I(g_b) d\Gamma^T = \\ &= \pm \int f_0 g_a^T L_b(\Gamma) d\Gamma^T = \pm \int f_0 g_a L_b(\Gamma^T) d\Gamma = \int f_0 g_a L_b(\Gamma) d\Gamma \quad . \end{aligned} \quad (22.58)$$

Je tedy kone n symetrie kinetických koeficient (22.48) resp. (22.49) dokázána.

Je-t ukážeme, že diagonální hodnoty matice kinetických koeficient jsou kladné. Protože entropie vzr stá, je $-\int \ln f C(f) d\Gamma > 0$. Dosazením $f = f_0(1 + \chi/(k_B T))$ pro rozdělovací funkci a $C(f) = (f_0/k_B T) I(\chi)$ pro srážkový len dostáváme

$$-\underbrace{\int \ln f_0 C(f) d\Gamma}_{=0} - \frac{1}{k_B T} \int f_0 \ln \left(1 + \frac{\chi}{k_B T} \right) I(\chi) d\Gamma > 0 \quad (22.59)$$

a ponecháním jen lineárního členu v rozvoji logaritmu pak

$$\int f_0 \chi I(\chi) d\Gamma > 0 \quad (22.60)$$

Pro $\chi = g_a X_a$ (podtržením indexu znázorujeme, že je to daná hodnota (nesítá se přes n j) dostáváme

$$\int f_0 g_a I(g_a) d\Gamma > 0 \Rightarrow \gamma_{aa} > 0 \quad (22.61)$$

Poslední výsledek potvrzuje šelským rozumemě pochopitelný jev, kdy tok vybuzený n jakým gradientem sm ůje vřdy tak, aby zmín ěný gradient sniffoval.

23. Vodivost elektronového plynu

23.1 Onsager v princip

Homogenním vodi em protěká elektrický proud I a je vedeno teplo Q , pokud vodi spojuje dva termostaty, první s elektrostatickým potenciálem $\phi=0$ a teplotou T , druhý s potenciálem $\phi = \Delta\phi$ a teplotou $T + \Delta T$. M ěme zapsat vztah

$$\begin{aligned} I &= l_{11} \Delta\phi + l_{12} \Delta T \quad , \\ Q &= l_{21} \Delta\phi + l_{22} \Delta T \quad , \end{aligned} \quad (23.1)$$

ale v takovém p ípad ě nebude platit $l_{12} = l_{21}$, protože Onsagerovy koeficienty spojují sdružené prom nné, nikoliv prom nné libovoln ě (i kdyfl t eba názorn ě) zvolené. Pro nalezení správných prom nných musíme sledovat zm ěnu entropie celé soustavy. Po et elektron s nábojem e , p ěná-ených od termostatu 1 k termostatu 2 ozna ěme $n = -n_1 = n_2$, mnofství p ěnesené energie $\Delta U = -\Delta U_1 = \Delta U_2$. Zm ěna entropie termostatu 1 je

$$\Delta S_1 = -\frac{\Delta U}{T} + \frac{\mu(T)}{T} n \quad , \quad (23.2)$$

kde $\mu(T)$ je chemický potenciál (Fermiho energie) p ě $\phi=0$. Zm ěna entropie termostatu 2 je

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta U}{T + \Delta T} + \frac{\mu(T + \Delta T) + e\Delta\phi}{T + \Delta T} n \quad . \quad (23.3)$$

Zm ěna entropie celé soustavy je pak

$$\Delta S = \Delta U \left[\frac{1}{T + \Delta T} - \frac{1}{T} \right] - n \left[\frac{\mu(T + \Delta T)}{T + \Delta T} - \frac{\mu(T)}{T} + \frac{e \Delta \phi}{T + \Delta T} \right] \approx \quad (23.4)$$

$$\Delta U \left[-\frac{\Delta T}{T^2} \right] + en \left[-\frac{\Delta T}{e} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) - \frac{\Delta \phi}{T} \right] .$$

Nakonec pro časovou změnu entropie dostáváme

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d(\Delta U)}{dt} \left[-\frac{\Delta T}{T^2} \right] + \frac{d(en)}{dt} \left[-\frac{\Delta T}{e} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) - \frac{\Delta \phi}{T} \right] = x_1 X_1 + x_2 X_2 . \quad (23.5)$$

V těchto vztazích

$$x_1 = \frac{d(en)}{dt} = I , \quad X_1 = -\frac{\Delta T}{e} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) - \frac{\Delta \phi}{T} \quad (23.6)$$

vyjadřují elektrický proud a potenciální sílu a

$$x_2 = \frac{d(\Delta U)}{dt} = Q , \quad X_2 = -\frac{\Delta T}{T^2} \quad (23.7)$$

jsou tok tepelné energie a potenciální síla. Místo (23.1) budeme tedy mít

$$I = \lambda'_{11} \left[-\frac{\Delta T}{e} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) - \frac{\Delta \phi}{T} \right] + \lambda'_{12} \left[-\frac{\Delta T}{T^2} \right] , \quad (23.8)$$

$$Q = \lambda'_{21} \left[-\frac{\Delta T}{e} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) - \frac{\Delta \phi}{T} \right] + \lambda'_{22} \left[-\frac{\Delta T}{T^2} \right] ,$$

kde uhlíky koeficienty λ'_{ik} mají vlastnosti Onsagerových koeficientů. Abychom v (23.8) měli obsaženy standardní tvary Ohmova a Fourierova zákona, zapíšeme pro homogenní vodič infinitezimálního průřezu ΔS a délky Δx

$$I = j \Delta S , \quad Q = q \Delta S , \quad \lambda'_{ik} = \frac{\lambda_{ik}}{\Delta x} , \quad (23.9)$$

kde j je hustota elektrického proudu a q hustota toku (tepelné) energie, λ_{ik} jsou Onsagerovy koeficienty. V limitním přechodu pak

$$-\frac{\Delta \phi}{\Delta x} \rightarrow -\vec{\nabla} \phi = \vec{\mathcal{E}} , \quad \frac{\Delta T}{\Delta x} \rightarrow \vec{\nabla} T \quad (23.10)$$

a (23.8) přejde na

$$\vec{j} = \frac{\lambda_{11}}{T} \left[-\frac{T}{e} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) \vec{\nabla} T + \vec{\mathcal{E}} \right] - \lambda_{12} \frac{1}{T^2} \vec{\nabla} T , \quad (23.11)$$

$$\vec{q} = \frac{\lambda_{21}}{T} \left[-\frac{T}{e} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) \vec{\nabla} T + \vec{\mathcal{E}} \right] - \lambda_{22} \frac{1}{T^2} \vec{\nabla} T$$

nebo s nesymetrickými koeficienty

$$\vec{j} = \mathcal{L}_{11} \vec{\mathcal{E}} - \mathcal{L}_{12} \vec{\nabla} T \quad , \quad \vec{q} = \mathcal{L}_{21} \vec{\mathcal{E}} - \mathcal{L}_{22} \vec{\nabla} T \quad , \quad (23.12)$$

kde

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{11} &= \frac{\lambda_{11}}{T} \quad , \quad \mathcal{L}_{12} = \frac{\lambda_{12}}{T^2} + \frac{\lambda_{11}}{e} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) \quad , \\ \mathcal{L}_{21} &= \frac{\lambda_{12}}{T} \quad , \quad \mathcal{L}_{22} = \frac{\lambda_{22}}{T^2} + \frac{\lambda_{12}}{e} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) \quad . \end{aligned} \quad (23.13)$$

P i konstantní teplot máme (Ohm v zákon)

$$\vec{j} = \frac{\lambda_{11}}{T} \vec{\mathcal{E}} = \sigma \vec{\mathcal{E}} \quad \Rightarrow \quad \lambda_{11} = T \sigma \quad . \quad (23.14)$$

P i nulovém elektrickém proudu máme (Fourier v zákon)

$$\vec{q} = - \left(\lambda_{22} - \frac{\lambda_{12}^2}{\lambda_{11}} \right) \frac{1}{T^2} \vec{\nabla} T = -\kappa \vec{\nabla} T \quad \Rightarrow \quad \lambda_{22} = T^2 \kappa + \frac{\lambda_{12}^2}{T \sigma} \quad . \quad (23.15)$$

Vidíme, že diagonální koeficienty jsou skutečně kladné. Pro úplnost je třeba znát ještě jeden experimentální zákon a také závislost chemického potenciálu na teplotě. V dalším odstavci spočteme koeficienty s aproximovanou rozdílující funkcí.

23.2 Boltzmannova rovnice

23.2.1 Aproximace srážkového lenu a příblížné řešení

Zapišme Boltzmannovu kinetickou rovnici v aproximaci rozdílující funkce blízké rovnovážnému rozdílění

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v} + \frac{1}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \cdot \vec{F} = - \frac{f - f_0}{\tau} \quad , \quad (23.16)$$

pro stacionární případ pak

$$f = f_0 - \tau \left(\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v} + \frac{1}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} \cdot \vec{F} \right) \quad . \quad (23.17)$$

Bude-li síla $\vec{F} = (e\mathcal{E}, 0, 0)$ i gradient teploty $\vec{\nabla} T = (\partial T / \partial x, 0, 0)$ dostaneme malé, můžeme na pravé straně položit $f \approx f_0$, takže máme s označením $\vec{v} = (u, v_y, v_z)$

$$f = f_0 - \tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial x} \cdot u + \frac{e}{m} \frac{\partial f_0}{\partial u} \cdot \mathcal{E} \right) \quad . \quad (23.18)$$

V tomto vztahu

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = \left(\frac{\partial f_0}{\partial \mu} \frac{d\mu}{dT} + \frac{\partial f_0}{\partial T} \right) \frac{dT}{dx} \quad , \quad \frac{\partial f_0}{\partial u} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{d\varepsilon}{du} = m u \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \quad , \quad (23.19)$$

p edpokládáme-li nerelativistický plyn, kde $\varepsilon = mv^2/2$, $v^2 = u^2 + v_y^2 + v_z^2$. Pro rovnovážnou funkci f_0 je jak pro Boltzmannovu, tak pro Fermiho ó Diracovu statistiku

$$f_0 = f_0 \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right), \quad (23.20)$$

takže m ťeme psát

$$\frac{\partial f_0}{\partial x} = -T \left[\frac{\varepsilon}{T^2} + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right] \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{dT}{dx}, \quad \frac{\partial f_0}{\partial u} = mu \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}. \quad (23.21)$$

Dosazením do (23.18) dostáváme

$$f = f_0 - \tau u \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left\{ e \mathcal{E} - T \left[\frac{\varepsilon}{T^2} + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right] \frac{dT}{dx} \right\}. \quad (23.22)$$

P i výpo tu koeficient \mathcal{L}_{ik} budeme integrovat rozd lovací funkci násobenou eu pro elektrický proud nebo $u\varepsilon$ pro tok energie ó p irozen se vzhledem k symetrii uplatní pouze druhý len ve (23.22).

23.2.2 Boltzmannova statistika

Pro Boltzmannovu statistiku dokáťeme z obecného tvaru rozd lovací funkce ($g=2$ je spinová degenerace)

$$f_0 = g \left(\frac{m}{2\pi\hbar} \right)^3 \exp \left[\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T} \right], \quad n = \int f_0 d^3 \bar{v} \quad (23.23)$$

vyjád it explicitn chemický potenciál

$$\mu = k_B T \ln \left[\frac{n}{g} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} \right], \quad (23.24)$$

takže f_0 nabývá standardní formu Maxwelllova rozd lení

$$f_0 = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{\varepsilon}{k_B T} \right]. \quad (23.25)$$

Je tedy

$$\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{f_0}{k_B T}, \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu}{T} \right) = -\frac{3}{2} \frac{k_B}{T}, \quad (23.26)$$

takže dostáváme

$$f = f_0 + \frac{\tau}{k_B T} \left\{ e \mathcal{E} - \left[\frac{\varepsilon}{T} - \frac{3}{2} \frac{k_B}{T} \right] \frac{dT}{dx} \right\} u f_0. \quad (23.27)$$

Pro výpo et jednotlivých koeficient budeme pot ebovat integrály

$$I_s = \int u^2 \varepsilon^s f_0 d^3 \vec{v} = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \left(\frac{m}{2} \right)^s \int_0^{2\pi} \cos^2 \varphi d\varphi \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta \int_0^\infty v^{2(2+s)} \exp\left[-\frac{m v^2}{2 k_B T}\right] dv \quad (23.28)$$

Po elementární integraci dostáváme

$$I_s = n \frac{k_B T}{m} (k_B T)^s \frac{(2s+3)!!}{3 \cdot 2^s} \quad (23.29)$$

Pro jednotlivé koeficienty \mathcal{L}_{ik} pak máme

$$\mathcal{L}_{11} = \frac{n e^2 \tau}{m}, \quad \mathcal{L}_{12} = \frac{n e \tau}{m} k_B, \quad \mathcal{L}_{21} = \frac{5 n e \tau}{2 m} k_B T, \quad \mathcal{L}_{22} = 5 \frac{n k_B \tau}{m} k_B T \quad (23.30)$$

a pro Onsagerovy koeficienty

$$\lambda_{11} = \frac{n e^2 \tau}{m} T, \quad \lambda_{12} = \frac{5 n e \tau}{2 m} k_B T^2, \quad \lambda_{22} = \frac{35 n k_B \tau}{4 m} k_B T^3 \quad (23.31)$$

Koeficienty elektrické a tepelné vodivosti jsou v tomto přiblížení

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m}, \quad \kappa = \frac{5 n k_B \tau}{2 m} k_B T \quad (23.32)$$

Lorenzovo číslo (Wiedemannův zákon) je

$$L = \frac{\kappa}{T \sigma} = \frac{5}{2} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \quad (23.33)$$

Porovnání vztahu (23.32) a (20.34) pro koeficient tepelné vodivosti nám dá představu o významu doby τ . Pro Maxwellovo rozdělení položíme ve (23.32) $(k_B T)/m = (\pi \langle v \rangle^2)/8$ a $c_v = (3 k_B)/(2m)$ ve (20.34), takže máme

$$\frac{5\pi}{16} n k_B \langle v \rangle^2 \tau = \frac{1}{2} n k_B \langle v \rangle \ell \Rightarrow \tau \sim \frac{\ell}{\langle v \rangle} \quad (23.34)$$

23.2.3 Fermiho a Diracova statistika

Normování rozdělovací funkce Fermiho a Diracova rozdělení

$$f_0 = g \left(\frac{m}{2\pi \hbar} \right)^3 \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/(k_B T)] + 1} \quad (23.35)$$

dává rovnici, která implicitně určuje chemický potenciál

$$\int f_0 d^3 \vec{v} = g \left(\frac{m}{2\pi \hbar} \right)^3 \int \frac{d^3 \vec{v}}{\exp[(\varepsilon - \mu)/(k_B T)] + 1} = n \quad (23.36)$$

Po integraci podle úhlových proměnných máme

$$\frac{g}{2^{1/2} \pi^2} \left(\frac{m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{\exp[(\varepsilon - \mu)/(k_B T)] + 1} = n \quad (23.37)$$

Oznaíme $\alpha = \mu/(k_B T)$ a zavedeme novou proměnnou $x = \varepsilon/(k_B T)$, takže předchozí vztah získá tvar

$$\frac{g}{2^{1/2} \pi^2} \left(\frac{m k_B T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{\exp[x - \alpha] + 1} = n \quad (23.38)$$

Hodnoty jsou velmi velké, například pro $\mu \approx \varepsilon_F \sim 5 \text{ eV}$ a $T \sim 300 \text{ K}$ je $\alpha \sim 200$. Ukážeme aproximační metodu výpočtu obecnějšího integrálu

$$I = \int_0^{\infty} \frac{y(x) dx}{\exp[x - \alpha] + 1} = \int_{-\alpha}^{\infty} \frac{y(x + \alpha) dx}{\exp[x] + 1} \quad (23.39)$$

pro velké hodnoty α a funkce $y(x)$ takové, aby integrál existuje. Provádíme nejprve následující úpravy

$$I = \int_0^{\alpha} \frac{y(\alpha - x) dx}{\exp[-x] + 1} + \int_0^{\infty} \frac{y(x + \alpha) dx}{\exp[x] + 1},$$

$$I = \int_0^{\alpha} y(x) dx - \underbrace{\int_0^{\alpha} \frac{y(\alpha - x) dx}{\exp[x] + 1}}_{\frac{1}{\exp[-x] + 1} = 1 - \frac{1}{\exp[x] + 1}} + \int_0^{\infty} \frac{y(x + \alpha) dx}{\exp[x] + 1}$$

a konečně

$$I = \int_0^{\alpha} y(x) dx + \int_0^{\infty} \frac{y(\alpha + x) - y(\alpha - x)}{\exp[x] + 1} dx + \int_{\alpha}^{\infty} \frac{y(\alpha - x) dx}{\exp[x] + 1} \quad (23.40)$$

Třetí integrál lze zanedbat, neboť je exponenciálně ($\exp[-\alpha]$) malý. V jmenovateli integrandu druhého integrálu ponecháme v Taylorov rozvoji jen nejnižší (liché) mocniny x a v číselném jmenovateli budeme počítat jen první člen a integrál je pak

$$\int_0^{\infty} \frac{y(\alpha + x) - y(\alpha - x)}{\exp[x] + 1} dx = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2^{2n-1} \pi^{2n} B_n}{n \cdot (2n-1)!} y^{(2n-1)}(\alpha) \quad (23.41)$$

a tedy

$$I \approx \int_0^{\alpha} y(x) dx + \frac{\pi^2}{6} y'(\alpha) \quad . \quad (23.42)$$

Integrál ve (23.38) aproximuje výrazem

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{1/2} dx}{\exp[x-\alpha]+1} \approx \frac{2}{3} \alpha^{3/2} + \frac{\pi^2}{12} \frac{1}{\alpha^{1/2}} = \frac{2}{3} \left(\frac{\mu}{k_B T} \right)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 \right) \quad . \quad (23.43)$$

Pokud bychom se spokojili ve (23.42) jen s prvním členem, odpovídalo by to příliš hrubé aproximaci, pomocí Diracovy delta funkce můžeme potěbné dva členy v derivaci rozdělovací funkce zapsat jako

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(\frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/(k_B T)] + 1} \right) \approx -\delta(\varepsilon - \mu) - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \delta''(\varepsilon - \mu) \quad . \quad (23.44)$$

Fermiho energie je

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2 n}{g} \right)^{2/3} \quad (23.45)$$

a s její pomocí můžeme pro chemický potenciál napsat po dosazení (23.43) do (23.38) přibližný vztah

$$\mu \approx \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{12} \frac{(k_B T)^2}{\varepsilon_F} \quad . \quad (23.46)$$

Při výpočtu koeficientů s rozdělovací funkcí (23.22) budeme potřebovat integrál přes prostorový úhel

$$\langle u^2 \rangle_{\Omega} = \int_{\Omega} u^2 d\Omega = \frac{8\pi}{3} \frac{\varepsilon}{m} \quad (23.47)$$

a integrály

$$\begin{aligned} I_s &= - \int_0^{\infty} \langle u^2 \rangle_{\Omega} \varepsilon^s \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} v^2 dv = - \frac{n}{m \varepsilon_F^{3/2}} \int_0^{\infty} \varepsilon^{s+3/2} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left(\frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/(k_B T)]} \right) d\varepsilon \\ &= \frac{n}{m \varepsilon_F^{3/2}} \left(s + \frac{3}{2} \right) \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{s+1/2} d\varepsilon}{\exp[(\varepsilon - \mu)/(k_B T)]} \quad . \end{aligned} \quad (23.48)$$

S využitím (23.42) potom

$$I_s = \frac{n}{m \varepsilon_F^{3/2}} \left\{ \mu^{s+3/2} + \frac{\pi^2}{6} \left(s + \frac{3}{2} \right) \left(s + \frac{1}{2} \right) \mu^{s-1/2} (k_B T)^2 \right\} \quad . \quad (23.49)$$

Nakonec dosazením za chemický potenciál z (23.46) a zanedbáním člen vyššího řádu v $(k_B T)/\varepsilon_F$ máme

$$I_s \approx \frac{n}{m \varepsilon_F^{3/2}} \left\{ \varepsilon_F^{s+3/2} + \frac{\pi^2}{6} \left(s + \frac{3}{2} \right) s \varepsilon_F^{s-1/2} (k_B T)^2 \right\}. \quad (23.50)$$

Potom pro koeficienty \mathcal{L}_{ik} máme

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{11} &= \frac{n e^2 \tau}{m}, \quad \mathcal{L}_{12} = \frac{\pi^2 n e \tau k_B^2 T}{3 m \varepsilon_F}, \\ \mathcal{L}_{21} &= \frac{n e \tau}{m} \left[\varepsilon_F + \frac{5 \pi^2 (k_B T)^2}{12 \varepsilon_F} \right], \quad \mathcal{L}_{22} = \frac{2 \pi^2 n \tau}{3 m} k_B^2 T \end{aligned} \quad (23.51)$$

a Onsagerovy koeficienty jsou

$$\begin{aligned} \lambda_{11} &= \frac{n e^2 \tau}{m} T, \quad \lambda_{12} = \frac{n e \tau \varepsilon_F}{m} T \left[1 + \frac{5 \pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right], \\ \lambda_{22} &= \frac{n \tau \varepsilon_F^2}{m} T \left[1 + \frac{7 \pi^2}{6} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (23.52)$$

Koeficienty elektrické a tepelné vodivosti jsou tedy

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m}, \quad \kappa = \frac{\pi^2 n k_B^2 \tau}{3 m} T \quad (23.53)$$

a Lorenzovo číslo je

$$L = \frac{\kappa}{T \sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2. \quad (23.54)$$

Vidíme jen malý rozdíl ve výsledcích výpočtu Lorenzova čísla podle Boltzmannovy nebo Fermiho a Diracovy statistiky. Experiment dává docela dobrou shodu s teorií a hodnota L podle (23.54) je $L \doteq 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$, hodnoty pro n které kovy jsou uvedeny v tabulce (podle C. Kittel, Introduction to Solid State Physics).

| $L \cdot 10^8 \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$ | | | $L \cdot 10^8 \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$ | | |
|---|------|-------|---|------|-------|
| kov | 0°C | 100°C | kov | 0°C | 100°C |
| Ag | 2,31 | 2,37 | Pb | 2,47 | 2,56 |
| Au | 2,35 | 2,40 | Pt | 2,51 | 2,60 |
| Cd | 2,42 | 2,43 | Sn | 2,52 | 2,49 |
| Cu | 2,23 | 2,33 | W | 3,04 | 3,20 |
| Mo | 2,61 | 2,79 | Zn | 2,31 | 2,33 |

24. Bílý trpaslík

24.1 Elementární odhad Chandrasekharovy meze

Jiří v roce 1932 provedl Landau (On the theory of stars, Phys. Zs. Sowjet. 1 (1932), 285) následující úvahu: máme N fermionů (pro složení hvězdy z ^{12}C a ^{16}O je to N nukleonů a $N/2$ elektronů) ve hvězdné poloměru R , takže číselná hustota elektronů je $n \sim N/R^3$. Objem odpovídající na jeden elektron je podle Pauliho principu $(\Delta\ell)^3 \sim 1/n$. Podle Heisenbergova principu neurčitosti je nejmenší možná velikost hybnosti $p \sim \hbar/\Delta\ell \sim \hbar n^{1/3}$. Energie relativistického elektronu je tedy (energií nukleonů zanedbáváme vzhledem k jejich velké hmotnosti)

$$E_F \sim \hbar n^{1/3} c \sim \frac{\hbar c N^{1/3}}{R}, \quad (24.1)$$

podpokládáme pro itom

$$E_F > mc^2. \quad (24.2)$$

Gravitační energie na jeden nukleon, o tady naopak zanedbáváme pro íspávek elektronů, o je

$$E_G \sim -G \frac{Nu^2}{R}, \quad (24.3)$$

kde u je atomová jednotka hmotnosti. Celková energie je

$$E = E_F + E_G \sim \frac{\hbar c N^{1/3}}{R} - G \frac{Nu^2}{R}. \quad (24.4)$$

Pro malý počet částic je celková energie kladná, zvětšování R snižuje energii, ať je porušena podmínka (24.2) a přecházíme do nerelativistické oblasti

$$E_F \sim \frac{\hbar^2 N^{2/3}}{2mR^2}. \quad (24.5)$$

Potom může být celková energie záporná a se zvětšujícím se R jde k nule. Existuje tedy rovnovážný stav s minimem celkové energie. Naopak pro velký počet částic je celková energie (24.4) záporná a se zvětšujícím se R stále klesá, o rovnovážný stav neexistuje. Mezní hodnota počtu částic, kdy ještě může existovat rovnovážný stav je tedy určena z (24.4) pro $E=0$. Máme tedy

$$N_{\max} \sim \left(\frac{\hbar c}{Gu^2} \right)^{3/2} \Rightarrow M_{\max} = N_{\max} u \sim \left(\frac{\hbar c}{G} \right)^{3/2} \frac{1}{u^2}. \quad (24.6)$$

Po dosazení ($\hbar=1,05\cdot 10^{-34}$ Js, $c=3,00\cdot 10^8$ ms⁻¹, $G=6,67\cdot 10^{-11}$ J m kg⁻², $u=1,66\cdot 10^{-27}$ kg a $M_{\odot}=1,99\cdot 10^{30}$ kg) dostáváme

$$M_{\max} \sim 3,72\cdot 10^{30} \text{ kg} \approx 1,87 M_{\odot} \quad , \quad (24.7)$$

tedy hodnotu jen poněkud větší, než je v současnosti přijatá hodnota Chandrasekharovy meze. Dosazením N_{\max} do (24.1) získáme z nerovnosti (24.2) výraz pro maximální možný poloměr

$$R_{\max} \sim \frac{\hbar}{mc} \left(\frac{\hbar c}{Gu^2} \right)^{1/2} \quad , \quad (24.8)$$

což po dosazení ($m=9,11\cdot 10^{-31}$ kg) dává

$$R_{\max} \sim 5,03\cdot 10^6 \text{ m} \quad . \quad (24.9)$$

Výsledek se dá elementárně popsat tak, že u bílých trpaslíků je třeba hmotnost Slunce stlačit nejméně do objemu Země.

24.2 Stavová rovnice

Pro zjednodušení popisu je velmi důležité, že elektronový plyn můžeme považovat za úplně degenerovaný, tedy plyn za nulové teploty. Je to pro ekvipivé, uvážíme-li teplotu vnitřní části bílého trpaslíka, která je řádově 10⁷ K. Fermiho energie extrémně relativistického plynu je

$$\varepsilon_F = (3\pi^2 n)^{1/3} \hbar c \quad . \quad (24.10)$$

Podobně jako v předchozí kapitole můžeme chemický potenciál aproximovat výrazem

$$\mu \doteq \varepsilon_F - 2 \frac{(k_B T)^2}{\varepsilon_F} \quad . \quad (24.11)$$

Jako příklad vezměme parametry hvězdy Sirius B (Barston et al.: HST Spectroscopy of the Balmer lines in Sirius B, MNRAS 362 (2005), 1134) s hmotností $M=1,02 M_{\odot}$, poloměrem $R=0,0081 R_{\odot}$. S hodnotou $R_{\odot}=6,96\cdot 10^8$ m dostáváme pro numerickou hustotu elektronů

$$n = \frac{1}{2} \frac{M}{u} \frac{1}{(4/3)\pi R^3} \doteq 8,15\cdot 10^{38} \text{ m}^{-3} \quad (24.12)$$

a pro Fermiho energii

$$\varepsilon_F \doteq 9,10\cdot 10^{-13} \text{ J} \sim 5,7 \text{ MeV} \quad . \quad (24.13)$$

Hodnota tepelné energie odpovídající $T \sim 10^7$ K je ale

$$k_B T \sim 1,38\cdot 10^{-16} \text{ J} \sim 0,9 \text{ keV} \quad , \quad (24.14)$$

je tak rozmazání skokové funkce rozd lení podle energie kolem chemického potenciálu (ten je p i daných podmínkách pouze o 0,3eV menší neř Fermiho energie) zanedbatelné.

Pro přesnější výpočty zavedeme nejprve bezrozměrnou veličinu

$$\mathcal{P} = \frac{p}{mc} = \frac{pc}{mc^2} .$$

Potom máme pro numerickou hustotu elektron

$$n = 2(mc)^3 \int \Theta(\mathcal{P}_F - \mathcal{P}) \frac{4\pi \mathcal{P}^2 d\mathcal{P}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{1}{3\pi^2} \frac{1}{\lambda_C^3} \mathcal{P}_F^3 , \quad (24.15)$$

kde $\lambda_C = \hbar/(mc)$ je Comptonova vlnová délka elektron . Máme tedy pro chemický potenciál (v přiblížení šnulové teploty Fermiho energii)

$$\mu = mc^2 (\mathcal{P}_F^2 + 1)^{1/2} , \quad \mathcal{P}_F = (3\pi^2 n \lambda_C^3)^{1/3} . \quad (24.16)$$

Pro hustotu energie pak

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= 2(mc)^3 mc^2 \int \Theta(\mathcal{P}_F - \mathcal{P}) \frac{4\pi \mathcal{P}^2 (1+\mathcal{P}^2)^{1/2} d\mathcal{P}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{mc^2}{\pi^2 \lambda_C^3} \int_0^{\mathcal{P}_F} \mathcal{P}^2 (1+\mathcal{P}^2)^{1/2} d\mathcal{P} \\ &= \frac{mc^2}{8\pi^2 \lambda_C^3} \left\{ \mathcal{P}_F (1+2\mathcal{P}_F^2)(1+\mathcal{P}_F^2)^{1/2} - \ln \left[\mathcal{P}_F + (1+\mathcal{P}_F^2)^{1/2} \right] \right\} . \end{aligned} \quad (24.17)$$

Tlak počítáme jako

$$P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{N,T} = -N \left. \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\mathcal{E}}{n} \right) \right|_{N,T} = n^2 \left. \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\mathcal{E}}{n} \right) \right|_T = \frac{1}{3} \mathcal{P}_F \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial \mathcal{P}_F} - \mathcal{E} \quad (24.18)$$

a dostáváme

$$P = \frac{mc^2}{8\pi^2 \lambda_C^3} \Pi(\mathcal{P}_F) , \quad (24.19)$$

kde

$$\Pi(\mathcal{P}_F) = \mathcal{P}_F \left(\frac{2}{3} \mathcal{P}_F^2 - 1 \right) (1+\mathcal{P}_F^2)^{1/2} + \ln \left[\mathcal{P}_F + (1+\mathcal{P}_F^2)^{1/2} \right] . \quad (24.20)$$

Derivace tlaku P podle \mathcal{P}_F má prosté vyjádření

$$\frac{\partial P}{\partial \mathcal{P}_F} = \frac{mc^2}{3\pi^2 \lambda_C^3} \frac{\mathcal{P}_F^4}{(1+\mathcal{P}_F^2)^{1/2}} . \quad (24.21)$$

V extrémně relativistickém případě máme

$$\mu = (3\pi^2)^{1/3} \hbar c n^{1/3} , \quad \mathcal{E} = \frac{3}{4} (3\pi^2)^{1/3} \hbar c n^{4/3} , \quad P = \frac{1}{4} (3\pi^2)^{1/3} \hbar c n^{4/3} \quad (24.22)$$

a v nerelativistickém případě ($\mu' = \mu - mc^2$ a $\mathcal{E}' = \mathcal{E} - nmc^2$)

$$\mu' = \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{2m} n^{2/3}, \quad \mathcal{E}' = \frac{3(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{10m} n^{5/3}, \quad P = \frac{(3\pi^2)^{2/3} \hbar^2}{5m} n^{5/3}. \quad (24.23)$$

24.3 Newtonova gravitace

Gravitační potenciál je řešením Poissonovy rovnice

$$\Delta\phi = 4\pi G\rho. \quad (24.24)$$

Protože budeme uvažovat pouze sféricky symetrický problém, zjednoduší se rovnice na

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) = 4\pi G\rho. \quad (24.25)$$

Chemický potenciál nukleonů zanedbáváme, stejně jako příspěvek elektronů k celkové hmotnosti. Předpokládá-li na jeden elektron k nukleonů, můžeme podmínku rovnováhy zapsat jako

$$\mu + ku\phi = \mu' + mc^2 + ku\phi = \text{konst.} \quad (24.26)$$

a hustotu jako $\rho = kun$. Rovnici (24.25) tak přepíšeme do tvaru

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mu}{dr} \right) = -4\pi G(ku)^2 n \quad (24.27)$$

nebo

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mu'}{dr} \right) = -4\pi G(ku)^2 n. \quad (24.28)$$

Dosazení za n z (24.22) do (24.27) a z (24.23) do (24.28) dává

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mu}{dr} \right) = -\lambda_{\text{nr}} \mu^3, \quad \lambda_{\text{nr}} = \frac{4k^2}{3\pi} \frac{Gu^2}{(\hbar c)^3}, \quad (24.29)$$

kde $[\lambda_{\text{nr}}] = \text{J}^{-2} \text{m}^{-2}$ a

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\mu'}{dr} \right) = -\lambda_{\text{nr}} \mu'^{3/2}, \quad \lambda_{\text{nr}} = \frac{4k^2}{3\pi} Gu^2 \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (24.30)$$

kde $[\lambda_{\text{nr}}] = \text{J}^{-1/2} \text{m}^{-2}$.

Uvažujme nejprve nerelativistický případ. Při poloměru hvězdy R dostáváme integrací rovnice (24.28)

$$\left(r^2 \frac{d\mu'}{dr} \right) \Big|_{r=R} = -kuGM, \quad (24.31)$$

kde M je hmotnost hvězdy. Zavedeme bezrozměrnou proměnnou a novou funkci f vztahy

$$\xi = r/R \quad , \quad \mu'(r) = \frac{1}{\lambda_{\text{ur}}^2 R^4} f(\xi) \quad . \quad (24.32)$$

Máme tak z (24.30) (s dodáním p irozených okrajových podmínek)

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{df}{d\xi} \right) = -f^{3/2} \quad , \quad \left. \frac{df}{d\xi} \right|_{\xi=0} = 0 \quad , \quad f|_{\xi=1} = 0 \quad (24.33)$$

a z (24.31)

$$\left. \frac{df}{d\xi} \right|_{\xi=1} = -k u \lambda_{\text{ur}}^2 G M R^3 \quad . \quad (24.34)$$

Numerické řešení rovnice (24.33) je nejsnadnější, pokud máme úlohu s počátečními podmínkami $f|_{\xi=0} = \text{konst.}$, $(df/d\xi)|_{\xi=0} = 0$ a iteracemi najdeme hodnotu konstanty tak, aby

byla splněna druhá okrajová podmínka, tj. $f|_{\xi=1} = 0$. Výsledkem je

$$f|_{\xi=0} = 178,2202 \quad , \quad \left. \frac{df}{d\xi} \right|_{\xi=1} = -132,3841 \quad . \quad (24.35)$$

Zvolíme-li $k=2$ a použijeme-li již dříve uvedené hodnoty fyzikálních konstant, dostáváme

$$M R^3 = 6,84 \cdot 10^{20} M_{\odot} \text{ m}^3 \quad . \quad (24.36)$$

Tento vztah platí pro dostatečně velká R , tak aby bylo možno použít nerelativistickou aproximaci pro elektronový plyn.

Nyní uvažujme extrémně relativistický případ. Postup je obdobný jako za neme integrací rovnice (24.27)

$$\left(r^2 \frac{d\mu}{dr} \right) \Big|_{r=R} = -k u G M \quad (24.37)$$

a zavedeme bezrozměrnou proměnnou a novou funkci f vztahy

$$\xi = r/R \quad , \quad \mu(r) = \frac{1}{\lambda_{\text{ur}}^{1/2} R} f(\xi) \quad . \quad (24.38)$$

Z rovnice (24.29) máme

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{df}{d\xi} \right) = -f^3 \quad , \quad \left. \frac{df}{d\xi} \right|_{\xi=0} = 0 \quad , \quad f|_{\xi=1} = 0 \quad (24.39)$$

a z rovnice (24.37)

$$\left. \frac{df}{d\xi} \right|_{\xi=1} = -k u \lambda_{\text{ur}}^{1/2} G M \quad . \quad (24.40)$$

řešením (24.39) je

$$f|_{\xi=0} = 6,8968 \quad , \quad \left. \frac{df}{d\xi} \right|_{\xi=1} = -2,0182 \quad . \quad (24.41)$$

Se stejnými hodnotami konstant jako v nerelativistickém případě dostáváme pro extrémně relativistický elektronový plyn

$$M = 1,45 M_{\odot} \quad , \quad (24.42)$$

což je právě Chandrasekharova mezní hodnota hmotnosti bílého trpaslíka. Pro elektronový plyn v obecném stavu by bylo třeba v (24.27) dosadit za hustotu n vyjádření pomocí chemického potenciálu z (24.16).

Poznámka: V astrofyzikální literatuře se setkáváme s podobnou formulací, ke které snadno přejdeme derivací podmínky rovnováhy (24.26) podle radiální souřadnice

$$\left. \frac{d}{dr} (\mu + ku\phi) \right|_r = \left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_r \frac{dP}{dr} + ku \frac{d\phi}{dr} = v \frac{dP}{dr} + ku \frac{d\phi}{dr} = 0 \quad , \quad (24.43)$$

kde $v(r)$ je objem připadající na jednu částici, takže $(ku)/v(r) = \rho(r)$. Dále

$$-\frac{d\phi}{dr} = \frac{GM(r)}{r^2} \quad (24.44)$$

je gravitační síla, působící na jednotkovou hmotnost ve vzdálenosti r od středu. Můžeme tak psát dvě rovnice prvního řádu

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dr} &= -\frac{GM(r)\rho(r)}{r^2} \quad , \quad P|_{r=0} = P_0 \quad , \\ \frac{dM}{dr} &= 4\pi r^2 \rho(r) \quad , \quad M|_{r=0} = 0 \quad . \end{aligned} \quad (24.45)$$

Pro řešení problému potřebujeme ještě znát stavovou rovnici. Budeme-li zanedbávat příspěvek elektronické hustoty, máme $\rho(r) = kun(r)$ a obecný tvar stavové rovnice (24.19). Ve dříve zmínovaných mezních případech je stavová rovnice rovnicí polytropy $P(r) = \text{konst.} [n(r)]^\gamma$, kde $\gamma = 5/3$ pro nerelativistický a $\gamma = 4/3$ pro extrémně relativistický elektronový plyn.

24.4 Statické sféricky symetrické řešení Einsteinových rovnic

Nejprve uveďme obecnější výsledek, který se týká podmínky rovnováhy, pokud se soustava nachází ve statickém gravitačním poli. Při pohybu částice v takovém poli se zachovává energie, která je c^2 násobkem asymptotické složky čtyřvektoru hybnosti

$$p_k = mcu_k$$

$$U_0 = m c^2 g_{00} \frac{d x^0}{d s} \quad . \quad (24.46)$$

Interval je dán vztahem $d s^2 = c^2 (d \tau)^2 - (d l)^2$, kde $c d \tau = (g_{00} d x^0)^{1/2}$. Jestliže zapíšeme vztah (24.46) pomocí rychlosti $v = d l / d \tau$, dostáváme

$$U_0 = \frac{m c^2}{(1 - v^2 / c^2)^{1/2}} (g_{00})^{1/2} = U (g_{00})^{1/2} \quad . \quad (24.47)$$

Entropie soustavy ani počet částic soustavy na přítomnosti gravitačního pole nezávisí, takže derivace zachovávající se veličiny U_0 podle S nebo N je konstantní, takže pro $T = \partial U / \partial S$ a $\mu = \partial U / \partial N$ máme

$$T (g_{00})^{1/2} = \text{konst.} \quad , \quad \mu (g_{00})^{1/2} = \text{konst.} \quad . \quad (24.48)$$

Odsud $\mu / T = \text{konst.} \Rightarrow d \mu / \mu = d T / T$. Dosazením do termodynamické rovnosti

$$V d P = S d T + N d \mu = (T S + N \mu) \frac{d \mu}{\mu} = V (\varepsilon + P) \frac{d \mu}{\mu} \quad (24.49)$$

dostáváme uflightý výraz

$$\frac{d \mu}{\mu} = \frac{d P}{\varepsilon + P} \quad . \quad (24.50)$$

Ve slabém poli popsaném Newtonovým potenciálem je $g_{00} \approx 1 + (2 \phi) / c^2$, takže

$$T = \frac{\text{konst.}}{(g_{00})^{1/2}} \approx \text{konst.} \left(1 - \frac{\phi}{c^2} \right) \quad , \quad \mu (g_{00})^{1/2} \approx \mu' + m c^2 + m \phi = \text{konst.} \quad . \quad (24.51)$$

Vnůjme se tedy podrobněji případu statického sféricky symetrického pole (ve vakuu jde o Schwarzschildovo řešení). Zvolíme standardní souřadnice $x^0 = c t$, $x^1 = r$, $x^2 = \theta$, $x^3 = \varphi$ a definujeme metrický tensor pomocí intervalu

$$d s^2 = c^2 \exp[\nu(r)] d t^2 - \exp[\lambda(r)] d r^2 - r^2 (d \theta^2 + \sin^2 \theta d \varphi^2) \quad . \quad (24.52)$$

Tenzor energie hybnosti volíme jako

$$T_i^k = \text{diag}\{c^2 \rho(r), -P(r), -P(r), -P(r)\} \quad . \quad (24.53)$$

Pro symetrický tensor T_{ik} je kovariantní divergenci možno zapsat jednoduše jako

$$T_{i;k}^k = \frac{1}{(-g)^{1/2}} \frac{\partial \left((-g)^{1/2} T_i^k \right)}{\partial x^k} - \frac{1}{2} \frac{\partial g_{kl}}{\partial x^i} g^{kj} T_j^l \quad . \quad (24.54)$$

Ze zákona zachování je kovariantní divergence rovna nule, v našem případě dostáváme jedinou rovnici (čárkou značíme derivaci podle r)

$$\frac{1}{2}v'(c^2\rho + P) + P' = 0 \quad . \quad (24.55)$$

Z deseti Einsteinových rovnic

$$R_i^k - \frac{1}{2}\delta_i^k R = \frac{8\pi G}{c^4}T_i^k \quad (24.56)$$

zstanou pak v našem případě ke řešení pouze tři

$$\begin{aligned} \frac{8\pi G}{c^2}\rho &= -\exp[-\lambda]\left(\frac{1}{r^2} - \frac{\lambda'}{r}\right) + \frac{1}{r^2} \quad , \\ \frac{8\pi G}{c^4}P &= \exp[-\lambda]\left(\frac{v'}{r} + \frac{1}{r^2}\right) - \frac{1}{r^2} \quad , \\ \frac{8\pi G}{c^4}P &= \frac{1}{2}\exp[-\lambda]\left(v'' + \frac{v'^2}{2} + \frac{v' - \lambda'}{r} - \frac{v'\lambda'}{2}\right) \quad . \end{aligned} \quad (24.57)$$

Řešení první rovnice je snadné

$$\lambda(r) = -\ln\left\{1 - \frac{2GM(r)}{c^2 r}\right\} \quad , \quad (24.58)$$

kde jsme označili

$$M(r) = 4\pi \int_0^r \rho(x) x^2 dx \quad (24.59)$$

hmotnost pod poloměrem r . Pro $r > R$ dostáváme tak návaznost na vakuové (Schwarzschildovo) řešení s $\lambda(r) = -\ln(1 - r_g/r)$.

Rovnici (24.55) lze samozřejmě odvodit z rovnic (24.57). Pro náš výpočet je vhodné dosadit do souřetných prvních dvou rovnic (24.57)

$$\frac{\exp[-\lambda]}{r}(\lambda' + v') = \frac{8\pi G}{c^4}(\rho c^2 + P) \quad (24.60)$$

za v' z rovnice (24.55) a za λ z (24.58). Dostáváme tak rovnici

$$\frac{dP(r)}{dr} = -\frac{GM(r)\rho(r)}{r^2} \left[1 - \frac{2GM(r)}{c^2 r}\right]^{-1} \left[1 + \frac{4\pi r^3 P(r)}{c^2 M(r)}\right] \left[1 + \frac{P(r)}{c^2 \rho(r)}\right] \quad . \quad (24.61)$$

K této rovnici přídáme

$$\frac{dM(r)}{dr} = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (24.62)$$

a p íslu-né po áte ní podmínky, tj. $P(0)=P_0$ a $M(0)=0$. Porovnání rovnice (24.61) a první rovnice z (24.45) ukazuje opravy, které p iná-í obecná teorie relativity.

P ejdeme v rovnicích (24.61) a (24.62) k bezrozm rné sou adnici $r=\Lambda \xi$ a hmotnosti $M(r)=M_\odot M(\xi)$, máme po dosazení z (24.15) a (24.19)

$$\frac{dP(r)}{dr} = \frac{mc^2}{3\pi^2 \lambda_c^3 \Lambda} \frac{\mathcal{P}_F^4}{(1+\mathcal{P}_F^2)^{1/2}} \frac{d\mathcal{P}_F}{d\xi}, \quad \rho(r) = k u n(r) = \frac{k u}{3\pi^2 \lambda_c^3} \mathcal{P}_F^3, \quad (24.63)$$

takže dostáváme

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{P}_F(\xi)}{d\xi} &= -\frac{GM_\odot}{c^2 \Lambda} \frac{k u}{m} \frac{(1+\mathcal{P}_F^2)^{1/2}}{\mathcal{P}_F} \frac{M(\xi)}{\xi^2} \\ &\cdot \left[1 - 2 \frac{GM_\odot}{c^2 \Lambda} \frac{M(\xi)}{\xi} \right]^{-1} \left[1 + \frac{m}{2\pi k u M_\odot} \frac{\Lambda^3 \xi^3 \Pi(\mathcal{P}_F)}{\lambda_c^3 M(\xi)} \right] \left[1 + \frac{3m}{8k u} \frac{\Pi(\mathcal{P}_F)}{\mathcal{P}_F^3} \right], \quad (24.64) \\ \frac{dM(\xi)}{d\xi} &= \frac{4}{3\pi} \frac{k u}{M_\odot} \frac{\Lambda^3}{\lambda_c^3} \xi^2 \mathcal{P}_F^3. \end{aligned}$$

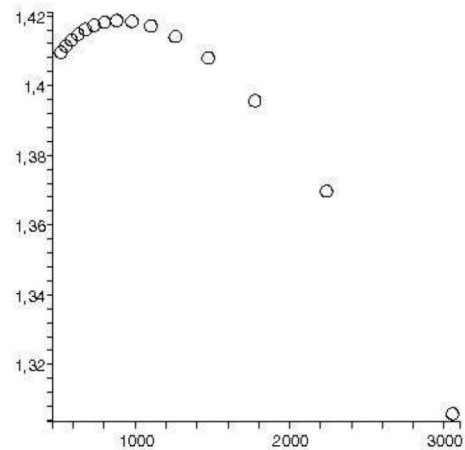
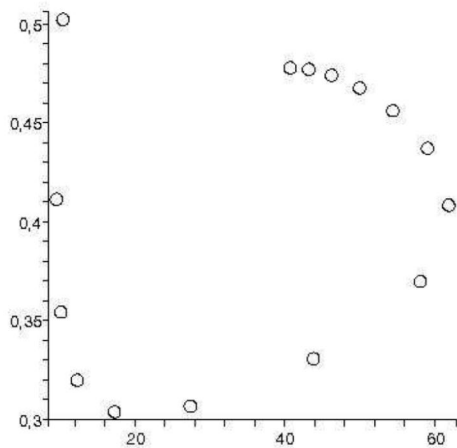
Zavedeme pro zjednodu-ení konstanty

$$\Lambda = \left(\frac{M_\odot}{k u} \right)^{1/3} \lambda_c, \quad \kappa = \frac{GM_\odot^{2/3} (k u)^{4/3}}{\hbar c}, \quad (24.65)$$

jejichfl p íbiflné hodnoty jsou $\Lambda \doteq 3239$ km a $\kappa \doteq 1,659$. Rovnice pak mají tvar

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{P}_F(\xi)}{d\xi} &= -\kappa \frac{(1+\mathcal{P}_F^2)^{1/2}}{\mathcal{P}_F} \frac{M(\xi)}{\xi^2} \\ &\cdot \left[1 - 2\kappa \frac{m}{k u} \frac{M(\xi)}{\xi} \right]^{-1} \left[1 + \frac{m}{2\pi k u} \frac{\xi^3 \Pi(\mathcal{P}_F)}{M(\xi)} \right] \left[1 + \frac{3m}{8k u} \frac{\Pi(\mathcal{P}_F)}{\mathcal{P}_F^3} \right], \quad (24.66) \\ \frac{dM(\xi)}{d\xi} &= \frac{4}{3\pi} \xi^2 \mathcal{P}_F^3, \\ \Pi(\mathcal{P}_F) &= \mathcal{P}_F \left(\frac{2}{3} \mathcal{P}_F^2 - 1 \right) (1+\mathcal{P}_F^2)^{1/2} + \ln \left[\mathcal{P}_F + (1+\mathcal{P}_F^2)^{1/2} \right]. \end{aligned}$$

Vidíme, že všechny opravné leny jsou násobeny malým pom rem hmotnosti elektronu a hmotnosti nukleon , p ípadajících na jeden elektron. Proto se tyto opravy projeví afl p i velkých hodnotách centrálního tlaku. Na levém obrázku je znázorn na závislost hmotnosti M (ve hmotnostech Slunce) na polom ru R (v km) v rozsahu tlaku $P_0 \sim (10^{35} - 10^{39}) \text{ N m}^{-2}$. Na



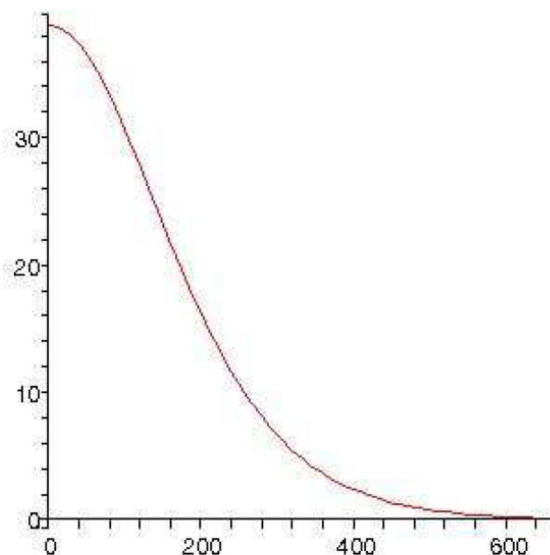
pravém obrázku je potom znázorn na oblasť kolem Chandrasekharovy meze, tj. s tlakem $P_0 \sim (10^{25} - 5 \cdot 10^{28}) \text{ N m}^{-2}$. Z výpo tu dostávame pro maximální hmotnost bílého trpaslíka a polom r takové hv zdy

$$M_{\max} = 1,419 M_{\odot} \quad , \quad R(M_{\max}) \doteq 8790 \text{ km} \quad . \quad (24.67)$$

Pro minimální polom r bílého trpaslíka p i extrémn vysokých centrálních tlacích a hmotnost takové hv zdy pak

$$R_{\min} = 9,47 \text{ km} \quad , \quad M(R_{\min}) \doteq 0,45 M_{\odot} \quad . \quad (24.68)$$

Závislost hustoty ($10^{-12} \rho(r) [\text{kg m}^{-3}]$) na vzdálenosti od st edu ($r [\text{km}]$) pro parametry z (24.67) je na posledním obrázku.



25. Literatura

Základní literatura:

Landau L.D., Lifshitz E.M.: Statistical Physics, Third Edition, Part 1: Volume 5 (Course of Theoretical Physics) (Butterworth-Heinemann, 2000)

Vybrané části:

Landau L.D., Lifshitz E.M.: Fluid Mechanics, Second Edition: Volume 6 (Course of Theoretical Physics) (Butterworth-Heinemann, 2000)

Pitaevskii L. P., Lifshitz E.M.: Physical Kinetics: Volume 10 (Course of Theoretical Physics) (Butterworth-Heinemann, 1999)

Klasická literatura:

Pauli W.: Pauli Lectures on Physics: Vol. 3. Thermodynamics and the Kinetic Theory of Gases (The MIT Press, 1973)

Pauli W.: Pauli Lectures on Physics: Vol. 4. Statistical Mechanics (The MIT Press, 1973)

Sommerfeld A.: Lectures on Theoretical Physics: Vol. 5. Thermodynamics and Statistical Mechanics (Academic Press, 1956)

Feynman R.P.: Statistical Mechanics. A Set of Lectures (W.A.Benjamin, 1982)

Rozsáhlá kompendia:

Greiner W., Neise L., Stöcker H.: Thermodynamics and Statistical Mechanics (Springer, 1997)

Reichl L. E.: A Modern Course in Statistical Physics (John Wiley & Sons, 1998)

Reif F.: Statistical Thermal Physics (McGraw-Hill, 1965)

Úvodní a (možná) snadnější:

Kittel Ch., Kroemer H.: Thermal Physics (W.H.Freeman, 2000)

Blundell S. J., Blundell K. M.: Concepts in Thermal Physics (Oxford University Press, 2006)

Walecka J. D.: Introduction to Statistical Mechanics ((World Scientific, 2011)

Amit D. J, Verbin J.: Statistical Physics. An Introductory Course (World Scientific, 2006)

Chandler D.: Introduction To Modern Statistical Mechanics (Oxford University Press, 1987)