

1 Cíle a základní pojmy statistické fyziky

1.1 Vztah termodynamiky a statistické fyziky

1.1.1 Termodynamika

Provizorní - Td-SF-1.tex

Rovnovážná termodynamika zkoumala makroskopické systémy $\mathcal{S}$ v rovnováze a popsané proto malým množstvím parametrů typu vnitřní energie U , objem V , tlak p . Pro systémy s proměnným složením, v nichž mohou probíhat chemické reakce v nejobecnějším smyslu slova (např. včetně ionizace v elektrochemii) zavedla množství i -té složky N_i a její chemický potenciál μ_i . Pro popis rovnováhy zavedla fenomenologicky jedinou novou intenzivní veličinu – teplotu T a s ní sdruženou extenzivní veličinu – entropii S .

Základem byly termodynamické zákony.

První zákon vystihuje princip zachování energie tím, že spojuje stavovou proměnnou U s dějovými proměnnými: vyměněným teplem δQ , prací δW a chemickou prací δW_{ch}

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta W_{\text{ch}} \quad (1)$$

Druhý zákon stanoví, že teplo má rovněž integrační faktor, a to $1/T$, takže (pro vratné děje) platí $\delta Q = T dS$. Pro jednoduchý a názorný případ, kdy ná mechanická práce tvar

$$\delta W = -p dV \quad (2)$$

a případná chemická práce systému o K složkách (komponentách)

$$\delta W_{\text{ch}} = \sum_{k=1}^K \mu_k dN_k \quad (3)$$

platí

$$dU = T dS - p dV + \sum_k \mu_k dN_k . \quad (4)$$

Třetí zákon dává pevný bod pro osy hodnot teploty a entropie: tvrdí, že v přírodních systémech existuje jediný stav (v kvantové fyzice zpravidla zvaný „základní stav“) mající současně minimum teploty i entropie:

$$T = 0 \quad ; \quad S = 0 . \quad (5)$$

Různé formulace tohoto zákona zdůrazňují různé důsledky tohoto faktu (nedosažitelnost konečným počtem kroků apod.).

Systém $\mathcal{S}$ mohl mít vnitřní stěny bránící např. vyrovnání tlaků, teplot či koncentrací složek. Termodynamika dokázala pak vypočíst, jaké budou rovnovážné parametry nového stavu systému po odstranění těchto stěn.

Termodynamika postupovala fenomenologickým způsobem, tj. přijímala z experimentu jevy (fenomena) popisující stavové rovnice pro veličiny charakterizující materiály užitá v systému.

1.1.2 Statistická fyzika

Statistická fyzika vychází z mikroskopického popisu systému, tj. nahlíží zkoumaný makroskopický systém jako souhrn obrovského množství ($N \gg 1$, např. $N = 10^{22}$) mikroskopických částic interagujících jak mezi sebou, tak i s okolím. Makroskopické veličiny dostaneme vystředováním mikroskopických veličin daných částicemi.

Tyto mikroskopické částice se řídí pohybovými rovnicemi podle svého popisu:

Klasický: stav systému částic je dán pomocí zobecněných souřadnic a hybností jednotlivých částic: $q_i, p_i, i = 1 \dots 3N$ řídících se ve fázovém prostoru Φ Hamiltonovými pohybovými rovnicemi. Klasické částice jsou navzájem rozlišitelné, tedy mikrostav daný jistým rozložením klasických částic je různý od mikrostavu získaného prohozením dvou částic systému.

Kvantový: Čistý stav systému tvořeného N identickými částicemi je dán vlnovou funkcí Ψ v $3N$ proměnných (např. složky polohových vektorů $3N$ částic. Smíšený stav lze popsat maticí hustoty ρ ve stejných proměnných. Vlnová funkce (zvaná též stavový vektor) se řídí rovnicí Schroedingerovou, Diracovou apod. a analogickou rovnicí lze vždy zapsat i pro smíšený soubor popsaný maticí hustoty.

Polokvantový: systém je popsán klasicky s dodatečně přidanými důsledky kvantové teorie: nerozlišitelnost částic a kvantování příslušných veličin.

1.1.3 Kvantový přístup

Stav systému $\mathcal{S}$ tvořeného N identickými částicemi je dán vlnovou funkcí Ψ pro čistý soubor či obecněji – maticí hustoty ρ pro smíšený soubor. V souřadnicové reprezentaci je $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$. Jde tedy v případě N částic v 3D prostoru o 1 funkci $3D$, resp. $3D + 1$ proměnných (čas), nikoli o $3N$ (x_i , Newton) či $6N$ (q_i, p_i , Hamilton) funkcí jediné proměnné – času.

Lze ovšem užít i reprezentaci jinou, zejména se užívá energiová (ne zcela správně zvaná energetická, třebaže s energetikou nesouvisí).

Další hluboký rozdíl od klasické fyziky plyne z toho, že kvantové částice jsou nerozlišitelné: formální záměna proměnných popisujících dvě částice systému buď nezmění vlnovou funkci vůbec, nebo jen obrátí její znaménko, což jak známo nevede k jinému systému¹.

¹Nerozlišitelnost je nám v makrosvětě málo srozumitelná. Jednoduchým názorným příkladem jsou peníze na bankovním kontě. Vložíte-li v pondělí 1 Kč a v úterý rovněž, máte prostě na kontě o 2 Kč více. Při vybírání 1 Kč ve středu nemá smysl uvažovat, zda je to ta pondělní či úterní.

1.1.4 Polokvantový přístup

V polokvantovém přístupu pracujeme opět v klasickém fázovém prostoru Φ . Ten však není pro proměnné q_i, p_i spojitý, ale má „zrnitou strukturu“: $\Delta q_i, \Delta p_i$, kde

$$\Delta q_i \Delta p_i \simeq h \quad (6)$$

s Planckovou konstantou h . Při f stupních volnosti (např. $f = 3N$ pro systém N částic) mají tedy „zrnka“ velikost h^f .

V $6N$ -rozměrném fázovém prostoru o velikosti Φ pro N identických částic se každá jednotlivá částice nachází v některé z Γ poloh:

$$\Gamma = \frac{\Phi}{h^f}, \text{ resp. } \Gamma = \frac{\Phi}{N!h^f} \quad (7)$$

pokud započteme i nerozlišitelnost částic.

1.1.5 Bozony, fermiony; Pauliho vylučovací princip

Jak známo, je každá kvantová částice bozonem, resp. fermionem podle toho, zda vlnová funkce dvou částic při jejich záměně změní, resp. nezmění znaménko. Stručně řečeno, základní fermiony (např. elektrony, protony, neutrony) popisují makroskopicky dobře známou hmotu; interakci mezi nimi zprostředkují bozony (např. fotony – elektromagnetickou interakci).

Protože vlnová funkce nemůže být identicky nulová, nemůže existovat soustava dvou fermionů, v níž by oba byly ve stejném stavu. To je formulováno známým Pauliho vylučovacím principem.

V polokvantovém popisu elektronů tedy je tedy každé zrno fázového prostoru buď prázdné, nebo je v něm (nanejvýš) jeden elektron. Při popisu klasických částic či bozonů takové omezení není a v jedné buňce jich může být libovolný počet. Je ovšem názorně vidět, že uvedené pravidlo se uplatní tehdy, je-li „nouze o bydlení“; pokud ale na jednu částici připadá milion možných volných míst, lze očekávat, že se příliš neprojeví, zda jde o bozony, fermiony či klasické částice.

Označení statistik:

Maxwellova – Boltzmannova popisuje rozlišitelné částice (klasické);

Boseho – Einsteinova popisuje bozony (nerozlišitelné, symetrická vl. f.);

Fermiho – Diracova popisuje fermiony (nerozlišitelné, antisymetrická vl. f.).

1.2 Základní potřebné pojmy z klasické fyziky

Uvažujme systém $\mathcal{S}$ tvořený N stejnými klasickými částicemi navzájem rozlišitelnými.

1.2.1 Některé termíny

Mikrostav je prostě okamžitý stav systému $\mathcal{S}$ popsáný polohou $\vec{q}_i$ a hybností $\vec{p}_i$ i -té částice pro každé $i = 1 \dots 3N$.

Fázový prostor je $6N$ -rozměrný prostor proměnných $q_i, p_i, i = 1 \dots 3N$. Každý bod fázového prostoru popisuje tedy jeden (možný) mikrostav. Pohyb bodu ve fázovém prostoru popisuje možný časový vývoj systému, pokud vyhovuje Hamiltonovým pohybovým rovnicím:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} ; \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} . \quad (8)$$

Trajektorie je křivka opisovaná bodem ve fázovém prostoru a popisující reálný časový vývoj systému $\mathcal{S}$. Lze ji s výhodou parametrizovat časem t .

Kanonická transformace kanonických souřadnic $(q, p) \Rightarrow (Q, P), h(q, p) \Rightarrow H(Q, P)$ zachovává platnost Hamiltonových rovnic, Podstatné je, že i časový vývoj systému, tj. transformace $(q(t), p(t)) \Rightarrow (q(t + dt), p(t + dt))$ je kanonická transformace.

Invarianty kanonických transformací jsou veličiny, které se kanonickou transformací nemění. Je to např. celková energie U systému, celková hybnost $\vec{P}$, celkový moment hybnosti $\vec{M}$, fázový objem aj.

Fázový objem $\delta\Phi$ mezi dvěma energiovými nadplochami $E - \delta E, E$ je prostě²

$$\delta\Phi = \int_{E-\delta E \leq H(q_i, p_i) \leq E} d\Phi \quad (9)$$

Ukážeme, že je fázovým invariantem. Ukážeme dále, že je prakticky roven celému objemu:

$$\delta\Phi \approx \Phi \int_{0 \leq H(q_i, p_i) \leq E} d\Phi \quad (10)$$

tj. že „celý objem fázového prostoru leží pod jeho slupkou“.

Neuzavřené systémy popíšeme pomocí dalších parametrů a v hamiltoniánu: $H(q_i, p_i, a_k)$.

Gibbsův soubor je soubor velkého množství systémů; je tedy zobrazen velkým množstvím bodů ve fázovém prostoru. Každý z těchto bodů představuje systém N (reálných) částic.

²Všimněte si, že slupku tloušťky δE uvádíme *pod* hodnotou E , nikoli nad ní. Obvykle v mechanice to bývá jedno, ale v tolikarozměrných prostorech jako zde by to byl podstatný rozdíl. Brzy uvidíte, proč.

Připomeňme, i když to nebudeme užívat, dva významné podprostory fázového prostoru, totiž **konfigurační prostor** $\prod_{i=1}^{3N} dq_i$ a **impulzový prostor** $\prod_{i=1}^{3N} dp_i$. Ty invariantní nejsou. Invariantní jsou však výrazy

$$\prod_{i=1}^{3N} \frac{\partial p_i}{\partial \dot{q}_i} dq_i, \text{ resp. } \prod_{i=1}^{3N} \frac{\partial q_i}{\partial \dot{p}_i} dp_i. \quad (11)$$

1.2.2 Invariance fázového objemu

Důkaz, že fázový objem je invariantem kanonických transformací:

.....

Velmi ilustrativní je příklad, který si propočtete sami: uvažujte systém tvořený čtyřmi HB padajícími volným pádem (nebo kmitajícími jako harmonické oscilátory či konajícími jiný snadno počítatelný pohyb). Spočtete si a zanešte do roviny q, p jejich polohy v různých časech, mají-li v počátečním čase t_0 polohy

$$1 : (q_0, p_0); \quad 2 : (q_0 + \delta q_0, p_0); \quad 3 : (q_0, p_0 + \delta p_0); \quad 4 : (q_0 + \delta q_0, p_0 + \delta p_0).$$

Obdélník jimi zpočátku tvořený se mění v čím dál protáhlejší kosodélník, mající však stále stejný obsah.

1.2.3 Objem fázového prostoru leží „pod slupkou“

Objem N -rozměrného tělesa pro veliké N leží prakticky celý už ve velmi tenké slupce pod povrchem (tenší než $1/N$).

Konkrétní příklad: ve fázovém prostoru N částic se při zvětšení celkové energie systému o energii rovnou střední hodnotě jediné částice zvětší objem fázového prostoru několikasetkrát.

Snadno to nahlédneme takto: Objem $6N$ -rozměrného tělesa je přímo úměrný r^{6N} , kde r je libovolný charakteristický rozměr tělesa. Relativním zvětšením tohoto rozměru o $1/N$ vzroste objem z dosavadního $V \sim r^{6N}$ na

$$V + \Delta V = r^{6N} (1 + 1/N)^{6N} \approx r^{6N} e^6 > 400V \quad (12)$$

(již pro $N = 10$ je $(1 + 1/10)^{60} \approx 304$) Pro $N \approx 10^{22}$ je tedy relativní přírůstek objemu nadkrychle podstatně větší než dosavadní objem už pro nepatrná zvětšení délky hrany o 10^{22} -tý díl!

1.2.4 Liouvillův teorém

Fázový objem vymezený Gibbsovým souborem (skupinou systémů částic) se během doby zachovává. Příslušná doména jen mění svůj tvar, nikoli však objem, a chová se tedy jako pohybující se nestlačitelná kapalina ve fázovém prostoru.

Odvození: Zavedme hustotu ρ Gibbsova souboru ve fázovém prostoru Φ . Soubory samozřejmě časem nemizí, body se tedy pohybují tak, že pro ρ platí rovnice kontinuity:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0 . \quad (13)$$

Rozepíšme vše pro fázový prostor:

$$\vec{r} \rightarrow q_i, p_i \quad ; \quad \vec{v} \rightarrow \dot{q}_i, \dot{p}_i \quad ; \quad \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \rightarrow \frac{\partial}{\partial q_i}, \frac{\partial}{\partial p_i} .$$

Rovnice kontinuity tedy zní

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial}{\partial q_i}(\rho \dot{q}_i) + \sum_i \frac{\partial}{\partial p_i}(\rho \dot{p}_i) \quad (14)$$

$$= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i}(\dot{q}_i) + \sum_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i}(\dot{p}_i) + \rho \sum_i \left(\underbrace{\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}} \right) . \quad (15)$$

Výraz vyznačený svorkou však je roven nule podle Hamiltonových rovnic (8); zbylé první tři členy pak tvoří právě úplnou derivaci ρ podle t , a tedy

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad \rho = \text{konst} . \quad (16)$$

Hustota Gibbsova souboru se tedy zachovává. Připomeňme i samozřejmé zachování počtu systémů tvořících Gibbsův soubor; tím dostáváme i zachování výrazů $d\Phi$ a $d\Gamma$. Nestlačitelnost je v mechanice kapalin popsána právě vztahem $\text{div} \vec{v} = 0$.

1.3 Rozdělovací funkce; ergodická hypotéza

1.3.1 Rozdělovací funkce

Uvažujme Gibbsův soubor popisující rovnovážnou situaci; jaký tvar má rozdělovací funkce $\rho(q_i, p_i, t)$ popisující jeho hustotu ve fázovém prostoru?

Především nesmí zřejmě záviset ρ explicitě na čase, je tedy

$$\frac{\partial \rho(q_i, p_i, t)}{\partial t} = 0; \quad \Rightarrow \quad \rho = \rho(q_i, p_i) \quad (17)$$

Dále, je zřejmé

$$\rho = \rho(t) = \rho(q_i(t), p_i(t)) \quad , \quad \text{ale} \quad \frac{d\rho}{dt} = 0 \quad . \quad (18)$$

Rozbijme fázový prostor Φ na slupky, na kterých má ρ konstantní hodnotu (tj. na nadplochy $\alpha(q_i, p_i) = \text{konst}$).

Pak lze zřejmě psát $\rho = \rho(\alpha(q_i, p_i))$ a platí

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{d\rho}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dt} = 0 \quad . \quad (19)$$

První činitel je nutně nenulový, jinak by byla ρ konstantní v celém fázovém prostoru. Musí tedy být $\frac{d\alpha}{dt} = 0$, neboli α musí být integrál pohybu. Z integrálů pohybu můžeme vynechat jak celkovou hybnost, tak celkový moment hybnosti tím, že se přetransformujeme do systému, kde jsou oba rovny nule. Zbývá nám tedy energie U jakožto integrál pohybu:

Pro rovnovážný soubor je rozdělovací funkce ρ funkcí jen energie U souboru, tedy $\rho = \rho(U)$.

Dalším úkolem bude nalézt tvar této funkce pro některé význačné fyzikální systémy.

1.3.2 Ergodická hypotéza

V principu můžeme počítat střední hodnoty buďto tak, že středujeme v čase:

$${}^t \overline{F} = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} F(q_i(t), p_i(t)) dt \quad (20)$$

přes fázovou trajektorii. Tento integrál závisí zřejmě obecně na t_0 i na τ ; očekáváme ovšem, že v ustáleném stavu už na těchto veličinách záviset nebude.

J. W. Gibbs zavedl středování přes soubor:

$${}^\Gamma \overline{F} = \int_{\Gamma} F(q_i, p_i) \rho(q_i, p_i) d\Gamma \quad (21)$$

Ergodická hypotéza říká, že oba postupy vedou ke stejnému výsledku. (Přesněji: systém nazýváme ergodický, pokud tomu tak je.)

Analogie: stejný výsledek dá střední hodnota při 100 hodech kostkou (zvláštního tvaru) a současný hod 100 kostkami téhož tvaru.

1.4 Základní pojmy z kvantové mechaniky

Vlnová funkce ψ (resp. stavový vektor – bra-vektor $|\psi\rangle$ či ket-vektor $\langle\psi|$) podává úplný popis čistého kvantového systému.

Forma vlnové funkce: Funkce ψ může být buď spojitá funkce spojitě proměnné (soutřadnic $\vec{r}$, hybností $\vec{p}$), anebo diskrétní funkce, tj. vektor (funkce indexu číslujícího např. energii E_i).

Degenerace: situace, kdy více různých vlnových funkcí má tutéž energii: $\psi_1 \neq \psi_2$, ale $E_1 = E_2$. Stupeň degenerace g_i hladiny energie E_i udává počet různých možných různých vlnových funkcí ψ_i odpovídajících téže energii E_i

ÚOS (úplný ortonormální systém) funkcí φ_i : rozklad $\psi = \sum_i c_i \varphi_i$.

Reprezentace: Když $\psi = \sum_i c_i \varphi_i$, tak vektor c_i představuje φ -reprezentaci stavu ψ .

Operátor $\hat{F}$ popisuje fyzikální veličinu F . Její střední hodnota ve stavu ψ je pak

$$\overline{F} = \int \psi^* F \psi d\Gamma = \int \sum_k c_k^* \varphi_k^* F \sum_i c_i \varphi_i d\Gamma \quad (22)$$

$$= \sum_k \sum_i c_k^* c_i \int \varphi_k^* F \varphi_i d\Gamma = \sum_k \sum_i c_k^* F_{ki} c_i \quad (23)$$

Matice hustoty ρ ; zde $\rho_{ki} = c_k^* c_i$. Potom $\overline{F} = \text{Tr}(\rho \mathbf{F})$ Matice hustoty umožňuje popsat i nekoherentní směsi čistých stavů. Základní vlastnosti matice hustoty:

- $\text{Tr } \rho = 1$ (normovaná)
- $\rho_{ik} = \rho_{ki}^*$ (hermitovská); ρ_{nn} je reálné
- Unitární trafo $\mathbf{U}$ převádí $\rho \rightarrow \rho' = \mathbf{U}^{-1} \rho \mathbf{U}$

Čistý stav: Existuje takový stavový vektor c_i , že $\rho_{ki} = c_k^* c_i$.

Smíšený stav: Neexistuje takový stavový vektor c_i , aby $\rho_{ki} = c_k^* c_i$.

V Liouvillově větě odpovídá rozdělovací funkce ρ matici hustoty ρ .

Schroedingerova rovnice pro matici hustoty:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{H} \rho] \quad (24)$$

2 Některé důležité typy souborů

2.1 Klasifikace

Význačné jsou např. tyto typy rovnovážných souborů:

Mikrokanonický soubor je izolován, takže nevyměňuje s okolím ani energii, ani částice

Kanonický soubor (Gibbsovo kanonické rozdělení) je izolován proti výměně částic, ale je v rovnováze s okolním termostatem teploty T

Grandkanonický soubor je v rovnováze s okolním termostatem teploty T a s rezervoárem částic s pevným μ .

Lze si samozřejmě vytvořit pro speciální účely řadu jiných významných typů rovnovážných souborů. Lze např. místo konstantního objemu V držet konstantní tlak p apod.

2.2 Mikrokanonický soubor

Rozdělovací funkce pro mikrokanonický soubor má zřejmý tvar. Má-li mít energii E_0 , pak jeho rozdělovací funkce je dána δ -funkcí:

$$\rho(E) = k(E_0)\delta(E - E_0) \quad (25)$$

a na nadploše $E = E_0$ samotné má hustotu konstantní. Je ovšem potřeba umět ji zapsat a normovat nejen v proměnné E (energii), ale i ve fázovém prostoru. Píšeme

$$dw = \rho d\Gamma = k \delta(E - E_0) d\Gamma = k(E_0)\delta(E - E_0) \frac{d\Gamma}{dE} dE \quad (26)$$

a použijeme zde stupeň degenerace $g = \frac{d\Gamma}{dE}$.

Obecně si pamatujte, že stupeň degenerace je **váhovým faktorem** převádějícím při výpočtu např. střední hodnoty veličiny $F = F(\mathcal{S}) = F(E)$ **sčítání přes stavy $\mathcal{S}$** (integraci přes fázový prostor) na **sčítání přes energie** (integraci přes energii $\int \dots dE$):

$$\sum_{\mathcal{S}} F(\mathcal{S}) = \sum_E g(E) F(E) \quad (27)$$

2.3 Kanonický soubor

Uvažujme systém složený ze zkoumaného souboru (1) a termostatu (2) v rovnováze. Zanedbáme-li interakci na hranici (povrchové jevy), pak pro energii E a pro počty stavů w (a těm jsou úměrné pravděpodobnosti a tedy i rozdělovací funkce) platí

$$E_{12} = E_1 + E_2 \quad (28)$$

$$w_{12} = w_1 \cdot w_2 \quad (29)$$

$$\rho_{12} = \rho_1 \cdot \rho_2 \quad (30)$$

Rovnice $w = w(E)$ mezi w a E plyne snadno z funkcionálního vztahu (30); logaritmováním dostaneme

$$\ln \rho(E_{12}) = \ln \rho(E_1) + \ln \rho(E_2) , \quad (31)$$

čili logaritmus ρ je lineární funkcí E . Zvolíme ji ve tvaru

$$\ln \rho(E) = \alpha - \beta E , \quad (32)$$

což nám umožní dobrou fyzikální interpretaci výsledného vztahu

$$\rho(E) = e^{\alpha - \beta E} \quad . \quad (33)$$

Výsledek je vhodný i pro diskrétní rozdělení s tím, že namísto δ -funkce použijeme Kroneckerovo δ_{ik} :

$$\rho_{ik} = w_k \delta_{ik} \quad (34)$$

Uvažujeme-li normovanou rozdělovací funkci

$$\int \rho \, d\Gamma = 1 \quad (35)$$

2.3.1 Fyzikální odvození z modelu

2.3.2 Vztahy mezi termodynamickými a statistickými veličinami

Vnitřní energie U je totožná se střední hodnotou vnitřní energie E systému:

$$U = \overline{E} \quad , \quad E = E(q_i, p_i, \xi_k) \quad . \quad (36)$$

.....

Obecná síla (např. tlak p):

$$F_k = - \overline{\left(\frac{\partial E}{\partial \xi_j} \right)} \quad (37)$$

Práce

Teplo

Teplota

2.4 Grandkanonický soubor