Kvantová a statistická fyzika 2
(Termodynamika a statistická fyzika)

1 Statistická fyzika

Cíl statistické fyziky: vysvětlit makroskopické vlastnosti látky na základě mikroskopických vlastností jejích elementů, pomocí matematického aparátu: teorie pravděpodobnosti a statistiky.
Fundamentální úloha: zdůvodnění principů fenomenologické termodynamiky.
Důležité pojmy: **mikrostav a makrostav**
Uvažujme systém složený z N částic. Stav tohoto systému může být zadán

- Klasicky: zadáním $3N$ zobecněných souřadnic q_i a $3N$ zobecněných hybností p_i. Stavu odpovídá bod v $6N$-rozměrném fázovém prostoru.
- Kvantově: pomocí vlnové funkce $3N$ proměnných $\psi(q_1, q_2, \ldots, q_N)$. Stavu odpovídá vektor v Hilbertově (obecně nekonečněrozměrném, komplexním) prostoru.

Takto zadaný stav systému se nazývá **mikrostav.**
Obecnější - **pravděpodobnostní popis:**

- Klasicky: zadáním hustoty pravděpodobnosti $\rho(q_1, \ldots q_N, p_1, \ldots p_N,)$ na $6N$-rozměrném fázovém prostoru
- Kvantově: zadáním operátoru hustoty (též matice hustoty) $\hat{\rho}$ vHilbertově prostoru,

$$\hat{\varrho} = \sum_k |\psi_k\rangle p_k \langle\psi_k|. \tag{1}$$

Plný popis stavu systému s $N = 10^{23}$ částic je však prakticky nemožný, tím méně modelování jeho časového vývoje. Informace obsažená v popisu mikrostavu je pro řadu aplikací též nadbytečně velká, stačilo by znát menší množství relevantních parametrů. Rozdělme obrovské množství možných mikrostavů na menší množství podskupin, jejichž mikrostavy mají určitou společnou vlastnost. Každá tato množina mikrostavů se pak nazývá **makrostav.**

Příklady:

- Všechny mikrostavy, jejichž celková energie je E_0

- Uvažovaný systém se skládá z dvojité nádoby obsahující N částic; makrostav definujeme jako množinu mikrostavů, ve kterých N_1 částic je v levé nádobě a $N_2 = N - N_1$ částic je v pravé nádobě.

- Podobně jako v předchozím příkladu, ale daný makrostav má $N1 \pm \Delta N$ částic je v levé nádobě a $N2 = N - N1 \mp \Delta N$ částic je v pravé nádobě.

Měření makroskopických veličin (např. p, V, E, vodivost, magnetizace ...) - tyto veličiny jsou funkcemi mikrostavu systému. Makrostav je vhodné definovat jako množinu všech mikrostavů, pro které dané veličiny nabývají konkrétních hodnot.
Mikrostav systému se obecně mění s časem - a s ním tedy i hodnoty makroskopických veličin.
Def.: Rovnováha
Systém je v rovnováze, jestliže makroskopické veličiny zůstávají v čase konstantní, (až na malé fluktuace kolem svých středních hodnot).

Úkol statistické fyziky: vysvětlit (či předpovědět) hodnoty makroskopických veličin
To, co měří přístroj, je časová střední hodnota fluktuující veličiny

$$\langle L \rangle_t = \frac{1}{2\tau} \int_{-\tau}^{\tau} L(t)dt \tag{2}$$

Teoretický výpočet časové střední hodnoty makroskopické veličiny je v normálních případech technicky neproveditelný. Pro řešení statistických úloh se zavádí pojem *ensemble* (poprvé ho zavedl J.W. Gibbs) a střední hodnoty se počítají přes ensembly.
Def.: Ensemble je myšlená množina systémů se stejnými vnějšími parametry (např. objem nádoby, gravitační pole atd.), ale s různými mikrostavy. Množina probíhá systémy ve všech mikrostavech, splňujících určité kritérium.
Volba tohoto kritéria pak určuje, o jaký ensemble se jedná (mikrokanonický, kanonický či makrokanonický).
Statistická fyzika pak dokáže v řadě případů spočítat střední hodnoty přes ensemble $\langle L \rangle_{\text{ens}}$.
Jaký je vztah mezi $\langle L \rangle_t$ a $\langle L \rangle_{\text{ens}}$?
Postulát (Ergodická hypotéza):
Střední hodnota fyzikálních veličin systému v rovnovážném stavu počítaná přes ensemble se rovná časové střední hodnotě.

Existují tři základní typy statistických ensemblů - podle typu interakce systému s okolím:

1. **Mikrokanonický ensemble:** popisuje izolovaný systém s danou hodnotou energie. Experimentálně je takovýto systém prakticky nerealizovatelný, pro teoretické úvahy a výpočty je však velmi užitečný.

2. **Kanonický ensemble:** popisuje systém, který si vyměňuje energii s okolím, se kterým je přitom v rovnováze (energie může proudit tam i zpět, v dlouhodobém průměru je však bilance energetické výměny nulová). Systém má přitom pevně daný, neměnný počet částic. Okolí, se kterým si systém vyměňuje energii, se nazývá *termostat,* případně *rezervoár.* Př.: rtuť v teploměru.

3. **Velký kanonický (grandkanonický) ensemble:** popisuje systém, který si s okolím (rezervoárem) vyměňuje jak energii, tak i částice. Systém je přitom s rezervoárem opět v rovnováze. Př.: sytá pára; rezervoárem je kapalina pod ní.

Statistická rozdělení pro jednotlivé ensembly
Abychom mohli počítat střední hodnoty makroskopických veličin, potřebujeme znát rozdělení pravděpodobností pro jednotlivé mikrostavy v daném ensemblu. Příslušná rozdělení mají následující tvar:
Mikrokanonický ensemble:
Klasický systém:

$$\rho(q_i, p_i) = \begin{cases} A; & E < H(p_i, q_i) < E + dE; \\ 0 & \end{cases} \tag{3}$$

Kvantový systém:

$$\hat{\rho} = \; A \sum |\psi_k\rangle\langle\psi_k|, \qquad E < E_k < E + dE \tag{4}$$

Tj. všechny mikrostavy s energií vdaném intervalu mají stejnou pravděpodobnost.
Kanonický ensemble:
Klasický systém:

$$\rho(q_i, p_i) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(q_i, p_i)}, \tag{5}$$

kde

$$Z = \int e^{-\beta H(q_i, p_i)} dq_i dp_i, \tag{6}$$

$H(q_i, p_i)$ je hamiltonián daného systému a β je konstanta.
Kvantový systém:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \hat{H}}, \tag{7}$$

kde

$$Z = \mathrm{Tr}\ e^{-\beta \hat{H}}, \tag{8}$$

$\hat{H}$ je hamiltonián daného kvantového systému.
Vobou případech exponenciálně klesá pravděpodobnost mikrostavu s jeho rostoucí energií.

Časový vývoj hustoty pravděpodobnosti, Liouvilleova věta, Liouvilleova rovnice:
Uvažujeme klasický konzervativní systém, vycházíme z rovnice kontinuity (zákon zachování) a z Hamiltonových pohybových rovnic. Vývoj stavu systému lze popsat jako „průtok fázové kapaliny“. Pro jednoduchost označme všechny souřadnice fázového prostoru stejným symbolem x; $\rho(q_i, p_i) \equiv \rho(x_i)$.
Jak se mění sčasem pravděpodobnost, že systém se nachází v elementu fázového prostoru vymezeném souřadnicemi x_i a $x_i + dx_i$?
Pravděpodobnost, že za časový element dt „vteče“ systém „zleva“ do elementu je $\rho(\mathbf{x}, t)\dot{x}_i S$, kde S je plocha stěny objemového elementu; pravděpodobnost, že systém unikne z elementu „pravou“ stěnou je $\approx \left(\rho\dot{x}_i + \frac{\partial(\rho\dot{x}_i)}{\partial x_i} dx_i\right) S$.
Celková změna pravděpodobnosti přítomnosti systému v daném objemovém elementu je pak rozdílem těchto dvou hodnot, s tím, že se sečtou příspěvky od všech souřadnic x_i. Z toho plyne

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\sum_i \frac{\partial(\rho \dot{x}_i)}{\partial x_i}. \tag{9}$$

Rozepsáním derivace součinu s tím, že se vrátíme k původnímu označení fázových proměnných q_i, p_i, dostaneme

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) - \rho \sum_i \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right). \tag{10}$$

Nyní lze využít Hamiltonových rovnic,

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}; \tag{11}$$

znich plyne, že druhý člen na pravé straně rovnice (10) je nulový. Zbývající členy rovnice mají za důsledek, že

$$\frac{d\rho}{dt} = 0. \tag{12}$$

Tato rovnice říká, že v konzervativních systémech je fázová tekutina nestlačitelná. Tomuto tvrzení se říká **Liouvilleova věta.** Vyplývá zní též, že při evoluci konzervativního systému se zachovává objem fázové kapaliny (ač se může měnit jeho tvar).
Změnu hustoty pravděpodobnosti daného stavu (tj. v daném bodě fázového prostoru) pak popisuje rovnice

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\sum_i \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i} \right), \tag{13}$$

což se symbolicky vyjadřuje pomocí Poissonových závorek jako

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho]. \tag{14}$$

Této rovnici se říká **Liouvilleova rovnice.**
V konzervativních systémech pak pro stacionární stavy $\partial\rho/\partial t = 0$ platí, že

$$\rho(q_i, p_i) = \rho(H(q_i, p_i)). \tag{15}$$

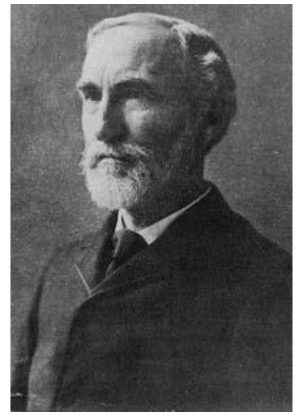
Problémy:

1. Pokud by vývoj počítačových technologií postupoval současným tempem, odhadněte, za kolik let by bylo možno v počítači uložit klasickou informaci o mikrostavu jednoho molu látky.

2. Spinový stav částice se spinem 1/2 je popsán vektorem vdvourozměrném Hilbertově prostoru, $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$, kde c_1 a c_2 jsou komplexní čísla, splňující $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$. Kolikarozměrný Hilbertův prostor je zapotřebí k popisu spinového stavu 64 takovýchto rozlišitelných částic?

David Hilbert (1862-1943), německý matematik; roku 1900 formuloval 23 matematických problémů, jimž by se měli věnovat matematici ve 20. století. Řada z těchto tzv. Hilbertových problémů dodnes zůstává nevyřešena. Existuje historka, podle které Hilbert, když se dozvěděl, že jeden z jeho studentů se odhlásil z matematických přednášek a stal se básníkem, řekl: „No dobře, zřejmě asi neměl dostatek představivosti, aby se mohl stát matematikem.“

Joseph Liouville (1809-1882), francouzsky matematik; zabýval se převážně matematickou analýzou a diferenciálními rovnicemi.



Josiah W. Gibbs (1839-1903), americký fyzik; formuloval pojem termodynamické rovnováhy na základě energie a entropie. Své práce však publikoval v naprosto neznámém místním časopise a do povědomí vědců se dostal až poté, co jeho články přeložil Ostwald do němčiny.