

Část I

Základní kameny nerovnovážné statistiky

V přírodě či pokusu se setkáváme se situacemi, které neodpovídají standardnímu rozvrhu úlohy mechaniky s jejími jednoznačně určenými výchozími polohami a hybnostmi částic. Spíše kontrolujeme jen malou sadu makroskopických veličin (teplota, tlak, rosný bod), konfigurace molekul, elektronů i ještě dalších drobných objektů zůstává nejistá. Spojení takové nejistoty s predikcemi vývoje, který podléhá (kvantově) mechanickým zákonům pohybu, je právě úloha nerovnovážné statistické fyziky [1–6].¹ V úvodní části textu se nejprve představí pravděpodobnostní popis klasických i kvantových mnohočásticových systémů (kapitola 1), který zeštíhlen do (početně snáze zvladatelných) redukováných hustot (kapitola 2), vydá zákony dynamiky (kapitola 3).

1 Mnohočásticové hustoty

1.1 Boltzmannova hustota

Připusťme si tedy, že jsme zároveň s otevřením první stránky této publikace ztratili kontrolu nad polohami a hybnostmi částic. Soubory mikrokanoické, kanonické, grandkanonické [7] (i ještě jiné) probíhají všechny konfigurace (poloh a hybností) částic, které jsou v souladu s vybranými makroskopickými charakteristikami. Základem statistického popisu N částic stejného druhu tedy budiž přechod od jednoznačně určených hodnot polohy $\mathbf{r}_i$ a impulzu $\mathbf{p}_i$ k *statistickému souboru*, jehož prvkům ε , všemožným konfiguracím poloh a impulzů souladným s makroskopickým vymezením, připisujeme vahou w_ε (splňující $\sum_\varepsilon w_\varepsilon = 1$) pravděpodobnost jejich výběru.

Postulujeme, že souborový průměr (střední hodnota $\langle \rangle$) predikované veličiny

$$\langle f \rangle \equiv \sum_{\varepsilon} w_{\varepsilon} f_{\varepsilon}. \quad (1)$$

odpovídá výsledkům měření. Experimentálně obvykle neprovádíme speciální přípravu (grand-, mikro-) kanonického souboru, jaký je re-

¹Obor není z nejmladších a něco již o něm bylo (anglicky) napsáno. Čtenáři jistě neuškodí, pokud nahlédne i do některé z klasických monografií, vždyť z nich se učil i autor.

álný základ postulátu? Předně se často zaměřujeme na veličiny, které můžeme naměřit na jediné částici. Průchod množinou stavů jediné částice vcelku odpovídá mrzkému součtu výsledků měření jedné částice vzorku po druhé. Soubor konfigurací jedné částice je tak realizován množstvím částic ve zkoumaném vzorku. V jednomolekulových experimentech je třeba pokus mnohokrát opakovat a opřít se o (i jen předpokládanou) platnost ergodické hypotézy.

Na fázovém prostoru Ω vybaveném souřadnicemi r_i, p_i reprezentuje statistický soubor *Boltzmannova hustota* ρ , tj. sdružená hustota pravděpodobnosti nalezení² první částice v r_1, p_1 , i -té částice v r_i, p_i

$$\rho(r_1, p_1; \dots; r_N, p_N) \equiv \left\langle \delta(r_1 - \mathbf{r}_1) \delta(p_1 - \mathbf{p}_1) \times \dots \right. \\ \left. \dots \times \delta(r_N - \mathbf{r}_N) \delta(p_N - \mathbf{p}_N) \right\rangle. \quad (2)$$

Tučné $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i$ v (2) odkazují k proměnným hodnotám impulsů a souřadnic částic, tj. náhodné veličině, zatímco běžný font r_i, p_i označuje souřadnice ve fázovém prostoru, v němž dlí Boltzmannova hustota. Důsledné odlišování r_i, p_i od $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i$ vede k natolik komplikované notaci, že se ho často vzdáme, pokud nebude hrozit nedorozumění. Boltzmannova hustota (2) rozlišuje každou jednotlivou částici. Základní vlastnosti Boltzmannovy hustoty plynou přímočaře z definice (2):

(i) Boltzmannova hustota ρ je normovaná

$$\int_{\Omega} \rho(r_1, p_1; \dots; r_N, p_N) d\Omega = 1, \quad d\Omega \equiv d^3p_1 \dots d^3p_N d^3r_1 \dots d^3r_N. \quad (3)$$

(ii) Správně popisuje výsledky měření funkcí f odvozených od polohy a impulsu

$$\langle f(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \dots; \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N) \rangle = \\ = \int_{\Omega} f(r_1, p_1; \dots; r_N, p_N) \rho(r_1, p_1; \dots; r_N, p_N) d\Omega. \quad (4)$$

(iii) Boltzmannova hustota je pozitivní

$$\rho(r_1, p_1; \dots; r_N, p_N) \geq 0. \quad (5)$$

²Vesměs budeme předpokládat konstantní počet částic N u všech prvků souboru. V kapitolách 1–4 navíc pracujeme ve třech prostorových dimenzích.

Definice (1) nečiní problémy pro spočetné indexové množiny $\{\varepsilon\}$, k rigoróznímu zavedení rozsáhlejších statistických souborů (adekvátnějších pro spojitou proměnnou) následujeme kurzy teorie míry [8]. Můžeme například použít libovolnou pozitivní (5) a normovanou (3) funkci $\rho : \Omega \rightarrow R$ k definici pravděpodobnostní míry

$$dw = \rho(r_1, p_1; \dots; r_N, p_N) \prod_{i=1}^N d^3 p_i d^3 r_i \quad (6)$$

a rovnice (4) pak představuje definici střední hodnoty (neboli ρ je Boltzmannova hustota nakolik $\langle f \rangle \equiv \int f dw$).

Cílem nerovnovážné statistické fyziky je přibrat do hry čas a učinit prvkem statistického souboru souhrn mikroskopických trajektorií N -částic $\varepsilon \equiv (\mathbf{r}_1(t) \ \mathbf{p}_1(t); \dots; \mathbf{r}_N(t) \ \mathbf{p}_N(t))$. Přímočarým rozšířením definice (2) lze sledovat vývoj Boltzmanovy hustoty v čase

$$\rho(r_1, p_1; \dots; r_N, p_N; t) \equiv \left\langle \delta(r_1 - \mathbf{r}_1(t)) \delta(p_1 - \mathbf{p}_1(t)) \times \dots \right. \\ \left. \dots \times \delta(r_N - \mathbf{r}_N(t)) \delta(p_N - \mathbf{p}_N(t)) \right\rangle. \quad (7)$$

I tato *jednočiasová* hustota má své místo v popisu nerovnovážných stavů, je ale zřejmé, že nedokáže řádně sledovat trajektorie v čase. Usilujeme proto o dokonalejší zachycení *náhodné funkce*.

K vyjádření souvislostí mezi konfiguracemi v různých časech, musíme sdružit pravděpodobnosti na více časových liniích. Postupujeme od jednoduchého, dvoučasové hustoty

$$\rho(r'_1, p'_1; \dots; r'_N, p'_N; r_1, p_1; \dots; r_N, p_N; t', t) \equiv \\ \equiv \left\langle \prod_{i=1}^N \delta(r'_i - \mathbf{r}_i(t')) \delta(p'_i - \mathbf{p}_i(t')) \delta(r_i - \mathbf{r}_i(t)) \delta(p_i - \mathbf{p}_i(t)) \right\rangle$$

vyjadřující sdruženou pravděpodobnost, že najdeme v čase t první částici na pozici r_1 s impulzem p_1 , druhou částici na pozici r_2 s impulzem p_2 atd. a poté v čase t' najdeme stejnou první částici na pozici r'_1 s impulzem p'_1 atd.³

³V textu často narazíme na pojem *korelační funkce*, kterým se myslí momenty vícečasových hustot. Například korelační funkce $r_k(t)$ a $r_j(t')$ lze odvodit z dvoučasové hustoty

$$\langle r_j(t') \cdot r_k(t) \rangle = \int r'_j \cdot r_k \rho(r'_1, p'_1, r_1 p_1; \dots; r'_N, p'_N, r_N, p_N; t', t) d\Omega' d\Omega.$$

Mocninným rozvojem $\delta(r_i^{(j)} - \mathbf{r}_i(t^{(j)})) = \int e^{-i\lambda r_i^{(j)}} \sum_n (i\lambda \mathbf{r}_i(t^{(j)}))^n / (2\pi n!) d\lambda$ nahlížíme, že náhodnou funkci můžeme (za drobných předpokladů) zadat také úplnou (konzistentní) sadou korelačních funkcí alternativně k (8).