

Text, který právě držíte v rukou, vznikl v první řadě jako opora k základnímu kurzu nerovnovážné statistické fyziky, jak ho vedu na MFF UK počínaje r. 2006. Jeho rozvrh je veden snahou poskytnout přehled po šířce oboru, s důvěrou, že do hlubin se už zájemce spustí sám, třeba díky odkazované literatuře.

Cennými připomínkami k mému úsilí přispěli kolegové (pleno titulo) Tomáš Novotný, Tomáš Mančal, Andrea Karlová a Pavel Lipavský. Obrázky 3, 5, 6 a 7 nakreslil kolega Václav Perlík. Kolega Jiří Bok přehlédl text po stránce gramatické. Všem patří můj dík.

Autor

## 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].<sup>1</sup> V úvodní části textu se nejprve představí pravděpodobnostní popis klasických i kvantových mnohočásticových systémů (kapitola 1), který zeštíhlen do (početně snáze zvladatelných) redukovaných hustot (kapitola 2), vydá zákony dynamiky (kapitola 3).

## Část II

# Klasické a kvaziklasické režimy

V této části se seznámíme s modelováním dynamiky soustav částic s definovanými polohami a impulzy v klasickém fázovém prostoru. To ještě neznamená, že popis vzorku bude veskrze klasický. Klasické pohybové rovnice lze jednoduše kombinovat s kvantově mechanickými výpočty srážkových průřezů či vnitřních vlastností molekul, které vstupují do modelu jako parametry. I korekce pohybového zákona mohou být konzistentní s udržení běžných vlastností (i)-(iii) klasických hustot. Můžeme tak započítat Blochovy energie elektronů ve vodivostním pásu krystalu namísto kinetické a potenciální energie. K podobnému chování dochází zpravidla jen v jistém rozsahu fyzikálních podmínek; říkáme mu proto kvaziklasický režim. Modelování kvaziklasické dynamiky se přitom podstatně neliší od ryze klasické dynamiky. Dobrý důvod pro shrnutí do jedné části kurzu.

Podstatné rozlišení fyzikálního režimu si všimá četnosti srážek (náhlých skoků ve fázovém prostoru) během časového vývoje. V jednom limitním případě jsou srážky mezi částicemi docela vzácné a tvoří spíše jen korekci k převládajícímu povolnému pohybu po fázovém prostoru. To je kvazielastický režim, k němuž se naučíme přistupovat v kapitole 4. V opačném případě je částice smýkána četnými srážkami. To je difúzivní režim, jinak též Brownův pohyb, který se naučíme modelovat v kapitole 5. Brownův pohyb jeví univerzalitu zaručenou centrální limitní větou. Vykazuje podobné až stejné makroskopické vlastnosti bez ohledu na detaily srážek. Přesto, centrální limitní věta nepokrývá zajímavou třídu srážek, v nichž dochází buď k dlouhému zachycení částice nebo k velké změně polohy, a která dává vznik režimu anomální difúze. Ta je obsahem kapitoly 6.

Žhavou tematiku posledních let představují určitě mikromanipulace makromolekul, přirozený areál nerovnovážného statistického fyzika. Druhou část kurzu proto uzavřeme shrnutím teorie mezoskopických fluktuací termodynamických veličin v kapitole 7.

## Část III

# Kvantová dynamika s šumem

Opouštíme kvaziklasický režim a prostorově-impulzovou reprezentaci. Naším dalším cílem bude popsat chování hladinových systémů, typicky molekul, s důrazem na dynamiku změn elektronové distribuce mezi hladinami. Prostorový obraz dynamiky nás bude zajímat jen okrajově.

Kvantová dynamika reálného molekulárního systému je zatížena fluktuacemi hamiltoniánu pramenícími ve vlivu okolních, nekontrolovaných stupňů volnosti. Těžko přitom popsat celý svět v úplnosti. K modelování fluktuací se nabízí několik metod, lišících se náročností výpočetní implementace i fyzikálními podmínkami, za kterých je lze použít.

Jednak je možné se omezit projekcí na popis obsazení hladin a započítat vliv okolí poruchově. To je obsahem řídicích rovnic, které probereme v kapitole 9. Metoda podceňuje efekty časové škály fluktuací, pracuje korektně v rychlé limitě.

Fluktuace lze zahrnout také přímo: ať již kombinací molekulárně dynamických a kvantově chemických výpočtů nebo vnesením některého z fenomenologických modelů náhodného (Brownova) pohybu do kvantové mechaniky. V příznivém případě markovských skoků hladin odvodíme v kapitole 10 stochastickou Liouvillovu rovnici. Metoda je citlivá na časovou škálu fluktuací, ale na nevysokých teplotách nepostihuje korektně termodynamiku částicového (elektronového) přenosu vneseného vnějšími fluktuacemi do kvantového systému.

Oba vyvinuté postupy lze aplikovat na hladinové systémy řízené externími poli. Základy teorie odezvy položíme v kapitole 11. Pokud zaostříme na gaussovské fluktuace modulující energii mezery dvouhladinového systému, lze odezvu spočítat bez aproximací, jak se přesvědčíme v závěrečné kapitole 12. Naši cestu lemují ukázky jednoduchého modelování optických spekter, lineárních i nelineárních.

Zahájíme algebraickým exkurzem, kterým vytvoříme vhodný prostor pro „tanec“ s maticí hustoty, prostor Liouvillovův.