1. Statistický popis složitých soustav

Pro soubor částic, který má n stupňů volnosti, existuje hamiltonián a k němu $2n$ kanonických pohybových rovnic

$$H = \sum_{i=1}^{n} p_i \dot{q}_i - L, \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i},\ \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i},$$

které v daném časovém okamžiku a po zahrnutí počátečních a okrajových podmínek jednoznačně určují mechanický stav soustavy – tzv. *mikrostav*. Při experimentech souvisejících s termodynamikou pracujeme s počtem částic řádově 10^{23}, což by znamenalo sestavit a řešit řádově 10^{24} pohybových rovnic a určit ještě jednou tolik okrajových podmínek. Naměření a zpracování takového objemu dat je ale lidskými a technickými možnostmi neuskutečnitelné. Problémem jsou matematické těžkosti při exaktním řešení pohybových rovnic a také fakt, že počáteční a okrajové podmínky nejsme schopni stanovit úplně přesně. Ač by byly nepřesnosti v určení podmínek jakkoliv malé, výsledné řešení by bylo zatížené obrovskou chybou. Je tedy třeba najít přístupnější popis, a to popis statistický.

Ve statistické fyzice zavádíme pro ulehčení popisu souboru částic pojem *fázový prostor*. Fázový prostor, nazývaný také Φ prostor, je vlastně $2n$-rozměrným prostorem kanonických souřadnic $q_1, ..., q_n, p_1, ..., p_n$. Každý bod (q, p) tohoto prostoru jednoznačně určuje jeden mikrostav a dráha tohoto bodu ve fázovém prostoru, nazývaná také *fázová trajektorie*, určuje časový vývoj mikrostavů. Proto ve statistické fyzice mikrostav a jeho změny v čase popisujeme jako pohyb reprezentativního bodu ve fázovém prostoru.

Když je řešení pohybových rovnic při daných počátečních podmínkách jednoznačné, a tedy každý počáteční stav určuje jednu fázovou trajektorii, fázové trajektorie se neprotínají ani nedotýkají (to by totiž znamenalo, že v nějakém okamžiku mají částice na výběr, kam mají letět a jaké mají mít hybnosti).

Každý mikrostav systému lze znázornit právě jedním reprezentativním bodem ve fázovém prostoru. Tyto body zaplní určitou část fázového prostoru o objemu Φ_0. V důsledku pohybu částic se systém bude přesouvat z jednoho mikrostavu do druhého po nějaké fázové trajektorii. Tu lze v klasické mechanice přesně určit, ovšem ve statistické fyzice ji neznáme a určit nemůžeme (viz výše).

Ke popisu použijeme *statistického souboru*, to znamená, že vezmeme ν nezávislých identických systémů s obecně různými počátečními podmínkami. Stav každého člena souboru v každém času je dán bodem ve fázovém prostoru, stav celého souboru je dán množinou bodů (oblakem) ve fázovém prostoru. Při limitním přechodu $\nu \to \infty$ můžeme mluvit o spojité hustotě mikrostavů.

Objemový element fázového prostoru

$$d\Phi = d^n p\, d^n q$$

je invariantní vůči kanonickým transformacím. Kanoničnost transformace vyjadřuje tu skutečnost, že pro nové proměnné p'_j a q'_j platí stejné kanonické rovnice jako pro původní proměnné p_i, q_i. Na kanonické proměnné p', q' lze pohlížet jako na původní proměnné, které ale systém má v čase $t' = t + \tau$. To znamená, že fázový objem se s časem nemění:

$$\frac{d}{dt} \int d\Phi = 0.$$

Toto tvrzení je obsahem *Liouvillovy věty o invariantnosti fázového objemu*, jejíž důkaz najdete například v *Teoretická fyzika, str. 153; Noga, Čulík: Termodynamika a statistická fyzika, str.14*, resp. *Kvasnica: Statistická fyzika, str.24*.

Dále věnujme pozornost tomu, že při daných podmínkách se nevyskytují všechny mikrostavy stejně často, respektive pravděpodobnost realizace určitých mikrostavů nemusí být stejná. Pravděpodobnost daného mikrostavu je pak určena hustotou pravděpodobnosti $w(q, p, t)$.

Při měření teploty, energie, tlaku soustavy, nebo jiné makroskopické veličiny G měříme vlastně její střední hodnotu:

$$\langle G(t)\rangle = \int_\Phi G(q,p)w(q,p,t)d\Phi$$

Uvědomte si, že p, q zde vystupují jako integrační proměnné, pro nalezení střední hodnoty proto nepotřebujeme znát řešení pohybových rovnic.

Pokud rozdělovací funkce nezávisí explicitně na čase, a tedy $\frac{\partial w}{\partial t} = 0$, mluvíme o *rovnovážné rozdělovací funkci* a příslušný soubor nazveme *stacionární soubor*.

Zaveďme novou funkci, tzv. *hustotu mikrostavů* ϱ (v některé literatuře hustota fázových bodů) vztahem:

$$\varrho(q,p,t) = \frac{\Delta M}{\Delta\Phi},$$

kde ΔM je počet mikrostavů našeho statistického souboru, které se vyskytnou v malinké oblasti fázového prostoru o objemu $\Delta\Phi$ v časovém intervalu $(t, t+dt)$. Funkce je normovaná, takže platí

$$\int_\Phi \varrho(q,p,t)dq\,dp = M,$$

tedy hustota počtu mikrostavů přes celý objem fázového prostoru je rovna celkovému počtu mikrostavů v libovolném čase (resp. fázovému objemu ve spojitém případě).

Hustota mikrostavů v dané oblasti přirozeně závisí na pravděpodobnosti realizace mikrostavů v této oblasti a je rovna této pravděpodobnosti násobené počtem mikrostavů:

$$\varrho(q,p,t) = M\,w(q,p,t)$$

Zkoumejme, jak závisí hustota mikrostavů v dané oblasti na čase. Při vývoji statistického souboru jednotlivé mikrostavy ani nevznikají, ani nezanikají – proto musí být časový úbytek mikrostavů z oblasti fázového prostoru roven počtu mikrostavů, které „protečou“ za jednotku času přes plochu S ohraničující tento objem, tj. platí:

$$-M\int_{\Delta\Phi}\frac{\partial\varrho}{\partial t}d\Phi = M\oint_{\partial\Delta\Phi}\varrho v\,dS,$$

kde součin hustoty mikrostavů a zobecněné rychlosti $\mathbf{v}(\dot q,\dot p)$ vyjadřuje tzv. *proudovou hustotu mikrostavů*. Pomocí Gaussovy věty a díky invariantnosti objemu fázového prostoru můžeme upravit vztah na:

$$-M\int_{\Delta\Phi}\frac{\partial\varrho}{\partial t}d\Phi = M\int_{\Delta\Phi}\operatorname{div}(\varrho\mathbf{v})d\Phi$$

a dále na

$$\int_{\Delta\Phi}\left[\frac{\partial\varrho}{\partial t} + \operatorname{div}(\varrho\mathbf{v})\right]d\Phi = 0.$$

Integrál se rovná nule pro libovolnou oblast, proto musí být i integrand roven nule:

$$\frac{\partial\varrho}{\partial t} + \operatorname{div}(\varrho\mathbf{v}) = 0.$$

Získali jsme rovnici kontinuity pro hustotu mikrostavů. Divergence $\varrho\mathbf{v}$ je rovna $\mathbf{v}\cdot\nabla\varrho + \varrho\cdot\nabla\mathbf{v}$:

$$\frac{\partial\varrho}{\partial t} + \sum_i\left[\frac{\partial\varrho}{\partial q_i}\dot q_i + \frac{\partial\varrho}{\partial p_i}\dot p_i\right] + \varrho\underbrace{\sum_i\left[\frac{\partial\dot q_i}{\partial q_i} + \frac{\partial\dot p_i}{\partial p_i}\right]}_{=0} = 0,$$

což plyne z pohybových rovnic a záměnnosti druhých derivací H. Tedy

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div}(\varrho v) = \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \sum_i \left[\frac{\partial \varrho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \varrho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] = \frac{d\varrho}{dt} = 0.$$

Poslední rovnost se jmenuje *Liouvilleův teorém* a říká, že úplná časová derivace hustoty mikrostavů je rovna nule. ϱ je tedy invariantem pohybových rovnic.

Následkem je značné omezení možnosti závislosti ϱ na proměnných p, q, t. Může na těchto proměnných záviset jen prostřednictvím funkcí $y_k = F_k(p, q, t)$, které jsou také integrály pohybu

$$\frac{d\varrho}{dt} = \sum_i \frac{\partial \varrho}{\partial y_i} \frac{dF_i}{dt} = 0.$$