Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Vladislav Čápek

Co je to rychlá kinetika a jak ji popsat?

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 34 (1989), No. 2, 84--97

Persistent URL: http://dml.cz/dmlcz/137575

Co je to rychlá kinetika a jak ji popsat?

Vladislav Čápek, Praha

1. Časová závislost fyzikálních veličin

Vše v přírodě se mění s časem; voda teče, mraky plynou, zvířata i lidé se rodí, žijí a umírají. Dokonce i lidská společnost se mění s časem. Fyzika, která si klade za cíl popisovat a vysvětlovat všechny přírodní jevy (a poctivě vzato, i my jsme vlastně jen součástí této přírody), nemůže proto problém časového vývoje ignorovat. Odkud se bere časová závislost jevů a čím je určována? To je jedna základní otázka. Ale není jediná. Detailnější pohled na problematiku časového vývoje snadno ukáže, že čas v makrosvětě má jednosměrnou tendenci: Opravdu, roztočme lžičkou čaj v hrníčku, dejme ruce za záda a pozorujme. Lžička se ještě chvilku pohybuje, pak se zastaví a nakonec i čaj v hrníčku se uklidní. Tak je tomu vždy, ať opakujeme pokus kolikrát chceme. Nikdo však ještě nepozoroval obrácený proces, kdy by se čaj roztočil v hrníčku sám a uvedl lžičku do pohybu. Jak je to možné? Vždyť elementární zákony přírody dovolují časový průběh jevů v opačném směru. Rychlík na kolejích se může pohybovat vpřed i vzad, samozřejmě dokud mu to výpravčí nebo pan přednosta nezakáže. Odkud tedy vzniká nevratnost? To je druhá otázka. Třetí otázka je vlastně jen důsledkem všeho, co už bylo řečeno: Jak časové děje popisovat? Začněme s tímto třetím problémem.

Především si musíme uvědomit, co je to vlastně vysvětlení nějakého děje v přírodě. Pustíme-li kámen z ruky, padá. To nikoho nepřekvapí. Všichni si myslíme, že tento děj můžeme vysvětlit, protože to alespoň fyzici umějí. Ti nám řeknou, že je to jasné, protože Země kámen přitahuje. Ale proč? Protože to říká Newtonův gravitační zákon. Co to ale je tenhle zákon? To je jen zobecněná formulace jevů typu kámen padající k Zemi nebo jablko padající ze stromu na Newtonovu hlavu. Jinými slovy vysvětlení, které fyzika pro nejrůznější děje podává, je vlastně jen zobecnění experimentálních fakt ve formě pokud možno matematicky zformulovaného zákona nebo teorie, která (prostřednictvím svých vlastních pravidel korespondence s přírodou) děje v přírodě popisuje anebo dokonce (a to je žádoucí) dává pak pro dosud nepozorované děje předpovědi.

Vrcholem lidského poznání je přinejmenším v oblasti mikrosvěta kvantová teorie. Na elementární úrovni říká, že stav každého systému (ať je to atom nebo molekula složité bílkoviny v lidském těle nebo Dášenka Karla Čapka) je popisován vlnovou funkcí Ψ, jejíž časová závislost je dána tzv. časovou Schrödingerovou rovnicí

$$\text{(1)} \qquad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H\Psi$$

($\hbar = 1{,}054 \,.\, 10^{-34}$ Js je tzv. Planckova konstanta a H je operátor, tj. předpis dělající z funkce Ψ jinou funkci, nazývaný Hamiltonův operátor neboli hamiltonián). Hamiltonián H je určen především tím, z čeho se systém sestává. Neobsahuje však nic, co by odpovídalo okolí daného systému, resp. pokud obsahuje informaci o okolí, jde o vliv okolí na daný systém a ne naopak. Systém však není obecně izolován od svého okolí a má na něj často i silný vliv (Dášenka si hraje s maminkou, a tím se učí, zatímco maminka pelichá a unaví se; molekuly v mém žaludku mi mohou způsobit trávicí potíže, kterými tyto molekuly mohou být silně ovlivněny), který (jak uvedené příklady ukazují) se zpětně na systému projeví. Proto rovnici (1) mohu napsat jen pro celou soustavu systém + okolí – to nyní budeme nazývat lázní, resp. rezervoárem.

Lázeň může být obrovská – jsme nuceni ji vybrat tak velkou, aby už její interakce se „zbytkem vesmíru" byla (pro jevy v daném předem vybraném časovém úseku neboli měřítku) zanedbatelná – jinak (1) psát nelze. To ovšem znamená, že jsme nuceni pracovat s nesmírným množstvím informace, která pro nás není podstatná (Dášenčin ocásek sice silně reaguje na příchod pana pošťáka, ale tento pán nás v dané situaci sám vůbec nezajímá; navíc už je zcela nepodstatné pro tento problém, co se právě děje v sousední ulici). To vede ke krizi z nadbytku informace, o ní však bude řeč níže. Zde se zabývejme zatím jiným problémem.

Obecně nelze říci, že soustava systém + rezervoár má nějakou vlnovou funkci Ψ_j – můžeme říci, že ji má jen s určitou pravděpodobností p_j, která může záviset např. na teplotě. S takovými pravděpodobnostmi p_j nemůžeme vlnovou funkci vystředovat, protože vlnová funkce $\Psi_j(z)$ i $-\Psi_j(z)$ je zhruba řečeno stejně pravděpodobná (popisuje týž stav) a dostali bychom nulu. Je totiž třeba středovat fyzikální veličiny. Měřitelné jsou střední hodnoty a ty jsou kvadratické v Ψ_j, tj. zavádíme matici hustoty

$$\varrho(z, z', t) = \sum_j p_j\, \Psi_j(z, t)\, \Psi_j^*(z', t)\,. \tag{2}$$

To je základní pojem, s nímž budeme nadále pracovat. Jaký je význam ϱ? Vezměme diagonální hodnoty

$$\varrho(z, z, t) = \sum_j p_j |\Psi_j(z, t)|^2\,.$$

Protože $|\Psi_j(z, t)|^2$ je podle elementární kvantové mechaniky hustota pravděpodobnosti nalézt souřadnice (obecně soustavy systém + rezervoár) z, jestliže je vlnová funkce rovna $\Psi_j(z, t)$, je $\varrho(z, z, t)$ tato hustota pravděpodobnosti ale už vystředovaná přes různé možné vlnové funkce. To je tedy jednoduché zobecnění elementární kvantové mechaniky. Otázkou je, jaký je význam $\varrho(z, z', t)$ pro $z \neq z'$: tyto veličiny přímou interpretaci nemají, ale jsou potřebné. Matice hustoty je totiž operátor. Je-li $\varphi(z, t)$ nějaká vlnová funkce, pak mohu chápat $\varrho\varphi$ jako novou funkci s hodnotami

$$(\varrho\varphi)(z, t) = \int dz'\, \varrho(z, z', t)\, \varphi(z', t)\,.$$

Tady už prvky $\varrho(z, z', t)$, $z \neq z'$ vystupují. V libovolné bázi dané ortonormálním úplným systémem funkcí $\chi_n(z)$, $n = 1, 2 \ldots$ mohu definovat maticové prvky

$$\varrho_{nn'}(t) = \int dz\, dz'\, \chi_n^*(z)\, \varrho(z, z', t)\, \chi_{n'}(z')\,.$$

Pak platí pro diagonální prvky ϱ_{nn} (do nichž přispívají i hodnoty $\varrho(z, z', t)$, $z \neq z'$)

$$\varrho_{nn}(t) \geqq 0\,,$$
$$\sum_n \varrho_{nn}(t) = 1\,,$$

tj. $\varrho_{nn}(t)$ se chová jako pravděpodobnost toho, že soustavu systém + rezervoár objevím ve stavu n.

Přejděme teď konečně k problému, jak se soustava systém + rezervoár vyvíjí s časem. Zderivujme proto $\varrho(z, z', t)$ v (2) podle času a pro derivaci Ψ_j, resp. Ψ_j^*, užijeme (1), resp. téhož vztahu komplexně sdruženého. Vyjde

$$\text{(3)} \qquad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varrho(z, z', t) = H_z \varrho(z, z', t) - H_{z'} \varrho(z, z', t) = [H, \varrho]\,(z, z', t)\,.$$

Tato rovnice se nazývá Liouvilleovou rovnicí a ta nám určí, jak se $\varrho(z, z', t)$ mění s časem.

2. Informační katastrofa a jak jí čelit; vznik nevratnosti

Abychom zdůraznili závažnost diagonálních i nediagonálních prvků matice hustoty ϱ soustavy systém + lázeň ($\varrho_{nn'}(t)$ pro $n = n'$ i $n \neq n'$ v diskrétní bázi, resp. $\varrho(z, z', t)$ pro $z = z'$ i $z \neq z'$ např. pro souřadnice), uveďme ještě dva závažné fakty. Především, např. v diskrétní bázi zní Liouvilleova rovnice (3) jako

$$\text{(4)} \qquad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varrho_{nn'}(t) = \sum_{n''} (H_{nn''} \varrho_{n''n'}(t) - \varrho_{nn''}(t)\, H_{n''n'})\,.$$

Z toho je vidět, že časová závislost diagonálních maticových prvků $\varrho_{nn}(t)$ (majících interpretaci pravděpodobnosti) i nediagonálních prvků $\varrho_{nn'}(t)$, $n \neq n'$ je určována na pravé straně (4) jak diagonálními, tak i nediagonálními prvky $\varrho_{n''n'}$, resp. $\varrho_{nn''}$. Kromě toho jestliže A je libovolný operátor fyzikální veličiny, je měřitelná střední hodnota

$$\begin{aligned}
\langle A \rangle\,(t) &= \sum_j p_j \int \Psi_j^*(z, t)\, A_z \Psi_j(z, t)\, \mathrm{d}z = \\
&= \sum_j p_j \int \mathrm{d}z \langle z | A |\, \Psi_j(t) \rangle \langle \Psi_j(t) \,|\, z \rangle = \\
\text{(5)} \qquad &= \sum_j p_j \sum_{nn'} \int \mathrm{d}z \langle z \,|\, \chi_n \rangle \langle \chi_n | A |\, \chi_{n'} \rangle \langle \chi_{n'} \,|\, \Psi_j(t) \rangle \langle \Psi_j(t) \,|\, z \rangle = \\
&= \sum_j p_j \sum_{nn'} \langle \chi_n | A |\, \chi_{n'} \rangle \langle \chi_{n'} \,|\, \Psi_j \rangle \langle \Psi_j \,|\, \chi_n \rangle = \\
&= \sum_{nn'} A_{nn'} \varrho_{n'n}(t) \equiv Tr(\varrho(t)\, A) = Tr(A \varrho(t))\,.
\end{aligned}$$

Znamená to, že do měřitelných veličin přispívají diagonální i nediagonální prvky $\varrho_{nn'}(t)$, třebaže nediagonální prvky nemají interpretaci pravděpodobnosti. Tedy souhrnně: jak diagonální, tak nediagonální prvky ϱ jsou podstatné.

Na druhé straně existuje řada problémů, v nichž mají diagonální maticové prvky ϱ v nějaké předem vybrané bázi hlavní důležitost. (Zde nebudeme mluvit o akademickém případu, který má význam jen v několika studiových případech, kdy užitím hermicity $\varrho(t)$ lze nalézt obecně na čase závislou bázi $x_n(t)$ tak, že nediagonální prvky $\varrho_{nn'}$ jsou identicky nula — teprve pak jsou prvky v tomto čase ϱ_{nn} přesně pravděpodobnosti.)

Například jestliže jsou $\chi_n(z)$ např. pro jednu částici nějakým způsobem lokalizovány v prostoru, pak prvky $\varrho_{nn}(t)$ (vzhledem k možné malosti nediag. prvků $A_{nn'}$, $n \neq n'$ vzhledem k A_{nn} v (5)) jsou přece jen mírou pravděpodobnosti nalezení částice v prostoru a jejich časová závislost popisuje přenos v prostoru. Jindy nás zajímají jen některé diagonální prvky $\varrho_{nn}(t)$ (nezajímá nás, přes které stavy se přenos děje). Konečně, v neposlední řadě, ve velké většině případů nás může zajímat přenos v systému, ale vůbec nás při tom nebude zajímat, co se děje s lázní. (Můžeme např. položit otázku na pravděpodobnost toho, že se Dášenka rozeběhne kvůli panu pošťákovi ke vrátkům zahrady, ale vůbec se nebudeme zajímat o to, zda se pan pošťák Dášenčina štěkotu lekne a poodstoupí nebo ne.) V žádném případě to neznamená (jak uvedený příklad ukazuje) ignorování vlivu lázně na systém; ptáme se však pouze na chování systému, ať se už děje s lázní cokoli, resp. ať je její vliv na systém jakýkoli (třeba i sebesilnější). Jinými slovy, úplná znalost všech maticových prvků $\varrho_{nn'}(t)$ je nadbytečným přepychem, který navíc způsobuje technickou neřešitelnost (3—4) ve fyzikálně zajímavých případech. Pro ilustraci předpokládejme jen jeden volný elektron v krystalu z dvouatomových molekul o objemu 1 cm^3, který má (ve vybrané oblasti energií o šířce např. 1 eV) jen jeden stav na molekulu, tj. řádově 10^{23} stavů. Lázeň si můžeme vybrat jako soubor mřížkových harmonických oscilátorů pro vnitromolekulární kmity a omezme se na třeba 10 nejnižších stavů každého oscilátoru (s energií kvanta např. $\sim 0{,}1$ eV). Máme tedy celkem $10^{23} \times 10^{10^{23}} = 10^{10^{23}+23}$ stavů soustavy systém (elektron) + lázeň (oscilátory), tj. každý z indexů n, n', n'' v (4) probíhá $10^{10^{23}+23}$ hodnot. Takovýto problém je z technických důvodů (které se ovšem stávají principiálními) neřešitelný. Přitom nás může zajímat třeba jen pravděpodobnost nalezení elektronu v jednom počátečním stavu ($\sim \varrho_{11}(t)$) a jednom konečném stavu ($\varrho_{22}(t)$), jestliže místo 2 je např. rekombinační centrum), navíc ještě bez ohledu na to, co se děje s lázní. Abychom pochopili úplný smysl poslední poznámky, je třeba si oddělit od sebe indexy stavů lázně a systému. Místo indexů $m, n \ldots$ budeme odtud počínajíce psát $m\mu$, $n\nu \ldots$, kde $m, n \ldots$ odpovídají jistému stavu systému a $\mu, \nu \ldots$ stavu lázně. Otázka po nalezení elektronu ve stavu např. 2 bez ohledu na stav lázně je tedy otázkou na (kvazi) pravděpodobnost

$$P_2(t) = \sum_\mu P_{2\mu}(t) = \sum_\mu \varrho_{2\mu,2\mu}(t) \, .$$

(Zde $P_{2\mu}(t) = \varrho_{2\mu,2\mu}(t)$ má význam pravděpodobnosti nalezení elektronu ve stavu 2 a současně lázně ve stavu μ.) Tedy shrňme: to, co nás prakticky zajímá, jsou jen některé lineární kombinace některých maticových prvků $\varrho(t)$ (zajímavá část informace), pro jejichž nalezení (pokud vycházíme z (3—4)) musíme nalézt všechny prvky $\varrho_{m\mu,n\nu}(t)$, což je prakticky nemožné. V tom tkví podstata informační krize (jsme nuceni hledat nadbytečnou a pro nás zcela zbytečnou informaci), která je společná všem teoriím vycházejícím z mikroskopických rovnic typu (1) (kvantová chemie) nebo (3—4) (nerovnovážná kvantová statistika). Nabízí se jen jediné řešení. Neexistuje možnost zformulovat místo (3—4) takový systém rovnic, který je uzavřeným systémem rovnic pro pouze zajímavou část informace? Odpověď je přirozeně pozitivní a některé způsoby, kterými se tento problém technicky řeší, budou rozebrány v dalším odstavci. Dříve se ještě pozastavme u problému vzniku nevratnosti.

Všechny mikroskopické rovnice fyziky (Schrödingerova rovnice, Newtonovy rovnice ...) jsou vratné v tom smyslu, že je-li možný proces s časovou závislostí fyzikálně měřitelné veličiny typu $F(t)$, je možný (po změně orientace případného magnetického pole) i proces opačný s časovou závislostí $F(-t)$. Každodenní zkušenost v oblasti mikrosvěta nás přesvědčuje o tom, že tomu tak opravdu je. Na druhé straně tatáž zkušenost v oblasti makrosvěta nás přesvědčuje o tom, že tato symetrie vůči směru probíhání času v makrosvětě neplatí. Protože zákony mikrosvěta dávají vznik zákonům makrosvěta, může spočívat původ této nesymetrie pouze ve vysoké nepravděpodobnosti takových počátečních podmínek, které by dávaly opačný průběh časových závislostí fyzikálních veličin, než na jaký jsme z makrosvěta zvyklí. V dalším se budeme snažit redukovat počet rovnic (např. (4)) popisujících časový vývoj systému na počet, který je snesitelně malý a zůstane pokud možno konečný i pro extrémní případ, kdy lázeň systému se stane nekonečně velikou. V tomto limitním případě se kvantitativní změny v jádrech takovýchto níže uvedených integrodiferenciálních rovnic při zvětšování lázně změní na kvalitativní — objeví se konečná paměť systému (nevedoucí k řešením s opačným během času). Tento fakt je ekvivalentní tomu, že výše zmíněné nepravděpodobné počáteční podmínky vedoucí ke zpětnému chodu závislosti fyzikálních veličin na čase získají pravděpodobnost rovnou přesně nule. Objeví se tedy nevratnost a popis fyzikálních procesů makrosvěta nevratnými rovnicemi se stane oprávněný.

3. Redukce informace aneb jak být skromnější v otázkách

Řešení kvantově mechanických (resp. kvantově statistických) problémů na základě Schrödingerovy rovnice (1) (resp. Liouvilleovy rovnice (3–4)) má jednu principiální výhodu — jakmile je řešení známo, jsme schopni v principu zodpovědět libovolnou otázku položenou v rámci odpovídající teorie. To ovšem vede k informačním problémům (pro každou prakticky položenou otázku je převládající část získané informace zcela zbytečná), a proto musíme být skromnější v položených otázkách. Konkrétně — hledaná informace by neměla příliš přesahovat tu, která nás opravdu zajímá.

Existuje několik způsobů práce s omezenou (redukovanou) informací. Některé z nich (třeba Moriho formalismus) např. přímo vycházejí z hledané měřitelné fyzikální veličiny. My zde budeme pracovat s informací, která je obsažena v takových lineárních kombinacích maticových prvků matice hustoty $\varrho(t)$, které lze získat pomocí projekce nezávislé na čase. To jsou především (vzhledem k interpretaci diagonálních maticových prvků $\varrho_{m\mu,m\mu}(t) = P_{m\mu}(t)$ jako pravděpodobností) jisté lineární kombinace některých diagonálních maticových prvků. Abychom usnadnili zápis jednotlivých projektorů, řekněme si, že projektory jsou vždy operátory na třídě operátorů, tj. tzv. superoperátory. Jsou-li tedy lineární, je vždy pro každý takový projektor D výraz DA (kde A je operátor) opět operátorem, tj. jeho maticové prvky se musí (vzhledem k linearitě D) vyjadřovat pomocí lineárních kombinací maticových prvků A. Jinými slovy pro libovolný operátor A

$$(DA)_{ab} = \sum_{cd} D_{abcd} A_{cd}\,, \quad a \equiv m\mu,\ b \equiv n\nu \text{ atd.} \tag{6}$$

To je definice maticových prvků libovolného lineárního superoperátoru D (v našem případě projekčního superoperátoru); tyto prvky D_{abcd} spojující maticové prvky $(DA)_{ab}$ a A_{cd} musí nutně mít čtyři indexy, z nichž každý může vyjadřovat ještě soubor dalších indexů ($a \equiv m\mu$ atd).

A) Nakajimův a Zwanzigův projektor [1—2]

Položme

$$D_{abcd} = \delta_{ab}\delta_{ac}\delta_{bd}\,, \tag{7}$$

tj.

$$(D\varrho(t))_{ab} = \delta_{ab}\varrho_{aa}(t) \equiv \delta_{ab}P_a(t)\,, \quad a \equiv m\mu \text{ atp.} \tag{8}$$

Znamená to, že se, zhruba řečeno, budeme zajímat (pokud je Dášenka na zahradě systémem a pan pošťák lázní) o pravděpodobnost toho, že Dášenka bude na různých místech zahrady a že pan pošťák půjde zrovna kolem určité části plotu nebo náhodou bude tou dobou na poště.

B) Peierův projektor [3]

Položme

$$D_{abcd} \equiv D_{m\mu,n\nu,p\pi,s\sigma} = \delta_{mn}\varrho^R_{\mu\nu}\delta_{mp}\delta_{ns}\delta_{\pi\sigma}\,, \tag{9a}$$

$$\sum_\nu \varrho^R_{\nu\nu} = 1\,, \tag{9b}$$

tj.

$$(D\varrho)_{m\mu,n\nu} = \delta_{mn}\varrho^R_{\mu\nu}\sum_\pi \varrho_{m\pi,m\pi}(t) = \delta_{mn}\varrho^R_{\mu\nu}\sum_\pi P_{m\pi}(t) = \delta_{mn}\varrho^R_{\mu\nu}P_m(t)\,. \tag{10}$$

Zde $\varrho^R_{\mu\nu}$ je libovolná (až na vztah (9b)) matice s indexy, které odpovídají stavům lázně. $P_m(t)$ je zde pravděpodobnost nalezení systému ve stavu m bez ohledu na stav lázně. Tedy v ilustraci s naší Dášenkou se ptám na pravděpodobnost, že se Dášenka vyskytuje na libovolném místě zahrady, a to bez ohledu na to, kde je pan pošťák.

C) Redukovaný Peierův projektor [4]

Položme

$$D_{m\mu,n\nu,p\pi,s\sigma} = \delta_{mn}\varrho^R_{\mu\nu}\delta_{mp}\delta_{ns}\delta_{\pi\sigma}\sum_{q\in S}\delta_{mq}\,, \tag{11}$$

kde opět platí (9b) a S je libovolná (třeba i jednoprvková) podmnožina indexů stavů systému. Pak

$$(D\varrho)_{m\mu,n\nu} = \delta_{mn}\varrho^R_{\mu\nu}\sum_{q\in S}\delta_{mq}P_m(t)\,. \tag{12}$$

Vzhledem k vlastnostem Kroneckerova symbolu δ_{mq} jsou zde zajímavou informací pouze pravděpodobnosti $P_m(t)$ pro m z množiny S. Mne např. zajímá pouze to, jaká je pravděpodobnost (bez ohledu na to, zda je pan pošťák u plotu či na poště), že si Dášenka hraje u vchodu se smetákem; není-li u vchodu, neptáme se, kde je.

Doposud uvedené příklady měly tu vlastnost, že $D^2 = D$ (vlastnost projekce) a budou jí mít i příklady uvedené níže. Ty už ovšem budou složitější.

Zavedeme si matici hustoty systému vztahem

$$\varrho^S_{mn}(t) = \sum_\mu \varrho_{m\mu,n\mu}(t) = (Tr_{\text{lázeň}}\varrho(t))_{mn} . \tag{13}$$

Zřejmě jsou diagonální maticové prvky $\varrho^S_{mm}(t)$ rovny výše zmíněné pravděpodobnosti $P_m(t)$ toho, že naleznu systém ve stavu m bez ohledu na stav lázně. Nediagonální prvky mají však též svůj smysl. Krom toho, že jsou potřebné k výpočtu středních hodnot operátorů fyzikálních veličin systému majících i nediagonální prvky, samy o sobě ještě určují v řadě případů optickou absorpci. Proto zařídíme projekci na „zajímavou informaci" tak, aby podržela veškerou informaci obsaženou v $\varrho^S_{mn}(t)$:

D) Argyresův a Kelleyův projektor [5]

Položme

$$D_{m\mu,n\nu,p\kappa,s\sigma} = \varrho^R_{\mu\nu}\delta_{mp}\delta_{ns}\delta_{\kappa\sigma} \tag{14}$$

(s $\varrho^R_{\mu\nu}$ vyhovujícím (9b)). Pak

$$(D\varrho)_{m\mu,n\nu}(t) = \varrho^R_{\mu\nu}\varrho^S_{mn}(t) . \tag{15}$$

V „Dášenkovské interpretaci" udává např. $\varrho^S_{11}(t)$ pravděpodobnost jejího nalezení v místě 1 bez ohledu na pana pošťáka a ϱ^S_{12} je mírou korelace (vzájemné souvislosti) mezi amplitudou pravděpodobnosti jejího nalezení v místě 1 a 2.

Další příklady projekčních superoperátorů D uvádět nebudeme; lze např. vymyslit projektor na pouze (všechny nebo dokonce jen některé nediagonální) prvky ϱ nebo ϱ^S, ale pro naše účely zde už to není příliš potřebné. Nebudeme se ani zabývat technikou pro projektory závisející na čase.

4. Zobecněné řídicí rovnice a co z nich plyne

Otázkou je nyní, jak získat uzavřený systém rovnic jen pro tu část informace, kterou jsme si vybrali jako zajímavou. Cesty k tomu existují v současné době v podstatě tři, z nichž druhá a třetí (třebaže formálně odlišné) jsou fakticky ekvivalentní.

Pro pochopení níže uvedeného textu si zavedeme zkrácené označení pro tzv. Liouvilleův superoperátor L definovaný jako komutace Hamiltoniánu s „tím, na co L působí, tj. co za L následuje" a vynásobení číselnou konstantou $1/\hbar$. Tedy

$$LA \equiv \frac{1}{\hbar}[H, A] . \tag{16}$$

Evidentně L je lineární superoperátor, pro nějž lze zavést matici o čtyřech indexech podobně jako v (6); u všech lineárních superoperátorů odpovídá součtu (součinu) superoperátorů součet (součin) matic, tj. jsou zachována obvyklá algebraická pravidla kvantové mechaniky, přičemž první dvojici indexů chápeme (např. v součinu matic) jako první index a druhou dvojici jako druhý index. Pomocí maticových prvků H lze vyjádřit maticové prvky L v (16) jako

$$L_{abcd} = \frac{1}{\hbar}\left(H_{ac}\delta_{bd} - H_{db}\delta_{ac}\right), \quad a \equiv m\mu \text{ atd.}$$

Liouvilleova rovnice (3) (resp. v maticové formě (4)) pak zní

$$\mathrm{i}\frac{\partial}{\partial t}\varrho(t) = L\varrho(t). \tag{17}$$

Z platnosti (17) plyne [1–2], že pro „zajímavou část" ϱ, tj. $D\varrho$ (pro libovolné D) platí

$$\frac{\partial}{\partial t}D\varrho(t) = -\mathrm{i}DL\,D\varrho(t) - \int_{t_0}^{t} DL\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(1-D)L(t-\tau)}(1 - D)\,LD\varrho(\tau)\,\mathrm{d}\tau - \tag{18}$$
$$- \mathrm{i}DL\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(1-D)L(t-t_0)}(1 - D)\,\varrho(t_0).$$

(Volbou $D \equiv 1$ dostaneme zpětně z (18) rovnici (17).) Všimněme si, že (18) je uzavřená rovnice (ovšem v operátorovém tvaru) pro „zajímavou" část ϱ, tj. $D\varrho$; „nezajímavá část" $(1 - D)\,\varrho$ vstupuje do (18) jen v jednom čase, tj. hraje roli členu závisejícího na „nezajímavé" části počáteční podmínky. Volba projektoru (7–8) v (18) dává

$$\frac{\partial}{\partial t}P_{m\mu}(t) = \sum_{n\nu}\int_{t_0}^{t} w_{m\mu,n\nu}(t - \tau)\,P_{n\nu}(\tau)\,\mathrm{d}\tau + I_{m\mu}(t, t_0), \tag{19a}$$

$$w_{m\mu,n\nu}(t) = -\left[L\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(1-D)Lt}(1 - D)\,L\right]_{m\mu,m\mu,n\nu,n\nu}, \tag{19b}$$

$$I_{m\mu}(t, t_0) = -\mathrm{i}\left[L\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(1-D)L(t-t_0)}(1 - D)\,\varrho(t_0)\right]_{m\mu,m\mu}. \tag{19c}$$

To je uzavřený systém rovnic pro neznámé pravděpodobnosti $P_{m\mu}(t)$, kterých je podstatně méně než neznámých ve výchozí Lieouvilleově rovnici (3–4). Podobně ještě pro menší počet neznámých $P_m(t) = \sum_{\mu} P_{m\mu}(t)$ se volbou (9–10) z (18) dostane

$$\frac{\partial}{\partial t}P_m(t) = \sum_{n}\int_{t_0}^{t} w_{mn}(t - \tau)\,P_n(\tau)\,\mathrm{d}\tau + I_m(t, t_0) = \tag{20a}$$
$$= \sum_{n(\neq m)}\int_{t_0}^{t}\left[w_{mn}(t - \tau)\,P_n(\tau) - w_{nm}(t - \tau)\,P_m(\tau)\right]\mathrm{d}\tau + I_m(t, t_0),$$

$$w_{mn}(t) = -\sum_{\mu\nu\pi}\left[L\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(1-D)Lt}(1 - D)\,L\right]_{m\mu,m\mu,n\nu,n\pi}\varrho^{R}_{\nu\pi}, \tag{20b}$$

$$I_m(t, t_0) = -\mathrm{i}\sum_{\mu}\left[L\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(1-D)L(t-t_0)}(1 - D)\,\varrho(t_0)\right]_{m\mu,m\mu}. \tag{20c}$$

Rovnice (19a) a (20a) jsou dva příklady zobecněných řídicích rovnic (anglicky Generalized Master Equations). Funkce (19b) a (20b) se v obou případech nazývají funkce paměti (paměťové funkce) a mají význam váhy, s níž stav systému a lázně, resp. jen systému v čase $\tau < t$ ovlivňuje rychlost změny stavu $\partial P_{m\mu}/\partial t$, resp. $(\partial/\partial t)\,P_m$) v čase t. (V úpravě v (20a) jsme užili toho, že obecně $\sum_m w_{mn}(\tau) = 0$). Jiný typ zobecněných řídicích rovnic dostaneme z (18) volbou (14–15):

$$\text{(21a)} \qquad \frac{\partial}{\partial t}\,\varrho^S_{mn}(t) = -\mathrm{i}\sum_{pq}\{\sum_{\mu\nu\kappa} L_{m\mu,n\mu,p\nu,q\kappa}\varrho^R_{\nu\kappa}\}\,\varrho^S_{pq}(t) + $$
$$+ \sum_{pq}\int_{t_0}^{t} w_{mnpq}(t-\tau)\,\varrho^S_{pq}(\tau)\,\mathrm{d}\tau + I_{mn}(t, t_0)\,,$$

$$\text{(21b)} \qquad w_{mnpq}(t) = -\sum_{\mu\nu\kappa}\left[L\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(1-D)Lt}(1-D)\,L\right]_{m\mu,n\mu,p\nu,q\kappa}\varrho^R_{\nu\kappa}\,,$$

$$\text{(21c)} \qquad I_{mn}(t, t_0) = -\mathrm{i}\sum_{\mu}\left[L\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(1-D)L(t-t_0)}(1-D)\,\varrho(t_0)\right]_{m\mu,n\mu}\,.$$

Ve všech případech paměťové funkce $w_{m\mu,n\nu}(t)$, $w_{mn}(t)$ a $w_{mnpq}(t)$ zůstávají obecně oscilujícími funkcemi času, které neklesají k nule, pokud jsou systém i lázeň konečné. Pro nekonečný systém odepnutý od lázně se již pozoruje pokles paměťových funkcí s rostoucím časem; ten je však natolik pomalý, že nedává ještě vznik nevratnosti. Ta se projeví teprve v limitě nekonečného rezervoáru: pak $w_{mn}(t)$ a $w_{mnpq}(t)$ jako funkce času klesají k nule, přičemž typický pokles může být i exponenciální. Systém má tedy paměť, ale pouze konečnou a chování řešení silně závisí na rychlosti ztráty paměti. V typických případech, jsou-li lázní např. fonony v pevné látce, může být rychlost ztráty paměti měřená např. spádem paměťových funkcí $w_{mnpq}(\mathrm{t})$) dána charakteristickou dobou $\tau_p \sim 10^{-11}$ s. Teprve v této limitě se stává řešení nevratné v čase, protože počáteční podmínky dávající opačný průběh dynamických procesů se stávají absolutně nepravděpodobné. Zde tedy vzniká nevratnost.

Zabývejme se např. nejčastějším případem zobecněné řídicí rovnice (20a). Lze ukázat, že $I_m(t, t_0) = 0$, pokud $\varrho^R_{\mu\nu}$ byla v (10) počáteční matice hustoty lázně, matice hustoty ϱ byla na počátku separabilní (tj. systém a lázeň byly v čase t_0 statisticky nezávislé) a ϱ^S neměla nediagonální maticové prvky. Pak záměnou proměnných lze (20a) přepsat jako

$$\text{(22a)} \qquad \frac{\partial}{\partial t}\,P_m(t) = \sum_{n(\neq m)}\int_0^{t-t_0}\left[w_{mn}(\tau)\,P_n(t-\tau) - w_{nm}(\tau)\,P_m(t-\tau)\right]\mathrm{d}\tau\,.$$

Je-li pak dynamika systému (rychlost změn pravděpodobností $P_n(t)$) malá ve srovnání s rychlostí zapomínání paměti a je-li $t - t_0 \gg \tau_p =$ čas, za nímž už jsou paměťové funkce w_{mn} zanedbatelné (dosah paměti na časové ose), lze (22a) psát dobře jako

$$\text{(22b)} \qquad \frac{\partial}{\partial t}\,P_m(t) \approx \sum_{n(\neq m)}\left[W_{mn}P_n(t) - W_{nm}P_m(t)\right],$$

$$W_{mn} = \int_0^{+\infty} w_{mn}(\tau)\,\mathrm{d}\tau$$

(není-li splněn třeba jen jeden z těchto předpokladů, (22b) neplatí). Rovnice (22b) je ale standardní Pauliho rovnice [6] často používaná k popisu kinetických dějů pomalých ve srovnání s rychlostí ztráty paměti. Zapišme si pro ilustraci řešení (22b) pro dvouhladinový systém:

(23) $$P_1(t) = \frac{W_{12}}{W_{12} + W_{21}} + \left[P_1(0) - \frac{W_{12}}{W_{12} + W_{21}}\right] e^{-(W_{12}+W_{21})t},$$

$$P_2(t) = \frac{W_{21}}{W_{12} + W_{21}} + \left[P_2(0) - \frac{W_{21}}{W_{12} + W_{21}}\right] e^{-(W_{12}+W_{21})t}.$$

Je vidět, že dynamika popisovaná (22b) (tj. chování pauliovské Dášenky na zahradě) je velmi primitivní. Po uplynutí času $\gtrsim (W_{12} + W_{21})^{-1}$ by se Dášenka vyskytovala např. s touž pravděpodobností v obou koutech zahrady, a to bez ohledu na pana pošťáka, denní dobu atp. (pokud $W_{12} = W_{21}$, tj. oba kouty jsou pro ni stejně „atraktivní“). Chování $P_1(t)$ a $P_2(t)$ je vždy monotónní a exponenciální. Na rozdíl od toho řešení (22a) připouští (podle charakteru paměti) i oscilační chování (kdy Dášenka by měla obvyklou psí tendenci pobíhat od jednoho koutu zahrady k druhému). To není samoúčelné, oscilační (obvykle tlumená) řešení (22a) odpovídají tzv. kvantovým rázům (kdy systém kvaziperiodicky prochází dvěma (nebo více) stavy), které již byly mnohokráte pozorovány. Nedosti na tom: Dášenčin vnější svět (rezervoár neboli lázeň) mimo zahradu není stacionární. Pan pošťák přichází obvykle k deváté hodině ranní a prochází svou obvyklou trasu podle plotu. Podle toho se (pod vlivem tohoto vnějšího světa) chová i Dášenka. To, že Dášenka (elektron atp.) poběží tou dobou s panem pošťákem podle plotu (vybraného řetízku atomů atp.) bez ohledu na to, že o hodinu dříve se vyskytovala ve všech koutech zahrady se stejnou pravděpodobností, je způsobeno právě členem $I_m(t, t_0)$ v (20a), který závisí na „nezajímavé“ části (tj. netýká se polohy Dášenky v zahradě v interakci s okolím v předepsaném abstraktním stavu ϱ^R) počáteční podmínky $\varrho(t_0)$. To jsou základní rysy obecného fyzikálního chování systémů interagujících s obecně nerovnovážným okolím; rovnice (20a) jsou schopny je popsat, zatímco (22b) nikoli. Obdobná diskuse platí i o jiných druzích zobecněných řídicích rovnic, např. (19a) a (21a).

5. Mají fyzikální systémy opravdu paměť?

Přicházíme k nejzávažnější otázce této práce: Mají reálné systémy opravdu paměť? A jestli ano, jakou? Tato otázka není jednoduchá a odpověď na ni nemůže také být jednoduchá. Řekněme si proto hned na začátek, že kromě výše uvedených argumentů existuje i řada jiných pragmatičtějších důvodů proč existenci paměti předpokládat. Existencí paměti, tj. časově nelokálního vztahu mezi příčinou (v našem případě stav $P_m(t)$) a důsledkem (rychlost změny stavu $(\partial/\partial t)\, P_m(t)$), se vysvětluje např. magnetická hystereze, chování plastických hmot atp. Uveďme tedy pro objektivitu několik argumentů proti existenci jakékoliv univerzální paměti:

1. Samotná Liouvilleova rovnice (17) je (podobně jako Schrödingerova rovnice (1)) lokální v čase, tj. neobsahuje paměť.
2. Druh, tvar a časový průběh paměti závisí nejenom na tom, jakou informaci sám pozorovatel považuje v daném okamžiku za důležitou (tj. na výběru projektoru D), ale i na výběru „nefyzikálních“ parametrů $\varrho^R_{\mu\nu}$ v (9–10), (11–12) a (14–15). Změna

$\varrho^R_{\mu\nu}$ (pokud zůstane v platnosti (9b)) může značně ovlivnit tvar paměťových funkcí a současně velikost i časový průběh členů $I_{m\mu}(t, t_0)$, $I_m(t, t_0)$, resp. $I_{mn}(t, t_0)$ v (19a–c), (20a–c), resp. (21a–c); nepozmění však vůbec řešení $P_{m\mu}(t)$, $P_m(t)$, resp. $\varrho^S_{mn}(t)$.

3. Existují i metody založené na projekci $D(t)$ závislé na čase, které vedou na vázaný systém rovnic pro maticové prvky (všechny nebo jen některé) matic hustoty $\varrho^S_{mn}(t)$ systému a $\varrho^L_{\mu\nu}(t) = \sum_m \varrho_{m\mu,m\nu}(t)$ lázně [7–8]. Tyto metody lze formulovat tak, aby výsledný systém rovnic byl v čase lokální (tj. formálně bez paměti) nebo nelokální (tj. s pamětí). V druhém případě vychází paměť opět jiného druhu než výše.
4. Pro projekci D nezávislou na čase (viz např. (7–8), (9–10), (11–12), resp. (14–15)) existuje možnost formulovat přesné řídicí (kinetické) rovnice ve tvaru diferenciálních rovnic, které jsou lokální v čase, tj. neobsahují formálně paměť. Poprvé se tato možnost objevila v souvislosti s identitou Fulinského a Kramarczyka [9]

$$(24)\qquad \frac{\partial}{\partial t} D\varrho(t) = -\mathrm{i}DL\mathrm{e}^{-\mathrm{i}L(t-t_0)}[1 + N(t)]^{-1}\{D\varrho(t) + (1 - D)\,\varrho(t_0)\}\,,$$
$$N(t) = D[\mathrm{e}^{-\mathrm{i}L(t-t_0)} - 1]\,.$$

V roce 1981 dokázal H. Gzyl [10], že (24) je matematicky zcela ekvivalentní identitě Shibaty, Hashitsumeho, Takahashi a Shingu [11–12]

$$(25)\qquad \frac{\partial}{\partial t} D\varrho(t) = -\mathrm{i}DL[D + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(1-D)L(t-t_0)}(1 - D)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}L(t-t_0)}]^{-1}\,.$$
$$.\,[D\varrho(t) + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(1-D)L(t-t_0)}(1 - D)\,\varrho(t_0)]\,.$$

Obě tyto identity jsou přímým důsledkem (17) a redukují se na (17) pro $D = 1$.

Předpokládejme např., že D je dáno (9–10). Pak (24) nebo (25) dávají

$$(26a)\qquad \frac{\partial}{\partial t} P_m(t) = \sum_{n(\neq m)} [W_{mn}(t, t_0)\,P_n(t) - W_{nm}(t, t_0)\,P_m(t)] + J_m(t, t_0)\,,$$

$$(26b)\qquad W_{mn}(t, t_0) = -\mathrm{i}\sum_{\mu\nu\kappa} [L\{D + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(1-D)L(t-t_0)}(1 - D)\,.\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}L(t-t_0)}\}^{-1}]_{m\mu,m\mu,n\nu,n\kappa}\varrho^R_{\nu\kappa}\,,$$

$$(26c)\qquad J_m(t, t_0) = -\mathrm{i}\sum_{\mu}[L\{D + \mathrm{e}^{-\mathrm{i}(1-D)L(t-t_0)}(1 - D)\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}L(t-t_0)}\}^{-1}\,.$$
$$.\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(1-D)L(t-t_0)}(1 - D)\,\varrho(t_0)]_{m\mu,m\mu}\,.$$

Až na člen $J_m(t, t_0)$ (který se rovná 0 pro stejné počáteční podmínky, pro něž výše vymizel i člen $I_m(t, t_0)$ v (20a)) se (26a) podobá Pauliho rovnici (22b) s tou výhradou, že veličiny $W_{mn}(t, t_0)$ jsou funkce času. Jejich výpočet je v některých speciálních případech možný [13] a vychází, že

a) v případě silného působení lázně jsou $W_{mn}(t, t_0) \geqq 0$ a rychle dosahují nasycených hodnot; pak je lze (podobně jako W_{mn} v (22b)) interpretovat jako pravděpodobnosti přechodu $n \to m$ za jednotku času; popis dynamiky pomocí Pauliho rovnic se tedy v průběhu času stává možný;

b) v případě slabé vazby systému s lázní mohou nabývat $W_{mn}(t, t_0)$ v průběhu času kladných i záporných hodnot a mohou být pro některé časy i nekonečné; nelze je tedy interpretovat jako pravděpodobnosti přechodu. V obou případech vychází však $1 \geqq$ $\geqq P_m(t) \geqq 0$.

Uveďme jednoduchý příklad. Pro symetrický dimer s hamiltoniánem

$$H = \begin{pmatrix} 0 & J \\ J & 0 \end{pmatrix} \tag{27}$$

neinteragující s lázní je

$$w_{12}(\tau) = w_{21}(\tau) = \frac{2J^2}{\hbar^2}, \tag{28a}$$

$$W_{12}(t, t_0) = W_{21}(t, t_0) = \frac{J}{\hbar} \operatorname{tg}\left(\frac{2J}{\hbar}(t - t_0)\right). \tag{28b}$$

Pro počáteční podmínku $P_1(t_0) = 1 - P_2(t_0) = 1$ je $I_m(t, t_0) = J_m(t, t_0) = 0$ a řešení (20a) s (28a) i řešení (26a) s (28b) zní

$$P_1(t) = \frac{1}{2}\left[1 + \cos\left(\frac{2J}{\hbar}(t - t_0)\right)\right], \tag{29}$$

$$P_2(t) = \frac{1}{2}\left[1 - \cos\left(\frac{2J}{\hbar}(t - t_0)\right)\right],$$

což jsou netlumené oscilace. Vracíme se tedy k původní otázce: Mají skutečné fyzikální systémy paměť, nebo ne?

Odpověď na tuto nejednoduchou základní otázku se stává prostou. Jestli připíši fyzikálním systémům paměť (jako při hledání řešení (29) z (20a) a (28a)) nebo ne (jako při užití (26a) s (28b) vedoucích k témuž řešení (29)) záleží výhradně na námi vybraném způsobu popisu. Experiment (praxe) zde nedává návod, protože srovnávat s experimentem lze až výsledky. Pojem fyzikální paměti je tedy výhodný, ale v žádném případě ne nutný při popisu chování systému. Jinými slovy, nelze říci, že reálné systémy mají na nás nezávislou paměť — ony se tak pouze při jednom z možných způsobů popisu jejich dynamiky chovají. Přitom detaily této paměti závisejí na detailech zvoleného popisu (detailní tvar projektoru — viz výše). V každém případě je nám z důvodů čistě lidských (ale pouze z těchto důvodů) bližší předpokládat, že naše kvantová Dášenka paměť má, než předpokládat, že se pohybuje sice stejně, ale podle jakýchsi předem uzavřených zákonitostí (rovnic typu (26a)), kde veličinám typu $W_{mn}(t, t_0)$ je těžko v běžném elementárním fyzikálním jazyce rozumět.

6. K čemu je to vše dobré?

Mohlo by se zdát, že výše zmíněné teorie jsou ve světle toho, co bylo zatím řečeno, dosti samoúčelné. Je tedy třeba říci, v čem je nový přístup nejen podnětný, ale i nepostradatelný. Je to především v případě

a) časů krátkých ve srovnání s dobou vyhasínání paměti;

b) rychlých dějů, tj. rychlejších, než je rychlost vyhasínání paměti;

c) že experiment klade otázky spjaté se specifickou omezenou informací (např. typu neexponenciální příčné relaxace), jejíž získání z Liouvilleovy rovnice je (třebaže principiálně možné) prakticky neproveditelné z technických důvodů a na niž obvyklé teorie nedávají odpověď;

d) že lázeň je podle samotného zadání úlohy v nerovnovážném stavu, v němž setrvává dobu srovnatelnou nebo delší, než jsou typické doby, za něž by se sám systém (pokud by interagoval např. s rovnovážnou lázní) dostal do rovnovážného stavu;

e) že intenzita vnějších polí nebo síla vzájemného působení systému s lázní vylučuje standardní teorie např. Boltzmannova typu;

f) že experiment klade otázky spjaté s jiným než kinetickým (např. hydrodynamickým atd.) režimem, v němž nemusí platit obvyklé kinetické rovnice; to se týká speciálně oblasti velmi nízkých frekvencí (velmi dlouhých časů), kdy nemusí platit obvyklá kvazičásticová koncepce;

g) že např. paměťové jevy vyššího řádu v interakci systém-lázeň jsou schopny význačně ovlivnit fyzikální procesy v nejnižším řádu v této interakci;

h) že zkoumáme kinetiku objektů majících konečnou dobu života srovnatelnou s typickými dobami např. přenosu (případ excitonů).

K případům a) a b) není třeba detailnější diskuse; stačí srovnání časových závislostí (23) a (29) pro případ symetrického dimeru ((29) platí pro doby kratší, než je doba ztráty paměti, zatímco v elementárním podání si pauliovský výsledek (23) dělá nárok platit obecně). Tyto dva případy se týkají především většiny moderních piko- a subpikosekundových experimentů. Případ c) je celkem jasný; poznamenejme jen, že se týká kromě jiného velmi nízkých teplot. Případ d) je velmi důležitý; týká se např. experimentů spjatých s relaxací elektronů, resp. elektronových systémů v matricích, které jsou v silně nerovnovážném stavu buď díky interakcím s vnějšími budícími poli, nebo díky samotné interakci s nerovnovážným elektronovým systémem. Zde se nabízí elementární případ: Chceme zkoumat průběh relaxace (tj. usazení se) malého ptáčka, který právě usedl na větev. Samotný ptáček se usadí a složí křídla rychle, ale větev se spolu s ptáčkem kývá ještě dlouho potom. Rovněž případ e) je podstatný a týká se např. vodivosti nebo difúze v intermediální oblasti mezi pásovým (boltzmannovským) a přeskokovým (difúzním) režimem, přes niž můžeme spojitě přecházet při změně teploty v případě látek s úzkými pásy. Případ f) se zdá být akademický, ale dotýká se např. stejnosměrné vodivosti v nestandardních situacích. Připomeňme pouze, že prakticky všechny obvyklé teorie dávají exponenciální (případně oscilační s exponenciálním tlumením) průběh relaxace na asymptoticky dlouhých časech, o němž je již dlouho známo, že jde o nefyzikální idealizaci [14]. Konečně případ g) se týká kvantového tunelování skrz bariéry neprostupné podle Pauliho rovnice, resp. jevů kvantových rázů apod. [15]; význam těchto jevů zvláště v poslední době silně vzrůstá. Konečně případ h) nepotřebuje komentáře, obvyklé teorie se jím vůbec nezabývají.

Shrneme-li, je tedy vidět, že moderní myšlenky spjaté s efekty typu paměti jsou nejen plodné, ale i nepostradatelné v dalším rozvoji chápání podstaty kinetických jevů obecně. Uvedená oblast teorie je stále a ještě dlouhou dobu zůstane teprve v začátcích svého rozvoje. Vždyť uvědomme si, že Boltzmannově rovnici, stojící v samotných základech teorie kinetických dějů, je letos již 117 let a stále přitom je nejen prubířským kamenem a východzím bodem mnoha nových koncepcí, ale i zdrojem inspirace pro nové generace fyziků.

Literatura

[1] Nakajima, S.: Progr. Theor. Phys. *20* (1958), 948.
[2] Zwanzig, R.: Physica *30* (1964), 1109.
[3] Peier, W.: Physica *57* (1972), 565.
[4] Čápek, V.: Czech. J. Phys. *B 34* (1984), 130.
[5] Argyres, P. N., Kelley, P., L.: Phys. Rev. *134* (1964), A98.
[6] Pauli, W.: v *Probleme der Modernen Physik, Festschrift zum 60. Geburstag A. Sommerfelds.* Hirzel, Leipzig 1928, str. 30.
[7] Willis, C. R.: Phys. Rev. *A9* (1974), 1343.
[8] Shibata, F., Hashitsume, N.: Z. Physik *B34* (1979), 197.
[9] Fuliński, A., Kramarczyk, W. J.: Physica *39* (1968), 575.
[10] Gzyl H.: J. Stat. Phys. *26* (1981), 679.
[11] Hashitsume, N., Shibata, F., Shingu, M.: J. Stat. Phys. *17* (1977), 155.
[12] Shibata, F., Takahashi, Y., Hashitsume, N.: J. Stat. Phys. *17* (1977), 171.
[13] Petrák, F., Čápek, V.: Czech. J. Phys. *B 35* (1985), 865.
[14] Abrikosov, A. A., Gorkov, A. P., Dzalošinskij, I. E.: *Metody kvantovoj teorii polja v statističeskoj fizike.* GIFML, Moskva 1962.
[15] Čápek, V.: Czech. J. Phys. *B36* (1986), 1095.

Stav a trendy uhlíkovej chronometrie

Ján Chrapan, Vladimír Jakabčin, Liptovský Mikuláš, Anna Polašková, Bratislava

Štyri desaťročia existencie rádiouhlíkovej metódy datovania organických materiálov (prvýkrát publikoval základnú myšlienku tejto metódy Libby v roku 1946 [1]) znamenali pokrok v štyroch smeroch:

- meracia technika,
- využitie znalostí o obsahu rádiouhlíka,
- unifikácia postupov Libbyho metódy a spresnenie uhlíkovej chronologickej stupnice,
- počítačové spracovanie informácií.

Prehľad využívania metódy ^{14}C poskytujú práce [2, 3, 4].