

# STATISTICKÁ FYZIKA

## I. ZÁKLADNÍ POJMY STATISTICKÉ FYZIKY

### I.1 STATISTICKÉ ZÁKONITOSTI

- makrosystém je složitý mnohačásticový systém, popsáný pohybovými rovnicemi
- problém řešení mnohačásticových rovnic a zadaní počátečních podmínek
- potlačení významu individuálního vývoje částice
- příklad:  $N$  částic v objemu  $V$ , zvolený "malý" objem  $v$



$$\bar{n} = N \frac{v}{V} \dots \text{střední počet částic v objemu } v$$

$$w_m = \frac{1}{m!} \bar{n}^m e^{-\bar{n}} \dots \text{rozdělení počtu částic v } v$$

- střední hodnota  $f_m$ :  $\bar{f} = \sum_m f_m w_m$

- pro  $f_m = m^2$ :  $\bar{m}^2 = \sum_m m^2 w_m = \bar{n}^2 + \bar{n}$

$$\Downarrow$$

$$(\Delta m)^2 = \bar{m}; \quad \delta^2 = \frac{(\Delta m)^2}{\bar{m}^2} = \frac{1}{\bar{n}}$$

$$\bar{n} \gg 1 \Rightarrow \delta^2 \ll 1$$

- příklad: magnetizace:  $n$  dipólů  $\omega_i$

$$\frac{n+v}{2} \uparrow \quad \frac{n-v}{2} \downarrow$$

$$w(v) = \frac{2}{\sqrt{2\pi n}} e^{-\frac{v^2}{2n}}$$

$$\bar{v} = 0; \quad \overline{v^2} = n; \quad \delta^2 = \frac{\overline{v^2}}{n^2} = \frac{1}{n}$$

- zákonitosti makrosystémů mají charakter zákona velkých čísel

- statistická fyzika se zabývá rovnovážnými stavy

### I.2 FÁZOVÝ, KONFIGURAČNÍ A IMPULZOVÝ PROSTOR

- klasický popis makroskopického systému o  $f$  stupních volnosti:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \quad \dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i}; \quad i=1, 2, \dots, f$$

$$H = H(p_1, \dots, p_f, q_1, \dots, q_f, t)$$

↑ hamiltonián

↑ přes  $a_i = a_i(t)$  .. vnější parametry

- mikrostav je znázorněn bodem ve fázovém prostoru (osami jsou kanonické proměnné  $p_1, \dots, p_f, q_1, \dots, q_f$ ) → reprezentativní (fázové) body
- reprezentativní trajektorie - popisuje pohyb reprezentativního bodu
- fázové trajektorie se neprotínají
- periodický systém - uzavřená fázová trajektorie
- objemový element fázového prostoru  $d\phi$ :  

$$d\phi = dp_1 \dots dp_f dq_1 \dots dq_f = dp \wedge dq$$

- fázový objem:  $\Phi = \int d\phi$

- konfigurační prostor:  $d\phi_q = dq$

- impulzový prostor:  $d\phi_p = dp$

- invariantní konfigurační a impulzový objemy:

$$\left. \begin{aligned} d\phi_q^{inv} &= \left[ \frac{\partial(p_1, \dots, p_f)}{\partial(q_1, \dots, q_f)} \right]^{\frac{1}{2}} d\phi_q \\ d\phi_p^{inv} &= \left[ \frac{\partial(q_1, \dots, q_f)}{\partial(p_1, \dots, p_f)} \right]^{\frac{1}{2}} d\phi_p \end{aligned} \right\} d\phi^{inv} = d\phi$$

- systém  $N$  neinteragujících částic o hmotnosti  $m$   
 ( $f=3N$ ):

$$E = E_{kin} = \frac{1}{2m} (p_1^2 + \dots + p_{3N}^2)$$

↑  
 $3N$ -rozměrná koule o poloměru  $r = \sqrt{2mE}$

$$\phi_N(E) = \frac{(2\pi m E)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)}$$

(objem  $f$ -rozměrné koule:  $\frac{\pi^{\frac{f}{2}}}{\Gamma(\frac{f}{2} + 1)}$ )

$$\phi_g(E) = \int dq_1 \dots dq_f = V^N$$

$$\phi = \frac{(2\pi m)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} E^{\frac{3N}{2}} V^N$$

$$\phi_0 = \frac{\phi}{N!} = \left(\frac{4}{3} \pi e^{\frac{5}{3}} m E\right)^{\frac{3N}{2}} \omega^N$$

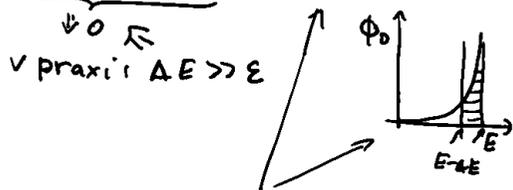
↑ počet permutací rozlišitelných částic

$$N! = \Gamma(N+1) \cong \left(\frac{N}{e}\right)^N; \quad E = \frac{E}{N}; \quad \omega = \frac{V}{N}$$

- silná závislost  $\phi$  na  $E$ :

$$\Delta \phi_0 = \phi_0(E) - \phi_0(E - \Delta E) = \phi_0(E) \left[1 - \left(1 - \frac{\Delta E}{E}\right)^{\frac{3N}{2}}\right] =$$

$$\cong \phi_0(E) \left[1 - \exp\left(-\frac{3}{2} \frac{\Delta E}{E}\right)\right] \approx \phi_0(E)$$



platí obecně i pro jiné systémy

### I.3 ZÁKONY ZACHOVÁNÍ

- řešení pohybových rovnic:  $p_i = p_i(p_0, q_0, t)$   
 $q_i = q_i(p_0, q_0, t)$

$$H = H(p, q) \Rightarrow \dot{H} = \sum_i \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) = 0$$

$H(p, q) = E_0 \dots$  trajektorie leží na energetické nadploše

- existuje  $(2f-1)$  integrálů pohybu:  $G_i(p, q) = d_i$

$$G_{2f}(p, q) = \int dt \quad i=1, \dots, 2f-1$$

↑  
 invariance rovnic vůči volbě časového počátku

- reprezentativní bod leží na křivce, která je průsečíkem  $2f-1$  nadploch

- obecně se dá dokázat existence sedmi mechanických zákonů zachování:

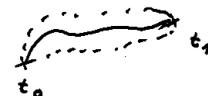
$$H(p, q) = E_0$$

$$\vec{p}(p, q) = \vec{p}_0$$

$$\vec{M}(p, q) = \vec{M}_0$$

- odvození pohybových rovnic z Hamiltonova variačního principu  $\delta I = 0$

$$I = \int_{t_0}^{t_1} L(q, \dot{q}) dt$$



- Lagrangeovy rovnice:  $\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial L}{\partial q_i} \quad i=1, \dots, f$

$$\delta L = \frac{dL}{dt} \tau + \sum_i \left( \frac{\partial L}{\partial g_i} \delta g_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{g}_i} \delta \dot{g}_i \right) \quad ; \quad i=1 \dots f$$

$$t' = t + \tau \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial g_i} \quad \delta \dot{g}_i = \frac{d \delta g_i}{dt}$$

$$g_i' = g_i + \delta g_i$$

$$\delta L = \frac{d}{dt} \left[ \tau L + \sum_i p_i \delta g_i \right]$$

- odvození zákonů zachování (teorem E. Noetherové)

- invariance vůči časovému posunutí:  $t' = t + \tau$

$$\delta g_i = g_i'(t) - g_i(t) = g_i(t + \tau) - g_i(t) = -\tau \dot{g}_i(t)$$

$$\delta L = \tau \frac{d}{dt} \left( L - \sum_i p_i \dot{g}_i \right) = -\tau \frac{dH}{dt}$$

$\delta L = 0 \Rightarrow$  zákon zachování energie

- invariance vůči translaci:  $\delta t = 0$ ;  $\delta \vec{x}_a = \vec{\epsilon}$

$$\delta L = \vec{\epsilon} \cdot \frac{d\vec{p}}{dt} \quad ; \quad \vec{p} = \sum_i p_i$$

$$\delta L = 0 \Rightarrow \frac{d\vec{p}}{dt} = 0 \Rightarrow \text{zákon zachování hybnosti}$$

- invariance vůči rotaci:  $\delta t = 0$ ;  $\delta \vec{x}_a = [\vec{\omega}, \vec{x}_a]$

$$\delta L = \vec{\omega} \cdot \frac{d\vec{M}}{dt} \quad ; \quad \vec{M} = [\vec{x}_a, \vec{p}_a]$$

$$\delta L = 0 \Rightarrow \frac{d\vec{M}}{dt} = 0 \Rightarrow \text{zákon zachování momentu hybnosti}$$

#### I.4 STATISTICKÝ SOUBOR, ROZDĚLOVACÍ FUNKCE

- statistický soubor - v nezávislých identických systémech s obecně různými počátečními podmínkami

- stav souboru - "oblak" reprezentativních bodů v 2f-dimenzionálním fázovém prostoru

- limita  $v \rightarrow \infty \Rightarrow \rho(p, q, t)$  - rozdělovací (distribuční) funkce

$$\frac{dv}{v} = \rho(p, q, t) d\phi \quad ; \quad \int \rho d\phi = 1$$

$\uparrow$  pravděpodobnost, že namátkou vybraný systém bude v  $d\phi$

- střední hodnota veličiny  $F(p, q)$

$$\bar{F}(t) = \int F(p, q) \rho(p, q, t) d\phi$$

- stacionární soubor:  $\frac{d\rho}{dt} = 0 \Rightarrow \bar{F}$  nezávisí na čase

#### I.5 KANONICKÁ INVARIANTNOST FÁZOVÉHO OBJEMU

- původní proměnné  $(p, q) \rightarrow$  nové proměnné  $(p', q')$

$$d\phi = dp dq = \frac{\partial(p, q)}{\partial(p', q')} dp' dq' = J dp' dq'$$

- Hamiltonovy rovnice:  $p_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$  ;  $\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$

$$J = \frac{\partial(p, q)}{\partial(p', q')} = \frac{\partial(p', q')}{\partial(p', q')} = \frac{\partial(q)}{\partial(q')} : \frac{\partial(p')}{\partial(p)}$$

$\uparrow$  Jakobiho determinant

$$q_i = q_i(p'_1, \dots, p'_f, q'_1, \dots, q'_f)$$

$$p_i = p_i(p'_1, \dots, p'_f, q'_1, \dots, q'_f)$$

$$\dot{q}_i = \sum_j \left( \frac{\partial q_i}{\partial p'_j} \dot{p}'_j + \frac{\partial q_i}{\partial q'_j} \dot{q}'_j \right)$$

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \sum_j \left( \frac{\partial H}{\partial p'_j} \frac{\partial p'_j}{\partial p_i} + \frac{\partial H}{\partial q'_j} \frac{\partial q'_j}{\partial p_i} \right) = \sum_j \left( \dot{q}'_j \frac{\partial p'_j}{\partial p_i} - \dot{p}'_j \frac{\partial q'_j}{\partial p_i} \right)$$

$$\Downarrow \frac{\partial q_i}{\partial q'_j} = \frac{\partial p'_j}{\partial p_i} \Rightarrow \frac{\partial(q)}{\partial(q')} = \frac{\partial(p')}{\partial(p)} \Rightarrow J = 1$$

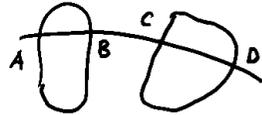
$$d\phi = d\phi' \quad (dp dq = dp' dq')$$

- fázová extenze:  $\Delta\phi = \int d\phi$

$\frac{d}{dt} \int d\phi = 0 \leftarrow$  Gibbsův-Boltzmannův zákon zachování fázové extenze

- relativní doba  $\frac{dt}{\tau}$ , po kterou se systém zdrží velementu  $d\phi$ , je úměrná velikosti tohoto elementu

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{dt}{\tau} = \frac{d\phi}{\int d\phi}$$



### I.6 LIOUVILLEŮV TEOREM PRO ROZDĚLOVACÍ FUNKCI

- časový vývoj rozdělovací funkce  $\rho(\mu_i, q_i, t)$  - analogie s prouděním tekutiny

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Delta\phi} \nu \rho d\phi = -\nu \int_{\Delta\phi} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\phi = \oint_{\vec{s}} \vec{j} d\vec{s} = \nu \oint_{\vec{s}} \rho \vec{v} d\vec{s}$$

$$\vec{v} = (\dot{\mu}_1, \dots, \dot{\mu}_f, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_s)$$

$$\nu \int_{\Delta\phi} \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) \right) d\phi = 0$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0 \leftarrow \text{rovnice kontinuity}$$

$$\text{div}(\rho \vec{v}) = \sum_j \left[ \frac{\partial}{\partial g_j} (\rho \dot{g}_j) + \frac{\partial}{\partial \mu_j} (\rho \dot{\mu}_j) \right] = \sum_j \left[ \frac{\partial \rho}{\partial g_j} \dot{g}_j + \frac{\partial \rho}{\partial \mu_j} \dot{\mu}_j \right] +$$

$$+ \sum_j \rho \left[ \frac{\partial \dot{g}_j}{\partial g_j} + \frac{\partial \dot{\mu}_j}{\partial \mu_j} \right] = \sum_j \left[ \frac{\partial \rho}{\partial g_j} \dot{g}_j + \frac{\partial \rho}{\partial \mu_j} \dot{\mu}_j \right]$$

$$\dot{g}_j = \frac{\partial H}{\partial \mu_j}, \dot{\mu}_j = -\frac{\partial H}{\partial g_j}$$

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_j \left( \frac{\partial \rho}{\partial g_j} \dot{g}_j + \frac{\partial \rho}{\partial \mu_j} \dot{\mu}_j \right) = 0$$

Liouvilleův teorem

-  $\rho(\mu, q, t)$  je funkcií pouze konzervativních veličin<sup>8</sup>

- vztah mezi Liouvilleovým teoremem a Boltzmannovým - Gibbsovým zákonem

$$\Delta V = \nu \rho \Delta\phi$$

$$\frac{d(\Delta V)}{dt} = 0 = \nu \frac{d\rho}{dt} \Delta\phi + \nu \rho \frac{d(\Delta\phi)}{dt}; \frac{d\rho}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{d(\Delta\phi)}{dt} = 0$$

definice fázové extenze

$$\frac{d(\Delta\phi)}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{d\rho}{dt} = 0$$

### I.7 ERGODICKÝ PROBLÉM

- rovnovážná hodnota  $\bar{F}$  definována jako časová střední hodnota:

$$\bar{F} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} F(\mu, q) dt$$

$$\mu = \mu(t); q = q(t)$$

- střední fázová hodnota:

$$\bar{F} = \frac{\int_{\Sigma} F(\mu, q) d\phi}{\int_{\Sigma} d\phi}$$

$\Sigma \dots$  energetická nadplocha

- vztah mezi  $\bar{F}$  a  $\bar{F}$ : (ergodický problém)

- Boltzmannův vztah  $dt \sim d\phi \Rightarrow \bar{F} = \bar{F}$

- ergodická hypotéza: fázová trajektorie projde každým bodem na energetické nadploše

- kvaziergodická hypotéza

### I.8 ROVNOVÁŽNÉ HODNOTY V KLASICKÉ STATISTICE

-  $\bar{F}$  nezávisí na čase  $\Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \dots$  stacionární soubor

$$\rho = \rho(\mu, q) = \rho(\lambda_1, \lambda_2, \dots) \Rightarrow \frac{d\rho}{dt} = \sum_i \frac{\partial \rho}{\partial \lambda_i} \dot{\lambda}_i = 0$$

$\dot{\lambda}_i = 0 \dots$  integrały pohybu

$$\rho = \rho(E, \vec{p}, \vec{H}) \rightarrow \rho = \rho(E)$$

vytlačení makroskopického pohybu

- Tolmanův reprezentativní soubor
- souvisí s fragmentální informací poskytnutou makroskopickým měřením

$$F_{\text{exp}} = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} dt \int F(p, q) \rho(p_0, q_0) dp_0 dq_0$$

$p = p(p_0, q_0, t); q = q(p_0, q_0, t)$

↑ mnohonásobné opakování měření

$$F_{\text{exp}} = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} dt \int F(p, q) \rho(p, q) dp dq = \int F(p, q) dp dq = \bar{F}$$

$\rho(p, q, t) dp dq = \rho(p, q) dp dq$  ↓  
rovnovážné hodnoty jsou rovny středním fázovým hodnotám

- Tolmanova hypotéza stejných apriorních pravděpodobností: fázová trajektorie konzervativního systému může procházet se stejnou pravděpodobností kterýmkoliv bodem energetické nadplochy  $\Leftrightarrow \rho = \rho(E)$
- obdoba ergodické hypotézy

### I.9 NĚKTERÉ VÝSLEDKY KVANTOVÉ MECHANIKY

- popis systému pomocí vlnové funkce  $\psi(q, t)$ , splňující Schrödingerovu rovnici:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(q, t) = H \psi(q, t); \quad q = (q_1, \dots, q_f)$$

- pravděpodobnost výskytu systému v elementu  $dq$ :

$$dw = \psi^*(q, t) \psi(q, t) dq = |\psi(q, t)|^2 dq$$

kvantová mechanika je sama o sobě statistickou teorií

- řešení Schrödingerovy rovnice:

$$\psi(q, t) = \sum_m c_m(t) \varphi_m(q)$$

↑ báze

$$\sum_m |c_m(t)|^2 = 1$$

9

- střední hodnota  $F$ :

$$\langle \hat{F} \rangle = \int \psi^*(q, t) F \psi(q, t) dq = \sum_{m,n} c_m^*(t) c_n(t) F_{mn}$$

$$F_{mn} = \langle m | F | n \rangle = \int \varphi_m^* F \varphi_n dq$$

$$c_m^*(t) c_n(t) = \rho_{mn}(t)$$

$$\langle \hat{F} \rangle = \text{Tr} \{ \hat{\rho} \hat{F} \} = \sum_{m,n} \rho_{nm} F_{mn}$$

$\text{Tr} \{ \hat{\rho} \} = 1$

- úplná časová derivace operátoru:

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{F}]$$

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial t} = 0 \Rightarrow \frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{F}]$$

$$[\hat{H}, \hat{F}] = 0 \Rightarrow \frac{d\hat{F}}{dt} = 0 \quad \dots \quad \langle \hat{F} \rangle \text{ se nemění v čase}$$

zákon zachování

### I.10 MATICE HUSTOTY

- úplný popis pomocí statistického souboru  $\Rightarrow$  matice hustoty
- čistý stav  $\times$  smíšený stav (analogie klasického souboru)
- pro jeden člen souboru:

$$\langle F^{(1)} \rangle = \sum_{m,n} F_{mn} c_m^*(q, t) c_n(q, t)$$

- souborová střední hodnota:

$$\langle \hat{F} \rangle = \frac{1}{V} \sum_{q=1}^V F^{(1)} = \sum_{m,n} F_{m,n} \left[ \frac{1}{V} \sum_{q=1}^V c_m^*(q, t) c_n(q, t) \right]$$

$\rho_{nm}$

$$\langle \hat{F} \rangle = \text{Tr} \{ \hat{\rho} \hat{F} \}; \quad \text{Tr} \{ \hat{\rho} \} = 1; \quad \hat{\rho}^\dagger = \hat{\rho}$$

- čistý stav:  $\hat{\rho}^2 = \hat{\rho}$

10

- unitární transformace matice hustoty:  $\rho' = \hat{U} \rho \hat{U}^{-1}$  11

↙ unitární operátor

báze  $\psi_n(q) = \delta(q - q^{(n)})$

$$\rho(q, q', t) = \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^*(q') \rho_{\alpha\beta}(t) \psi_{\alpha}(q) ; \int \rho(q, q, t) dq = 1$$

$$d\omega_q = \rho(q, q, t) dq$$

↑ pravděpodobnost výskytu systému v oblasti dq

- pro  $\rho_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} r_{\alpha}$ :  $d\omega_q = \sum_{\alpha} r_{\alpha} |\psi_{\alpha}(q)|^2 dq$

### I.11 LIOUVILLEŮV TEOREM PRO MATICI HUSTOTY

- Liouvilleova rovnice:  $\rho_{mm}(t) = \overline{C_m^*(t) C_m(t)}$

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] = 0$$

- stacionární soubor:  $\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = 0 \Rightarrow [\hat{H}, \hat{\rho}] = 0$

$$\hat{\rho} = \omega(\hat{H})$$

↑ operátor konzervativní veličiny

### I.12 ROVNOVÁŽNÉ HODNOTY V KVANTOVÉ STATISTICE

- ztotožnění střední hodnoty vypočtené pomocí kvantového statistického souboru s rovnovážnou střední hodnotou

- pro stacionární soubor:  $\hat{\rho} = \omega(\hat{H})$

- statistická střední hodnota:

- pro nedegenerované spektrum:  $\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n$

$$H_{mn} = \delta_{mn} E_n \Rightarrow \rho_{mn} = \delta_{mn} \omega(E_n)$$

$$\langle \bar{F} \rangle = \sum_n F_{nn} \omega(E_n)$$

- pro degenerované spektrum:  $\hat{H} \psi_{nd} = E_n \psi_{nd}$   
 $\int \psi_{nm}^* \psi_{ns} dq = \delta_{mn} \delta_{\alpha\beta}$

$$\langle m\beta | \hat{H} | n\alpha \rangle = \delta_{mn} \delta_{\alpha\beta} E_n$$

$$\langle m\beta | \hat{\rho} | n\alpha \rangle = \delta_{mn} \delta_{\alpha\beta} \omega(E_n)$$

$$\sum_n g_n \omega(E_n) = 1$$

↑ degenerační faktor

$$\langle \bar{F} \rangle = \sum_{n,\alpha} F_{n\alpha, n\alpha} \omega(E_n)$$

- rovnovážná střední hodnota:

- měření veličiny F na v vzájemně nezávislých systémech:

$$\langle F^{(N)}(t) \rangle = \int \Psi^{(N)}(t) F \Psi^{(N)}(t) dq ; \Psi^{(N)}(t) = \sum_{n\alpha} C_{n\alpha}^{(N)}(t) \psi_{n\alpha}(q)$$

$$\tilde{F}_{\tau}^{(N)} = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} \langle F^{(N)} \rangle dt \dots \text{rovnovážná hodnota}$$

$$\tilde{F}_{exp} = \frac{1}{N} \sum_{\lambda=1}^N \tilde{F}_{\tau}^{(\lambda)}$$

$$\tilde{F}_{exp} = \sum_{n\alpha} \sum_{m\beta} \langle m\beta | \hat{F} | n\alpha \rangle \langle n\alpha | \hat{R} | m\beta \rangle I_{nm}$$

$$R = \frac{1}{\tau} \sum_{\lambda=1}^N t_{m\beta}^*(\lambda) t_{n\alpha}(\lambda) ; C_{n\alpha}(\lambda, t) = t_{n\alpha}(\lambda) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

$$I_{nm} = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} dt \exp\left[\frac{i}{\hbar} (E_m - E_n) t\right] \xrightarrow{\tau \rightarrow \infty} \delta_{nm}$$

$$\tilde{F}_{exp} = \sum_n \sum_{\alpha} \langle n\alpha | \hat{F} | n\alpha \rangle \underbrace{\langle n\alpha | \hat{R} | n\alpha \rangle}_{\omega_{n\alpha}} + \sum_n \sum_{\alpha} \sum_{\beta(\neq\alpha)} \langle m\beta | \hat{F} | n\alpha \rangle \langle n\alpha | \hat{R} | m\beta \rangle$$

- diagonální elementy, Tolmanova hypotéza: všechny stavy s touž energií mají stejné apriorní pravděpodobnosti  $\rightarrow \omega_{n\alpha} = \omega(E_n)$ ;  $\alpha = 1, \dots, g_n$

- nediagonální elementy, Tolmanova hypotéza nevhodně rozdělených fází:

$$\langle m\alpha | \hat{R} | n\beta \rangle = \langle n\alpha | \hat{\rho} | m\beta \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\lambda=1}^N t_{m\beta}^*(\lambda) t_{n\alpha}(\lambda) \approx |t_{m\beta}|^2 \delta_{\alpha\beta}$$

$$\bar{F}_{exp} = \sum_{nd} \langle nd | F | nd \rangle \omega(E_n) = \text{Tr} \{ \rho F \}; \quad \rho = \omega(\hat{H})$$

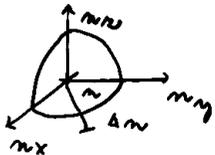
### I.13 HUSTOTA KVANTOVÝCH STAVŮ

- energetické spektrum kvantově-mechanických systémů je zpravidla degenerováno

- částice v krabici  $V=L^3$ :  $p_i = \pm \frac{\pi \hbar}{L} n_i$ ;  $i=x, y, z$

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{V^{2/3} 2m} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m V^{2/3}} n^2$$

$$E = E(n)$$



$$\Delta \Gamma(n) = \frac{1}{8} 4\pi n^2 \Delta n$$

↑ počet stavů v intervalu  $(n, n+\Delta n)$

$$\Delta \Gamma(E) = \frac{V m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} dE$$

- vodíková molekula ( $m = 3,34 \cdot 10^{-24} \text{g}$ );  $E = 1 \text{eV}$ ;  $V = 1 \text{cm}^3$ :  
pro  $\Delta E = 10^{-6} \text{eV} \rightarrow \Delta \Gamma = 24 \cdot 10^{20}$

$\frac{\Delta E}{\Delta \Gamma}$  je velmi malé  $\rightarrow$  energetické kvazikontinuum

- ve fázovém prostoru:  $\Delta n_i \rightarrow \Delta p_i$ ;  $\Delta \Gamma = \frac{\Delta \Phi}{(2\pi\hbar)^3}$

$$\Delta \Phi = V \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$$

- fázový prostor se dá použít v kvaziklasické oblasti

- kvaziklasická aproximace: na každý stupeň volnosti ve fázovém prostoru připadá buňka o velikosti  $2\pi\hbar$

- počet kvantových stavů:  $\Delta \Gamma = \frac{\Delta \Phi_0}{(2\pi\hbar)^f}$  ← počet stupňů volnosti

13

- pro ideální monoatomární plyn ( $N$  částic)

$$\Gamma = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \left( \frac{4}{3} \pi e^{\frac{5}{2}} m^{\frac{3}{2}} \varepsilon \right)^{\frac{3N}{2}} = \left[ \frac{e^{\frac{5}{2}} m^{\frac{3}{2}} \varepsilon}{3\pi\hbar^2} \right]^{\frac{3N}{2}} \nu^N$$

$$\Delta \Gamma = \frac{3}{2} \Gamma \frac{\Delta E}{E}$$

- předefinování:

$$d\omega = \rho d\Phi \rightarrow \underline{d\omega = \rho d\Gamma} \quad \uparrow \text{váhový faktor vrstvy } dE$$

- pro kvantové systémy s velkým počtem částic  $\rightarrow$

$\rightarrow$  energetické kvazikontinuum  $\rightarrow$  hustota energetického spektra

## II. MIKROKANONICKÝ SOUBOR

### II.1 KLASICKÝ MIKROKANONICKÝ SOUBOR

- energie  $E$ , vnitřní parametry  $\alpha_j$  a počty  $N_k$  jednotlivých druhů částic jsou dány;  $\Rightarrow$  entropie  $S(E, \alpha_j, N_k)$  je také dána

$$E(p, q, \alpha_j, N_k) = E(p, q) = E^*$$

↑  
2f-1 rozměrná energetická nadplocha  $\Rightarrow \rho = C \delta(E-E^*)$

$$\int \rho d\Phi = C \int_{\Phi} \delta(E-E^*) d\Phi = C \left( \frac{\partial \Phi}{\partial E} \right)_{E=E^*}$$

$$d\Phi = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial E} \right) dE$$

$$\rho = \frac{1}{\varphi^*} \delta(E-E^*); \quad \varphi^* = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial E} \right)_{E=E^*}$$

- rovnovážná hodnota:  $\bar{F} = \int \rho F d\Phi = \frac{1}{\varphi^*} \int F(p, q) \delta(E-E^*) d\Phi$

$$\delta(E-E^*) = \delta(E(\vec{R}) - E(\vec{R}^*)) = \sum_{\vec{R}^*} \frac{\delta(\vec{R}-\vec{R}^*)}{|\text{grad } E(\vec{R}^*)|}$$

$$\vec{R} = (p, q)$$

14

$$\bar{F} = \frac{1}{\varphi^*} \oint d\Omega^* \int \frac{F(\mathbf{r}, \mathbf{q})}{|\text{grad}(E(\mathbf{r}, \mathbf{q}))|} \delta(\vec{r} - \vec{r}^*) d\vec{\Omega} = \frac{1}{\varphi^*} \oint d\Omega^* \frac{F(\mathbf{r}^*, \mathbf{q}^*)}{|\text{grad}(E^*)|}$$

- měníme hodnoty vnějších parametrů  $a_j \rightarrow$  síly  $A_j$ :

$$A_j = - \left( \frac{\partial E}{\partial a_j} \right)_{\mathbf{r}, \mathbf{q}}$$

$$A_j = \bar{A}_j = - \frac{1}{\varphi^*} \int \frac{1}{|\text{grad} E|} \cdot \left( \frac{\partial E}{\partial a_j} \right)_{\mathbf{r}, \mathbf{q}} d\Omega; \quad \delta W = \sum_j A_j \delta a_j$$

↑  
práce

- mění se energie  $\rightarrow$  mění se fázový objem:

$$\delta \Phi = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial E} \right)_a \delta E + \sum_j \left( \frac{\partial \Phi}{\partial a_j} \right)_E \delta a_j$$

- určení  $\left( \frac{\partial \Phi}{\partial a_j} \right)_E$ : dvě energetické nadplochy:

$$E(\mathbf{r}, \mathbf{q}, a) = E^*$$

$$E'(\mathbf{r}, \mathbf{q}, a + \delta a) = E'(\mathbf{r}, \mathbf{q}, a) + \sum_j \left( \frac{\partial E'}{\partial a_j} \right)_{\mathbf{r}, \mathbf{q}} \delta a_j = E^* \quad \Rightarrow$$

$$E'(\mathbf{r}, \mathbf{q}, a) - E(\mathbf{r}, \mathbf{q}, a) = - \left( \frac{\partial E'}{\partial a_j} \right)_{\mathbf{r}, \mathbf{q}} \delta a_j \approx - \sum_j \left( \frac{\partial E}{\partial a_j} \right)_{\mathbf{r}, \mathbf{q}} \delta a_j \quad \Rightarrow$$

$$E'(\mathbf{r}, \mathbf{q}, a) - E(\mathbf{r}, \mathbf{q}, a) \approx \delta \vec{n} \cdot |\text{grad} E|$$

$$\Rightarrow \delta \vec{n} = - \frac{d\vec{a}_j}{|\text{grad} E|} \cdot \left( \frac{\partial E}{\partial a_j} \right)_{\mathbf{r}, \mathbf{q}}$$

$$\sum_j \left( \frac{\partial \Phi}{\partial a_j} \right)_E \delta a_j = \int \delta \vec{n} d\vec{\Omega} = - \sum_j \delta a_j \int \frac{1}{|\text{grad} E|} \cdot \left( \frac{\partial E}{\partial a_j} \right)_{\mathbf{r}, \mathbf{q}} d\Omega =$$

$$= \varphi^* \sum_j A_j \delta a_j \quad \Rightarrow \quad A_j = \frac{1}{\varphi^*} \cdot \left( \frac{\partial \Phi}{\partial a_j} \right)_E$$

$$\delta \Phi = \varphi^* (\delta E + \sum_j A_j \delta a_j)$$

- pro adiabatický proces:  $\delta E = - \sum_j A_j \delta a_j \Rightarrow (\delta \Phi)_{ad} = 0$   
 $\delta \Phi \approx S$  entropie

- 2 nezávislé podsystemy s  $\Phi_1, \Phi_2$ , celý systém má  $\Phi = \Phi_1 \Phi_2 \Rightarrow$

$$\Rightarrow S = k \ln \Phi$$

- pro vřehový faktor  $\Gamma = \frac{\Phi_0}{(2\pi k)^f}$

$$\delta \Gamma = \varphi \left( \delta E + \sum_j A_j \delta a_j \right); \quad \varphi = \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \right)_a$$

↑  
hustota energetických stavů

$$(\delta \Gamma)_{ad} = 0 \Rightarrow S = k \ln \Gamma$$

↑  
univerzální Boltzmannova konstanta

$$dS = k d \ln \Gamma = \frac{k\varphi}{\Gamma} dE + \frac{k\varphi}{\Gamma} \sum_j A_j \delta a_j$$

- termodynamika:  $dS = \frac{1}{T} dE + \frac{1}{T} \sum_j A_j \delta a_j$

$$kT = \frac{\Gamma}{\varphi} = \frac{\Gamma}{\left( \frac{\partial \Gamma}{\partial E} \right)_a} = \frac{\Phi}{\left( \frac{\partial \Phi}{\partial E} \right)_a}$$

$$A_j = \frac{1}{\varphi} \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial a_j} \right)_E = \frac{\left( \frac{\partial \Phi}{\partial a_j} \right)_E}{\left( \frac{\partial \Phi}{\partial E} \right)_a}$$

- platí:  $\Delta S = S_B - S_A = k \ln \left( \frac{\Gamma_B}{\Gamma_A} \right) \Rightarrow \Delta S \geq 0 \Rightarrow \Gamma_B \geq \Gamma_A$

- pro ideální monoatomární plyn:

$$\Gamma = \left( \frac{e^{\frac{3}{2}} m E}{3\pi N h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \left( \frac{V}{N} \right)^N \quad \Downarrow$$

$$kT = \frac{2E}{3N}; \quad p = \frac{NkT}{V}$$

$$E = \frac{3}{2} NkT; \quad pV = NkT = RT$$

↑  
plynová konstanta

$$R = 8,31 \frac{J}{K}; \quad N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \Rightarrow k = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$

$$S = S \left( \frac{E}{N}; \frac{V}{N} \right)$$

## II.2 FAZOVÝ OBJEM A ADITIVNOST ENTROPIE

- určení fázového objemu soustavy interagujících částic

$$\bar{F} = \frac{1}{\varphi^N} \int F \delta(E^* - K - U) d\Phi_p d\Phi_q$$

↑      ↑  
potenciální energie  
kinetická energie

$$K(p) = \sum_j \frac{p_j^2}{2m}$$

$$2\pi \delta(y) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{iky} dk$$

$$\bar{F} = \frac{1}{\varphi^N} \int F Y d\Phi_q \quad ; \quad Y = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} z(k) \exp[ik(E^* - U)] dk$$

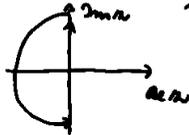
$$z(k) = \int \exp\left[-\frac{ik}{2m} \sum_{j=1}^f p_j^2\right] d\Phi_p = \left(\frac{2\pi m}{ik}\right)^{\frac{f}{2}}$$

$$Y = (2\pi m)^{\frac{f}{2}} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (ik)^{-\frac{f}{2}} \exp[ik(E^* - U)] dk = (2\pi m)^{\frac{m+1}{2}} \frac{1}{2\pi i}$$

$\frac{f}{2} = m+1 \quad ; \quad ik = a$

$$\int_{-i\infty}^{i\infty} a^{-(m+1)} \exp[ia(E^* - U)] da = (2\pi m)^{\frac{m+1}{2}} \frac{(E^* - U)^m}{m!}$$

$E^* - U \geq 0$



$$\bar{F} = \frac{(2\pi m)^{\frac{m+1}{2}}}{m!} \frac{1}{\varphi^N} \int_{\Phi_q=0}^{U=E^*} F(E^* - U)^m d\Phi_q$$

$$\varphi^N = \frac{\partial \bar{F}}{\partial E} = \frac{(2\pi m)^{\frac{m+1}{2}}}{m!} \int_{\Phi_q=0}^{U=E^*} (E^* - U)^m d\Phi_q \xrightarrow{\int dE}$$

$$\bar{\Phi} = \frac{(2\pi m)^{\frac{f}{2}}}{(\frac{f}{2})!} \int_{\Phi_q=0}^{U=E^*} (E^* - U)^{\frac{f}{2}} d\Phi_q$$

- pro monoatomární plyn s  $N$  atomy:  $f=3N$

$$\Gamma = \frac{1}{(2\pi h)^{3N}} \frac{1}{N!} \bar{\Phi} = \Gamma_{id} \cdot \Lambda \quad \Rightarrow S = S_{id} + k \ln \Lambda$$

$$\Gamma_{id} = \left(\frac{m e E}{3\pi h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} (eU)^N \quad ; \quad \Lambda = \frac{1}{V^N} \int_{\Phi_q=0}^{U=E^*} \left(1 - \frac{U}{E}\right)^{\frac{3N}{2}} d\Phi_q$$

pro neinteragující částice

## II.3 EKVIPARTIČNÍ A VIRIÁLOVÝ TEOREM

- definujeme veličinu  $F$ :

$$F = \sum_{i=1}^{2f} F_i = \sum_{i=1}^{2f} x_i \frac{\partial E}{\partial x_i} = \vec{R} \text{ grad}(E)$$

$x_i = p_i$   
 $\dots$   
 $x_{2f} = q_f$

$\vec{R} = (\vec{p}, \vec{q})$

$$\bar{F} = \frac{1}{\varphi} \oint \vec{R} d\vec{\Omega} = \frac{1}{\varphi} \int \text{div} \vec{R} d\Phi = \frac{2f}{\varphi} \int d\Phi = 2f \frac{\Phi}{\varphi} = 2f kT$$

$$\sum_{i=1}^f \left[ p_i \frac{\partial E}{\partial p_i} + q_i \frac{\partial E}{\partial q_i} \right] = 2f kT$$

- ekvipartiční teorem:

$$p_i \frac{\partial E}{\partial p_i} = q_i \frac{\partial E}{\partial q_i} = kT$$

- na každou proměnnou vystupující v energii kvadraticky připadá energie  $\frac{1}{2} kT$

$$K = \frac{1}{2} \sum_i p_i \frac{\partial E}{\partial p_i} \xrightarrow{\text{analogicky}} W = \frac{1}{2} \sum_i q_i \frac{\partial E}{\partial q_i} \dots \text{virial}$$

$$\bar{K} = \bar{W} = \frac{1}{2} f kT \dots \text{ekvipartiční teorem}$$

- pro potenciální energii popsanou homogenní funkcí

$n$ -tého stupně:  $\bar{K} = \frac{1}{2} n \bar{W} = \frac{1}{2} f kT$

- lineární harmonický oscilátor ( $n=2$ ):  $\bar{W} = \bar{K}$

- Coulombova interakce ( $n=-1$ ):  $\bar{W} = -2\bar{K} = -f kT$

## II.4 VIRIÁLOVÁ STAVOVÁ ROVNICE

- určení stavové rovnice z viriálového teoremu pro homog.

izotropní systém sestávající z monoatomárních molekul

- viriál mezimolekulárních sil:

$$\tilde{W}^{(N)} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N (\vec{r}_j \frac{\partial U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}{\partial \vec{r}_j})$$

$U$  - potenciální energie

- viriální vnějších sil:

$$P \vec{n} \quad \tilde{W}^{(a)} = \frac{1}{2} \int P(\vec{n}, \vec{r}) d\Omega = \frac{1}{2} P \int \text{div} \vec{r} dV = \frac{3}{2} PV$$

$$\tilde{W} = \tilde{W}^{(a)} + \tilde{W}^{(i)} = \frac{3}{2} PV + \frac{1}{2} \sum_j \overline{\vec{r}_j \cdot \frac{\partial V}{\partial \vec{r}_j}} = \frac{1}{2} f kT$$

↓  
virialový teoreém;  $f = 3N$

$$PV = NkT - \frac{2}{3} \tilde{W}^{(i)}$$

- pro  $V = \sum_k \sum_{i < k} u(r_{ik}) \Rightarrow \tilde{W}^{(i)} = \frac{1}{4} N(N-1) \overline{\left( r_{12} \frac{du(r_{12})}{dr_{12}} \right)}$

$$PV = NkT - \frac{1}{6} N(N-1) \overline{\left( r_{12} \frac{du(r_{12})}{dr_{12}} \right)}$$

## II.5 KVANTOVÝ MIKROKANONICKÝ SOUBOR

- nelze zavést energetickou nadplochu  $E(p, q) = E^*$ ; nemůže být nulová energetická tloušťka kvůli relacím neurčitosti

- kvantový mikrokanonický soubor charakterizován konstantními  $a_j, N_k$  a  $E_m$  v intervalu:  $(E - \Delta E) \leq E_m \leq E + \Delta E$

- operátor hustoty:  $\rho_{mn} = C \delta_{mn}$ ;  $(E - \Delta E) \leq E_m \leq E$

$$\rho_{mn} = 0 \quad ; \quad \text{mimo } (E - \Delta E) \leq E_m \leq E$$

$$\text{Tr} \{ \rho \} = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{\Omega} ; \quad \Omega = \Delta \Gamma$$

↑  
počet stavů s energií  $E_m$  v intervalu  $(E - \Delta E; E)$

- střední hodnota:  $\bar{F} = \text{Tr} \{ \rho F \} = \frac{1}{\Omega} \text{Tr} \{ F \}$

- změna  $\Omega$  při kvasistatickém procesu:

$$\delta \Omega = \left( \frac{\partial \Omega}{\partial E} \right)_a \delta E + \sum_j \left( \frac{\partial \Omega}{\partial a_j} \right)_E \delta a_j = \left( \frac{\partial \Omega}{\partial E} \right)_a \left\{ \delta E + \sum_j \left( \frac{\partial \Omega}{\partial a_j} \right)_E \delta a_j \right\}$$

↓  
 $\bar{A}_j$

$$\delta \Omega = \left( \frac{\partial \Omega}{\partial E} \right)_a \left[ \delta E + \sum_j A_j \delta a_j \right]$$

- pro adiabatický proces:  $(\delta \Omega)_{ad} = 0 \Rightarrow S = k \ln \Omega = k \ln \Delta \Gamma$

- pro teplotu platí:  $\frac{1}{kT} = \frac{1}{\Omega} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial E} \right)_a$

- jiná definice entropie:  $S = k \ln \Gamma$ ;  $\Gamma \dots$  počet stavů s energií  $\leq E$

$$0 \leq \ln \Gamma - \ln \Delta \Gamma \leq - \ln \frac{\Delta E}{E}$$

~  $10^{24}$                       ~  $10^6$

↓  
liborůle v tloušťce  $\Delta E$  je z hlediska určení entropie nevýznamná

- viriálový teoreém v kvantové statistice:  $\overline{W} = \overline{E}_{kin}$

- viriálový operátor:  $\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_i g_i \frac{\partial V}{\partial g_i}$

- operátor kinetické energie:  $\hat{E}_{kin} = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial g_i^2}$

## III. KANONICKÝ SOUBOR

### III.1 DEFINICE A ZÁKLADNÍ PŘEDPOKLADY

- předpoklad striktně uzavřeného systému (mikrokanonický soubor) není v reálných podmínkách splněn ← systém si vyměňuje s okolím energii i částice

- Gibbsův kanonický soubor: systém si vyměňuje s okolím energii, ale ne částice

- systém je charakterizován teplotou  $T$ , vnějšími parametry  $a_j$  a počty částic  $N_k$

### III.2 GIBBSOVO KANONICKÉ ROZDĚLENÍ

- klasický soubor: uvažujeme zkoumaný systém  $(E, d\Phi)$  a termostat  $(E^0, d\Phi^0)$ ; vzájemnou interakci zanedbáme

$$E^* = E + E^{(0)}; \quad d\Phi^* = d\Phi \cdot d\Phi^{(0)}$$

$$d\omega^* = d\omega \cdot d\omega^{(0)}$$

$$\rho^* d\Phi^* = \rho d\Phi \cdot \rho^{(0)} d\Phi^{(0)}$$

$$\Downarrow$$

$$\rho(E + E^{(0)}) = \rho(E) \rho(E^{(0)})$$

$$\ln \rho(E^*) = \alpha^* - \beta^* E^*; \quad \ln \rho(E) = \alpha - \beta E; \quad \ln \rho(E^{(0)}) = \alpha^{(0)} - \beta^{(0)} E^{(0)}$$

$$\alpha^* = \alpha + \alpha^{(0)}; \quad \beta^* = \beta = \beta^{(0)}$$

$$\rho = \exp(\alpha - \beta E) \quad ; \quad \beta = \frac{1}{kT} \text{ z termodynamiky}$$

↑ Gibbsovo kanonické rozdělení

$$\text{určeno z } \int \rho d\Phi = 1$$

- pro kvantový soubor:  $\omega(E_m + E_m^{(0)}) = \omega(E_m) \cdot \omega(E_m^{(0)})$

↓

$$\rho_{mm} = \omega(E_m) = \exp(\alpha - \beta E_m)$$

$$\hat{\rho} = \exp(\alpha - \beta \hat{H})$$

- vztah  $\alpha, \beta$  k termodynamickým veličinám:

$$\bar{E} = U = \sum_m E_m \omega_m = \sum_m E_m \rho_{mm}$$

$$dU = \sum_m E_m d\omega_m + \sum_m \omega_m dE_m = \sum_m E_m d\omega_m - \sum_j A_j da_j$$

$$dE_m = \sum_j \frac{\partial E_m}{\partial a_j} da_j; \quad A_j = - \sum_m \omega_m \frac{\partial E_m}{\partial a_j}$$

zobecněné síly

$$\omega_m = \exp(\alpha - \beta E_m) \rightarrow E_m = \frac{\alpha}{\beta} - \frac{1}{\beta} \ln \omega_m$$

$$\sum_m E_m d\omega_m = \frac{\alpha}{\beta} \sum_m d\omega_m - \frac{1}{\beta} \sum_m \ln \omega_m d\omega_m = -\frac{1}{\beta} \sum_m d(\omega_m \ln \omega_m)$$

$$-d(\omega_m \ln \omega_m) = \beta dU + \beta \sum_j A_j da_j$$

21

- pro kvazistatický adiabatický proces:  $dU = -\sum_j A_j da_j \Rightarrow$

$$\Rightarrow d\left(\sum_m \omega_m \ln \omega_m\right)_{ad} = 0 \quad \Downarrow$$

$$S = -k \sum_m \omega_m \ln \omega_m; \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

- určení  $\alpha$ :  $S = -k \sum_m \exp(\alpha - \beta E_m) \cdot (\alpha - \beta E_m) = -\alpha k d +$

$$+ k\beta \sum_m E_m \exp(\alpha - \beta E_m) = -\alpha k d + k\beta U \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{U - TS}{kT} = \frac{F - E_m}{kT}$$

$$\omega_m = \rho_{mm} = \exp\left(\frac{F - E_m}{kT}\right)$$

- klasicky:  $\rho = \exp\left(\frac{F - E}{kT}\right); \quad S = -\int \rho \ln \rho d\Gamma$

### III.3 VON NEUMANNOVA ROVNICE PRO ENTROPII

- vztah pro entropii v operačtorovému tvaru:

$$S = -k \sum_m \omega_m \ln \omega_m = -k \sum_m \int \psi_m^*(q) (\omega_m \ln \omega_m) \psi_m(q) dq =$$

$$H \psi_m = E_m \psi_m$$

$$\hat{\rho} \psi_m = \omega_m \psi_m$$

$$= -k \sum_m \int \psi_m^*(q) (\hat{\rho} \ln \hat{\rho}) \psi_m(q) dq = -k \text{Tr} \{ \hat{\rho} \ln \hat{\rho} \}$$

umožňuje určit S bez znalosti energieického spektra

### III.4 KANONICKÉ ROZDĚLENÍ A PRINCIP ENTROPIE

- entropie  $S = -k \sum_m \omega_m \ln \omega_m$  má maximum při kanonickém rozdělení

- maximum ve shodě s vedlejšími podmínkami:  $\sum_m \omega_m = 1,$

$$\sum_m E_m \omega_m = \bar{E} = \text{konst} \rightarrow \text{hledání extrému funkce } \chi:$$

22

$$\chi = -k \sum_n \left[ n \ln n - (d+1)n + \beta E_n n \right]$$

$$\frac{\partial \chi}{\partial n} = 0 \Rightarrow \ln n = d - \beta E_n$$

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial n^2} < 0 \Rightarrow \text{maximum}$$

### III.5 VZTAH MEZI MIKROKANONICKÝM A KANONICKÝM ROZDĚLENÍM

- mikrokanonický soubor:  $E = \bar{E} = E^* \Rightarrow \overline{\Delta E} = 0; (\overline{\Delta E})^2 = 0;$

$$d\Omega = C \delta(E - E^*) d\Gamma$$

- kanonické rozdělení: normování:

$$\int \rho(E) d\Gamma = \int \rho(E) \gamma(E) dE = 1$$

$$d\Gamma = \gamma(E) dE$$

↑  
hustota stavů



$\rho(E) \gamma(E)$  blízke k  $\delta(E - E^*)$

$E^*$  se určí z podmínky  $\frac{\partial}{\partial E} (\rho \gamma) \Big|_{E=E^*} = 0$

$$\bar{E} = \sum_n E_n \exp\left(\frac{F - E_n}{kT}\right)$$

$$\overline{E^2} = \sum_n E_n^2 \exp\left(\frac{F - E_n}{kT}\right)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = \sum_n E_n \left[ -\frac{F - E_n}{kT^2} + \frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial T} \right] \exp\left(\frac{F - E_n}{kT}\right) = \frac{1}{kT^2} \left[ \overline{E^2} - \bar{E}^2 - TS \right]$$

$$-TS \bar{E} = \frac{1}{kT^2} \left[ \overline{E^2} - \bar{E}^2 \right]$$

$$F + TS = \bar{E} \quad \Downarrow$$

$$\overline{(\Delta E)^2} = kT^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = kT^2 C_V \quad \text{tepelná kapacita}$$

$$\delta E = \frac{\overline{(\Delta E)^2}}{(\bar{E})^2} = \frac{kT^2}{\bar{E}^2} C_V$$

- pro většinu systémů:  $\bar{E} \sim NkT; C_V = Nk$

$$\delta E \approx \frac{1}{N}; \lim_{N \rightarrow \infty} \delta E = 0$$

↓  
ztotožnění mikrokanonického a kanonického rozdělení

### III.6 KANONICKÁ PARTIČNÍ FUNKCE

- odvození vztahu pro F:  $\sum_n \exp\left(\frac{F - E_n}{kT}\right) = 1$

$$F = -kT \ln Z; \quad Z = \sum_n \exp(-\beta E_n)$$

↑  
kanonická partiční funkce

$$Z = \sum_{E_n} g_n \exp(-\beta E_n)$$

↑  
degenerační faktor

- operátorový tvar:  $Z = \text{Tr} \{ \exp(-\beta \hat{H}) \}; \hat{\rho} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta \hat{H})$

- střední hodnota energie:

$$\bar{E} = \sum_n E_n \omega_n = \frac{1}{Z} \sum_n E_n \exp(-\beta E_n) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \sum_n \exp(-\beta E_n) \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

- klasicky:  $F = -kT \ln Z; Z = \int \exp(-\beta E) d\Gamma$

- klasický monoatomární systém s N molekulami:

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \int \exp(-\beta E) dp dq$$

$$E(p, q) = K(p) + U(q); \quad K(p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$$

↓ integrace přes  $p_i$

$$Z = \frac{Q}{\lambda^{3N} N!}; \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m kT}} = \frac{\bar{\Lambda}}{2}$$

← de Broglieova vlnová délka

$$Q = \int \exp(-\beta U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)) d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_N$$

↑ konfigurační integrál



- počet binárních konfigurací:

$$dN^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2$$

$$N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N(N-1)}{Q} \int \exp(-\beta U) d^3r_3 \dots d^3r_N$$

$$\int N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2 = N(N-1)$$

- pro plyny a kapaliny:  $N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = N^{(2)}(r_{12})$

- obecně:  $N^{(N)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{N!}{(N-N)!} \frac{1}{Q} \int \exp(-\beta U) d^3r_{N+1} \dots d^3r_N$

- pro  $U=0$  (neinteragující částice):  $N^{(N)} = \frac{N(N-1)\dots(N-N+1)}{V^N} \approx n^N$

- pro interagující částice:  $N^{(N)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = n^N g^{(N)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$

- u kapalin:  $N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n^2 g(r_{12})$

↑ radiační rozdělovací funkce

- zahrneme i hybnosti:

$$dn(\vec{p}_i, \vec{r}_i) = \varrho^{(1)}(\vec{p}_i, \vec{r}_i) d\vec{p}_i; \quad d\vec{p}_i = \frac{d\vec{p}_i d\vec{r}_i}{(2\pi\hbar)^3}$$

$$\varrho^{(1)}(\vec{p}_i, \vec{r}_i) = \int \varrho(\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N; \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \prod_j d\vec{p}_j$$

↑ rozdělení pravděpodobnosti ve fázovém prostoru

1 molekuly (molekulární prostor)

↑ stav systému určen  $N$  body v molekulárním prostoru

- nerozlišitelnost molekul:  $f^{(1)}(\vec{p}, \vec{r}) = N \varrho^{(1)}(\vec{p}, \vec{r})$

Boltzmannova rozdělovací funkce v teorii plynů

- kvantová teorie:

$$dn(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \varrho(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) d^3r_1 \dots d^3r_N$$

$$\varrho(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{Z} \sum_m \varphi_m^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \exp(-\beta \hat{H}) \varphi_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

27

### III.11 STAVOVÁ ROVNICE KANONICKÉHO SYSTÉMU

28

- volná energie  $F$ :  $dF = -SdT - PdV \Rightarrow P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T$$

- uvažujeme monoatomární plyn:

$$Z = \frac{1}{\lambda^{3N}} \frac{Q}{N!}; \quad \lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}}; \quad Q = \int \exp(-\beta U) d\vec{r}$$

$$P = \frac{kT}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T$$

- zavedeme nové proměnné:  $\vec{r}_j = L\vec{r}_j'$ ;  $d^3r_j = L^3 d^3r_j'$ ;  $V = L^3$

$$P = \frac{1}{3} \frac{kT}{L^2} \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial L}\right)_T$$

$$Q = L^{3N} \int d^3r_1' \dots d^3r_N' \exp\{-\beta U(L\vec{r}_1', \dots, L\vec{r}_N')\}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial L} = 3NL^{3N-1} \frac{Q}{L^{3N}} - L^{3N} \beta \int d^3r_1' \dots d^3r_N' \left[ \sum_{j=1}^N \vec{r}_j' \frac{\partial U}{\partial(L\vec{r}_j')} \right] \exp(-\beta U)$$

$$\exp(-\beta U) = \frac{3N}{L} \frac{Q}{L^{3N}} - \frac{\beta}{L} \sum_{j=1}^N \int d^3r_1' \dots d^3r_N' \left( \vec{r}_j' \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_j'} \right) \exp(-\beta U)$$

$2 \overline{W^{(1)}} Q$

$$P = \frac{N}{L^3} kT - \frac{1}{3L^3} 2 \overline{W^{(1)}}$$

$$PV = NkT - \frac{2}{3} \overline{W^{(1)}}$$

- pro binární a centrální mezimolekulární síly:

$$PV = NkT - \frac{1}{6} \int r_{12} \frac{du(r_{12})}{dr_{12}} N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3r_1 d^3r_2$$

$$P = nkT - \frac{n^2}{6} \int r \frac{du(r)}{dr} g(r) d^3r$$

↑ radiační rozdělovací funkce

- pro kvantový systém se postupuje podobně:

$$PV = VkT \frac{1}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T; \quad \varphi_m = \frac{1}{V^N} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{r}_i\right); \quad \vec{p}_i \varphi_m = \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_i\right) \varphi_m$$

### III.12 ROZDĚLENÍ KONFIGURACE A HYBNOSTÍ SOUSTAVY OSCILÁTORŮ

29

- soustava částic vykonávající malé harmonické oscilace kolem rovnovážných poloh:  $H = \sum_i H_i$

$$H_i = \frac{1}{2m_i} p_i^2 + \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 q_i^2$$

- nové proměnné:  $p_i = \frac{1}{\sqrt{m_i}} p_i$ ;  $q_i = \sqrt{m_i} q_i$

$$H_i = \frac{1}{2} (p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2)$$

- klasické řešení pro 1 částici:  $d\omega(q) = \omega \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} \exp(-\frac{\beta\omega^2 q^2}{2}) dq$

- kvantové řešení:  $d\omega(q) = \rho(q) dq$

$$\rho(q) = \rho(q, \beta) = \frac{1}{\Omega} \sum_{n=0}^{\infty} \psi_n^2(q) \exp(-\beta E_n)$$

$$H\psi_n = E_n \psi_n; E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega; n = 0, 1, \dots$$

↓ delší výpočet (filozofie:  $\frac{d\rho}{dq} \sim q\rho$ )

$$\rho(q) = \sqrt{\frac{\Omega}{\pi}} \exp(-\Omega q^2); \hbar\Omega = \omega \hbar \left( \frac{\hbar\omega}{2kT} \right)$$

- podobně pro  $p$ : záměna  $q \rightarrow \frac{p}{\omega}$ ;  $\Omega \rightarrow \frac{\Omega}{\omega^2}$

$$\rho(p) = \sqrt{\frac{\Omega}{\pi\omega^2}} \exp(-\frac{\Omega p^2}{\omega^2})$$

- limitní případy:  $\hbar\omega \ll kT \Rightarrow \Omega \cong \frac{\beta\omega^2}{2} \rightarrow$  klasické řešení

$$\hbar\omega \gg kT \Rightarrow \Omega = \frac{\hbar\omega}{2} \rightarrow \rho(q) = \sqrt{\frac{\omega}{\pi\hbar}} \exp(-\frac{\omega q^2}{\hbar})$$

↑ nezávisí na  $T$ ;  $\rho(q) = \psi_0^2$   
↑ vlastní funkce s  $n=0$

### IV GRANDKANONICKÝ SOUBOR

#### IV.1 ZÁKLADNÍ PŘEDPOKLADY A DEFINICE

- systém s proměnným počtem částic se dá zobrazit pomocí množiny kanonických souborů s různým počtem částic  $N_1, \dots, N_M$

30

- jednotlivé členy grandkanonického souboru mají různý počet částic a tedy i různý počet stupňů volnosti  $\rightarrow$  každý člen má vlastní fázový prostor  $\Phi_N$  a vlastní fázovou hustotu  $\rho_N$  ( $N = (N_1, \dots, N_M)$ )

- klasicky:

$$d\omega_N = \rho_N d\Gamma_N; \rho_N = \rho(E(N^M); q^{(M)})$$

↑ pravděpodobnost, že systém s  $N$  částicemi je v elementu  $d\Gamma_N$

$$\text{- normováni: } \sum_{N=0}^{\infty} \int \rho_N d\Gamma_N = 1$$

- kvantově:

$$\omega_{mN} = \omega(E_{mN}) \quad ; \quad \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n \omega_{mN} = 1$$

↑ počet částic  
↑ kvantová čísla stavů

#### IV.2 GRANDKANONICKÉ ROZDĚLENÍ

- zkoumaný systém  $(E, N)$  a termostát  $(E^{(0)}, N^{(0)})$  tvoří celkový systém  $(E^*, N^*)$ ; zanedbání vzájemné interakce  $\rightarrow E^* = E + E^{(0)}; N^* = N + N^{(0)}$

$$\omega(E^*, N^*) = \omega(E, N) \cdot \omega(E^{(0)}, N^{(0)})$$

↓ podobně jako u kanonického souboru

$$\omega_{mN} = \frac{1}{\Theta} \exp(-\beta E_{mN} + \gamma N)$$

$$\Theta = \sum_{m, N} \exp(-\beta E_{m, N} + \gamma N)$$

↑ grandkanonická partiční funkce

- klasický popis:  $d\omega_N = \rho_N d\Gamma_N$

$$\rho_N = \frac{1}{\Theta} \exp(-\beta E_N + \gamma N); E_N = E_N(p^{(M)}, q^{(M)})$$

$$\Theta = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \exp(\gamma N) \int \exp(-\beta E_N) d\Gamma_N$$

- význam koeficientů  $\beta, \eta$ :

$$dU = -\frac{1}{\beta} d\left(\sum_{m,N} w_{m,N} \ln w_{m,N}\right) - \sum_j A_j da_j + \frac{\eta}{\beta} d\bar{N}$$

$$(E=U = \sum_{m,N} E_{m,N} w_{m,N}; \bar{N} = \sum_{m,N} N w_{m,N}; A_j = -\sum_{m,N} \frac{\partial E_{m,N}}{\partial a_j} w_{m,N})$$

- termodynamika:

$$dU = TdS - \sum_j A_j da_j + \mu d\bar{N}$$

- srovnání:  $S = -k \sum_{m,N} w_{m,N} \ln w_{m,N}; \beta = \frac{1}{kT}; \eta = \frac{\mu}{kT}$

- určení parametru  $d$ :  $\ln w_{m,N} = d - \beta E_{m,N} + \eta N \rightarrow$  vztah pro  $S$

$$S = -kd + k\beta U - k\eta \bar{N} \rightarrow d = \frac{U - TS + \mu \bar{N}}{kT}$$

$$\alpha = \frac{\Omega}{kT} \leftarrow \text{grandkanonický potenciál}$$

$$w_{m,N} = \exp\left(\frac{\Omega - E_{m,N} + \mu N}{kT}\right)$$

- zobecnění na vícekomponentový systém:

$$w_{m_1, \dots, m_k} = \exp\left(\frac{\Omega - E_{m_1, \dots, m_k} + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i}{kT}\right);$$

$$\Omega = -kT \ln \Theta;$$

$$\Theta = \sum_m \sum_{N_1, \dots, N_k} \exp\left(\frac{-E_{m, N_1, \dots, N_k} + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i}{kT}\right)$$

- vztah z termodynamiky:

$$d\Omega = -SdT - \sum_j A_j da_j - \sum_i \bar{N}_i d\mu_i \rightarrow \bar{N}_i = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i}\right)_{T, a_j}$$

#### IV.4 GRANDKANONICKÝ OPERÁTOR HUSTOTY

- výpočet grandkanonického operátoru hustoty bez znalosti energetického spektra

- formalismus druhého kvantování pro systémy s proměnným počtem částic

$$\hat{\rho} = \exp\left(\beta(\Omega - \hat{H} + \sum_i \mu_i \hat{N}_i)\right); \beta = \frac{1}{kT}$$

$$\bar{F} = \text{Tr}\{\hat{\rho} \hat{F}\}; S = -k \text{Tr}\{\hat{\rho} \ln \hat{\rho}\}$$

#### IV.4 GRANDKANONICKE' ROZDELENI' A ZAKON ENTROPIE

- grandkanonické rozdělení je rozdělení s maximální entropií

- metoda Lagrangeových multiplikátorů:

$$\psi = S + (d+1)k \cdot 1 - k\beta \bar{E} + k\eta \bar{N}$$

$$S = -k \sum_{m,N} w_{m,N} \ln w_{m,N}; 1 = \sum_{m,N} w_{m,N}; \dots$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial w_{m,N}} = 0 \Rightarrow \ln w_{m,N} = d - \beta E_{m,N} + \eta N$$

#### IV.5 VZTAH MEZI GRANDKANONICKÝM A KANONICKÝM ROZDELENÍM

- pevně zvolená  $N_1, \dots, N_k \rightarrow$  kanonické rozdělení

- fluktuace počtu částic:

$$\bar{N} = \sum_{m,N} N \exp\left(\frac{\Omega - E_{m,N} + \mu N}{kT}\right)$$

$$kT \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} = \sum_{m,N} (N^2 + N \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}) \exp\left(\frac{\Omega - E_{m,N} + \mu N}{kT}\right)$$

$$\overline{(\Delta N)^2} = \overline{N^2} - \bar{N}^2 = kT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} > 0$$

$$d\mu = -\nu dT + \nu dP; \nu = \frac{\nu}{\bar{N}}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \nu}\right)_T = \nu \left(\frac{\partial P}{\partial \nu}\right)_T$$

$$\nu = \frac{\nu}{\bar{N}}; \bar{N} = \frac{\nu}{\nu}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \nu}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \nu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \nu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \nu}\right)_{T,V} \left(-\frac{\bar{N}^2}{\nu}\right) = \frac{\nu}{\bar{N}} \bar{N} \left(\frac{\partial P}{\partial \nu}\right)_{T,\bar{N}}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -\frac{\bar{N}^2}{\nu^2} \left(\frac{\partial \nu}{\partial P}\right)_{T,\bar{N}}$$



$\hat{c}_i^+ |0, 0, \dots\rangle = \hat{c}_i^+ |vac\rangle$   
 $\uparrow$  kreační operátor částice do stavu  $\psi_i$   
 fermiony  $\Rightarrow [\hat{c}_i^+, \hat{c}_j^+]_+ = 0$ ;  $[\hat{c}_i, \hat{c}_j]_+ = 0$ ;  $[\hat{c}_i, \hat{c}_j^+]_+ = \delta_{ij}$   
 formalismus druhého kvantování  
 $[\hat{A}, \hat{B}]_+ = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$

- např. elektron, proton, neutron

- symetrická vlnová funkce:

$$\Psi_{ij}^{(s)}(\xi_1, \xi_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_i(\xi_1)\psi_j(\xi_2) + \psi_i(\xi_2)\psi_j(\xi_1)]$$

$$\Psi_{i_1, \dots, i_N}(\xi_1, \dots, \xi_N) = \sum_{\mathcal{P}} [\psi_{i_{\mathcal{P}(1)}}(\xi_1)\psi_{i_{\mathcal{P}(2)}}(\xi_2) \dots \psi_{i_{\mathcal{P}(N)}}(\xi_N)]$$

$|N_0, N_1, N_2, \dots\rangle \leftarrow$  reprezentace obsazených čísel  
 $N_i = 0, 1, 2, \dots$

$$\hat{a}_i^+ |0, 0, \dots\rangle = \hat{a}_i^+ |vac\rangle$$

$\uparrow$  kreační operátor částice do stavu  $\psi_i$

$$[\hat{a}_i^+, \hat{a}_j^+] = 0, [\hat{a}_i, \hat{a}_j] = 0, [\hat{a}_i, \hat{a}_j^+] = \delta_{ij}$$

bosony  $\Rightarrow$  formalismus druhého kvantování

- např. foton, fonon

- pokud se vlnové funkce částic nepřekrývají, pak  $|\psi^{(s)}\rangle \cong |\psi^{(a)}\rangle^2$

## V.2 VĀHOVÉ FAKTORY SOUSTAVY VOLNÝCH ČÁSTIC

- systém s  $N$  volnými identickými částicemi:

$$E = \sum_{\epsilon_i} m_i \epsilon_i \quad ; \quad N = \sum_{\epsilon_i} m_i$$

$\uparrow$  vlastní hodnoty  $\hat{H}$

- hladina  $\epsilon_i$  má degeneraci  $g_i$

- určíme počet vlastních funkcí s danou  $\epsilon_i$  a  $m_i$ :  $\Gamma_i$

- fermiony:  $g_i$  funkcí s  $N_i = 0, 1 \Rightarrow \Gamma_i = \binom{g_i}{m_i}$

$$\Gamma_{FD} = \prod_{\epsilon_i} \Gamma_i = \prod_{\epsilon_i} \frac{g_i!}{m_i!(g_i - m_i)!}$$

25

- bosony:  $g_i$  funkcí s  $N_i = 0, 1, 2, \dots \Rightarrow \Gamma_i = \binom{m_i + g_i - 1}{m_i}$

$$\Gamma_{BE} = \prod_{\epsilon_i} \Gamma_i = \prod_{\epsilon_i} \frac{(m_i + g_i - 1)!}{m_i!(g_i - 1)!}$$

- pro  $m_i \ll g_i$ :  $\Gamma_i = \frac{g_i^{m_i}}{m_i!} \leftarrow$  nerozlišitelnost částic

$$\Gamma_{HB} = \prod_{\epsilon_i} \Gamma_i = \prod_{\epsilon_i} \frac{g_i^{m_i}}{m_i!}$$

$\therefore S = k \ln \Gamma \rightarrow$  princip maxima entropie  $S \rightarrow$  rovnovážná rozdělení

## V.3 GRANDKANONICKÁ PARTIČNÍ FUNKCE A ROZDĚLOVACÍ ZÁKONY IDEÁLNÍCH PLYNŮ

- úprava  $\Theta$ :

$$\Theta = \sum_N \sum_m \exp[\beta(\mu N - E_{mN})]$$

$$\downarrow E_{mN} = \sum_i N_i \epsilon_i, \quad N = \sum_i N_i$$

$$\Theta = \prod_i \Theta_i; \quad \Theta_i = \sum_{N_i} \exp[\beta(\mu - \epsilon_i) N_i]$$

$\uparrow$  grandkanonická partiční funkce částic v  $i$ -tém stavu

- grandkanonický potenciál:  $\Omega = -kT \ln \Theta$

$$\Omega = \sum_i \Omega_i; \quad \Omega_i = -kT \ln \Theta_i$$

- střední počet částic v  $i$ -tém stavu:

$$\bar{N}_i = -\left(\frac{\partial \Omega_i}{\partial \mu}\right)_{T, V} = \sum_{N_i} N_i \exp[\beta(\Omega_i + (\mu - \epsilon_i) N_i)]$$

$$\bar{N}_i = \sum_{N_i} N_i w(N_i) \Rightarrow w(N_i) = \exp[\beta(\Omega_i + (\mu - \epsilon_i) N_i)]$$

- fermiony:  $N_i = 0, 1$ :

$$\Omega_i = -kT \ln(1 + \exp[\beta(\mu - \epsilon_i)])$$

$$\bar{N}_i = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_i - \mu)] + 1}$$

-  $\mu$  se určí z podmínky  $\sum_i \bar{N}_i = \bar{N}$

26

- bosony:  $N_i = 0, 1, 2, \dots$

$$\Theta_i = \sum_{N_i=0}^{\infty} \exp[\beta(\mu - \epsilon_i) N_i] = \frac{1}{1 - \exp[\beta(\mu - \epsilon_i)]}$$

- podmínka konvergence  $\rightarrow \mu < 0$

$$\Omega_i = kT \ln(1 - \exp[\beta(\mu - \epsilon_i)])$$

$$\bar{N}_i = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_i - \mu)] - 1}$$

- pro malý počet částic vzhledem k počtu stavů:

$$\bar{N}_i \cong 0 \cdot \omega_i(0) + 1 \cdot \omega_i(1)$$

$$\omega_i(1) \cong \omega_i(0) \exp[\beta(\mu - \epsilon_i)]$$

$\Downarrow$

$$\omega_i(0) \cong 1 \text{ pro } \exp[\beta(\mu - \epsilon_i)] \ll 1$$

$$\bar{N}_i = \exp[\beta(\mu - \epsilon_i)]$$

$\downarrow$  Maxwellův-Boltzmannův zákon

$$\Omega_i = -kT \exp[\beta(\mu - \epsilon_i)]$$

- oblast platnosti Maxwellova-Boltzmannova zákona:

$$\sum_i \bar{N}_i = \exp(\beta\mu) \sum_i \exp(-\beta\epsilon_i) = \bar{N} \Rightarrow \exp(\beta\mu) = \frac{\bar{N}}{n} \ll 1$$

$$n = \sum_i \exp(-\beta\epsilon_i) = \int \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right) \frac{V dp_x dp_y dp_z}{(2\pi\hbar)^3}$$

↑ kanonická partiční funkce 1 molekuly

$$n = \frac{V}{\lambda^3} \text{ ; } \lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m kT}}$$

$$\frac{\bar{N}}{n} \ll 1 \Rightarrow n \lambda^3 \ll 1$$

$n = \frac{\bar{N}}{V}$  ↑ platí pro malé hustoty a vysoké teploty

$$V = \bar{N} \lambda_0^3 \Rightarrow \lambda \ll \lambda_0$$

↑ průměrná vzdálenost mezi molekulami

## V.4 ROZDĚLENÍ VOLNÝCH ČÁSTIC A ZÁKON ENTROPIE

- částice ideálního plynu seřadíme do skupin stavů s blízkou energií:  $g_i, m_i$

- pro dané druhy částic máme vaňové faktory  $\Gamma \rightarrow S = k \ln \Gamma$

- hledáme maximum entropie  $S$  jako funkce všech  $m_i$  za podmínek:  $\bar{N} = \text{konst}$ ;  $\bar{E} = \text{konst}$ :

$$\chi = S - k\beta \sum_i m_i \epsilon_i + k\beta\mu \sum_i m_i$$

$$\frac{\partial \chi}{\partial m_i} = 0 \Rightarrow \bar{m}_i = \frac{g_i}{\exp[\beta(\epsilon_i - \mu)] + \sigma} \quad ; \quad \sigma = \begin{cases} +1 & \dots \text{fermiony} \\ 0 & \dots \text{Boltzmannův plyn} \\ -1 & \dots \text{bosony} \end{cases}$$

$$\bar{N}_i = \frac{\bar{m}_i}{g_i} = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_i - \mu)] + \sigma}$$

## VI. IDEÁLNÍ MAXWELLŮV-BOLTZMANNŮV PLYN

### VI.1 DEFINICE

- systémy řídicí se Maxwellovým-Boltzmannovým rozdělením  $\leftarrow$  malé hustoty, vysoké teploty

$$\lambda \ll \lambda_0 \quad ; \quad \lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m kT}} \quad ; \quad V = N \lambda_0^3$$

### VI.2 STAVOVÁ ROVNICE A TERMODYNAMICKÉ POTENCIÁLY

- normování Maxwellova-Boltzmannova rozdělení:

$$z \exp(\beta\mu) = N \quad ; \quad z = \sum_i g_i \exp(-\beta\epsilon_i)$$

↑ partiční funkce jedné molekuly

- grandkanonický potenciál:  $\Omega = \sum_i \Omega_i = -kT z \exp(\beta\mu)$

↑ pro  $i$ -tou hladinu

$$\Omega = F - G = -PV \Rightarrow PV = NkT$$

starová rovnice ideálního Maxwellova-Boltzmannova plynu

- Gibbsův potenciál:  $G = N\mu = NkT \ln\left(\frac{V}{\Lambda^3}\right)$
- voln energie:  $F = G - PV = G - NkT = -NkT \ln\left(\frac{eV}{N}\right)$

dal závislosti se zskaji z F, závisí na traru z

- jin odvozeni vztahu pro F:

$$F = -kT \ln Z; Z = \sum_m \exp(-\beta E_m) = z^N$$

$$\Downarrow E_m = \epsilon(i_1) + \dots + \epsilon(i_N)$$

$$Z = \frac{z^N}{N!} \approx \left(\frac{e z}{N}\right)^N; N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N$$

↑ nerozlišitelnost cstic

$$F = -kTN \ln\left(\frac{e z}{N}\right)$$

- klasick popis pohybu translace molekul:

$$Z = \int \exp(-\beta E) d^{(3)}p; d^{(3)}p = \frac{d^3p^{(3)} dq^{(3)}}{(2\pi\hbar)^3}$$

$$E = \epsilon_t + \epsilon_i^* = \frac{p^2}{2m} + \epsilon_i^*$$

energie vnitrnch stupně volnosti (elektronových stavů, vibraci, rotaci, ...)

↓

$$Z = z_t \cdot z^*$$

$$z_t = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int \exp(-\beta \epsilon_t) d^3p d^3q = \frac{V}{\lambda^3}; \lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}}$$

$$z^* = \sum_i \exp(-\beta \epsilon_i^*)$$

- vztah pro volnou energii:  $F = -NkT \ln\left(\frac{eV z^*}{\lambda^3}\right); \nu = \frac{V}{N}$

$$F = -NkT \ln(e\nu) + N f(T); f(T) = -kT \ln\left(\frac{z^*}{\lambda^3}\right)$$

- stavov rovnice:  $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \Rightarrow PV = NkT$

- entropie:  $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = Nk \ln(e\nu) - N f'(T)$

- energie:  $U = F + TS = N f(T) - NT f'(T)$

$U = U(T)$  ... energie zvis pouze na teplot

- Gibbsv potenciál:  $G = F + PV = F + NkT = N f(T) + NkT \ln\left(\frac{P}{kT}\right)$

- entropie:  $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = Nk \ln\left(\frac{ekT}{P}\right) - N f'(T)$

- tepeln kapacity:  $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -NT f''(T)$

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = Nk - NT f''(T)$$

↑ Mayerv vztah

- rovnice vratn adiabaty ( $\delta S = 0$ ):

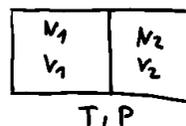
$$Nk \frac{dV}{V} - N f''(T) \delta T = 0 \Leftrightarrow f''(T) = -\frac{C_V}{T}; k = C_P - C_V$$

$$\Downarrow (\alpha - 1) \frac{dV}{V} + \frac{dT}{T} = 0; \alpha = \frac{C_P}{C_V}$$

$$\Downarrow TV^{\alpha-1} = \text{konst}$$

Poissonova konstanta

### VI.3 ILUSTRACE GIBBSOVA PARADOXU



- sprvn popis:

$$F_i = -N_i kT \ln\left(\frac{eV_i}{N_i}\right) + N_i f(T)$$

$$F = -NkT \ln\left(\frac{eV}{N}\right) + N f(T)$$

$$\Delta F = F - (F_1 + F_2) = 0 \Rightarrow \Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V = 0$$

- nekorigovno na nerozliitelnost cstic:

$$Z = \Omega^N \rightarrow F = -kT \ln Z = -NkT \ln \Omega + N f(T)$$

$$\Omega = \frac{V}{\lambda^3} \Omega^* \quad f(T) = -kT \ln\left(\frac{\Omega^*}{\lambda^3}\right)$$

$$\Delta F = N_1 kT \ln \frac{N_1}{N} + N_2 kT \ln \left(\frac{N_2}{N}\right); \leftarrow \frac{N_1}{N} = \frac{V_1}{V}$$

$$\Delta S = N_1 k \ln \left( \frac{N_1}{N} \right) + N_2 k \ln \left( \frac{N_2}{N} \right) \neq 0$$

#### VI.4 KLASICKÝ PLYN. EKVIPARTIČNÍ TEOREM.

- ekvipartiční teorem: na každou proměnnou vystupující v klasickém hamiltonianu kvadraticky připadá energie  $\frac{1}{2}kT$

- počet stupňů volnosti  $\nu$ -atomové molekuly,  $\nu = 3N$ :

monoatomární molekula:	translace	rotace	vibrace
	$\nu_t = 3$	$\nu_r = 0$	$\nu_v = 0$
Lineární molekula:	$\nu_t = 3$	$\nu_r = 2$	$\nu_v = 3N - 5$
nelineární molekula:	$\nu_t = 3$	$\nu_r = 3$	$\nu_v = 3N - 6$

- celkový počet kvadratických veličin:

$$L = \nu_t + \nu_r + 2\nu_v$$

- střední energie molekuly:  $\bar{E} = \frac{L}{2} kT$

- měrná tepla:  $c_v = \frac{L}{2} k$ ;  $c_p = \frac{L+2}{2} k$

- rozdělení energie molekul plynu:

$$dn_{\bar{E}} = \text{konst} \exp(-\beta \bar{E}) \frac{d\Phi(\bar{E})}{d\bar{E}} d\bar{E}$$

$\Phi(p, q)$  -- kvadratická forma  $L$  proměnných  $\Rightarrow$

$$\Rightarrow \Phi(\bar{E}) = \text{konst} \cdot \bar{E}^{\frac{L}{2}}$$

$$dn_{\bar{E}} = \frac{\beta^{\frac{L}{2}}}{\Gamma(\frac{L}{2})} \bar{E}^{\frac{L}{2}-1} \exp(-\beta \bar{E}) d\bar{E}$$

- určení funkce  $f(T)$ :  $c_v = -T f''(T)$ ;  $c_v = \text{konst}$

$$f(T) = -c_v T \ln(kT) - k \xi T + E_0$$

chemická konstanta

- vnitřní energie klasického plynu:  $U = NE_0 + Nc_v T$

49

#### VI.5 MONOATOMÁRNÍ PLYN

- vzácné plyny, páry některých kovů

- roli hrají elektronové stavy  $\epsilon_n^*$ :

$$n^*(T) = \sum_i \exp(-\beta \epsilon_n^*)$$

- degenerace elektronových hladin:

- vazba spinových a orbitálních momentů - Russelova-

- Saundersova vazba:  $J = |L-S|; L-S+1, \dots, L+S$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{celkový moment}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{celkový orbitální moment}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{celkový spinový moment}}$

$J \rightarrow 2J+1$  stavů

- celkový počet možných orientací obou momentů:

$$\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1) = (2L+1)(2S+1)$$

- partiční suma:  $n^*(T) = \sum_n \sum_{J_n} (2J_n+1) \exp[-\beta \epsilon_n^*(m, J_n)]$

$$n^*(T) = \exp(-\beta \epsilon_0^*) \sum_n \sum_{J_n} (2J_n+1) \exp(-\beta \Delta \epsilon_n^*)$$

$$\Delta \epsilon_n^* = \epsilon_n^*(m, J_n) - \epsilon_n^*(m, J_0) = \epsilon_n^*(m, J_n) - \epsilon_0^*$$

energie základního stavu

$$\Delta \epsilon_n^* \approx eV; \quad kT = 1eV \Leftrightarrow T = 11606K$$

$kT \ll \Delta \epsilon_n^* \Leftrightarrow$  atomy jsou v základním stavu

- ionizační teplota:  $k \theta_{ion} = \Delta \epsilon_{ion}^*$

↑  
ionizační energie

- pro  $T \ll \theta_{ion}$ :  $n^*(T) = \sum_J (2J+1) \exp(-\beta \epsilon_0^*(J))$

- pro  $L=0$ :  $n^*(T) = (2S+1) \exp(-\beta \epsilon_0^*)$

$$f(T) = -\frac{3}{2} kT \ln(kT) - kT \ln \left[ (2S+1) \left( \frac{m}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \epsilon_0^*$$

$$c_v = \frac{3}{2} k; \quad c_p = \frac{5}{2} k$$

48

$$f_e = \ln \left[ (2S+1) \left( \frac{m v}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

↑ chemická konstanta  
↑ měrné teplo určeno pouze translačním pohybem

- pro jemnou strukturu:  $\epsilon_0^*(J) = \epsilon_0 + \frac{1}{2} A J(J+1)$   
↑ konstanta

(pravidlo intervalů jemné struktury:  $\Delta \epsilon = \epsilon_0^*(J) - \epsilon_0^*(J-1) = A$ )

$$\Delta \epsilon \approx 10^{-2} \text{ eV} \ll kT : n^*(T) = \exp(-\beta \epsilon_0) \sum_J (2J+1) = (2L+1)(2S+1) \cdot \exp(-\beta \epsilon_0)$$

- podobně se zahrne i hyperjemná struktura čar

### VII.6 DVOUATOMOVÝ PLYN

- disociační teplota:  $k \Theta_{dis} = \epsilon_{dis}$   
↑ disociační energie  $\approx \text{eV}$

- zabýváme se teplotama  $T \ll \Theta_{dis}$   
 $E = \epsilon_t + \epsilon_e + \epsilon_r + \epsilon_n$   
↑ translace ↑ elektronové stavy ↑ vibrace jader atomů ↑ rotace molekuly

$$N = N_t \cdot N_e \cdot N_r \cdot N_n$$

- translace:  $N_t = V \left( \frac{m k T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$

- elektronové stavy:  $N_e = g \cdot \exp(-\beta \epsilon_0)$   
↑ degenerační parametr ↑ energie základního stavu

- vibrace: harmonické kmity

$$\epsilon_n(n) = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$$

$$N_n = \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-(n + \frac{1}{2}) \beta \hbar \omega] = \frac{2}{\sinh(\frac{\beta \hbar \omega}{2})}$$

- rotace: energie symetrického rotaátoru  
 $\epsilon_n(k) = \frac{\hbar^2}{2I} k(k+1)$   
↑ k... kvantové rotační číslo  
↑ I moment setrvačnosti molekuly

- pro různé atomy:  $k=0,1,2,\dots$

$$N_n = \sum_k (2k+1) \exp[-k(k+1)\tau]; \tau = \frac{\Theta_n}{T}; \Theta_n = \frac{\hbar^2}{2Ik}$$

↑ degenerační faktor

- volná energie:  $F = -kT \ln \left( \frac{Z}{N} \right) \Rightarrow F = F_t + F_e + F_r + F_n$   
- vnitřní energie:  $U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \Rightarrow U = U_t + U_e + U_r + U_n$

### VII.7 VIBRACE DVOUATOMOVÝCH MOLEKUL

- volná energie:  $F_r = -NkT \ln(N_n)$

$$F_r = \frac{1}{2} N \hbar \omega + NkT \ln[1 - \exp(-\beta \hbar \omega)]$$

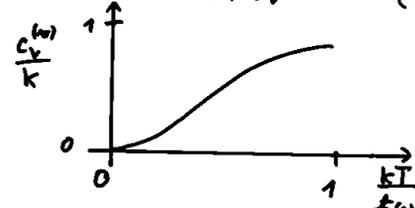
energie nulových kmity

- vibrační část vnitřní energie:  $U_r = F_r - T \left( \frac{\partial F_r}{\partial T} \right)_V$

$$U_r = NkT \frac{\nu}{\exp(\nu)-1}; \nu = \frac{\Theta_r}{T}; k \Theta_r = \hbar \omega$$

- vibrační část měrného tepla:

$$c_v^{(v)} = \frac{1}{N} \left( \frac{\partial U_r}{\partial T} \right)_V = k \nu^2 \frac{\exp(\nu)}{(\exp(\nu)-1)^2}$$



- oblast nízkých teplot:  $T \ll \Theta_r$

$$U_r = N \hbar \omega \exp(-\nu); c_v^{(v)} = k \nu^2 \exp(-\nu)$$

$$T \rightarrow 0 \Rightarrow U_r \rightarrow 0; c_v^{(v)} \rightarrow 0$$

- oblast vysokých teplot:  $T \gg \Theta_r$

$$U_r = NkT; c_v^{(v)} = k$$

↑ jako klasický popis:  $N_n = \frac{1}{2\pi \hbar} \int dp dq \exp(-\beta \epsilon) = \frac{I}{\Theta_r}$   
 $\epsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2$

$$F_{\text{rot}} = -NkT \ln \left( \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \right)$$

$$\xi_{\text{rot}} = -\ln(k\Theta_{\text{rot}}) = -\ln(\lambda \omega)$$

### VII.8 ROTACE DVOUATOMOVÝCH MOLEKUL S RŮZNÝMI ATOMY

- "rotační teplota":  $\Theta_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2kI}$ ;  $\Theta_{\text{rot}} \in (2, 100) \text{ K}$

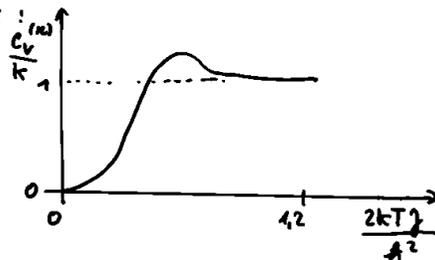
za pokojových teplot jsou rotační stavy excitované

- pro dvouatomový plyn:

$$\Omega_{\text{rot}} = \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1) \exp[-k(k+1)\tau]; \quad \tau = \frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}$$

$$F_{\text{rot}} = -NkT \ln \Omega_{\text{rot}}; \quad C_V^{(\text{rot})} = \frac{1}{N} T \left( \frac{\partial^2 F_{\text{rot}}}{\partial T^2} \right)_V$$

- numerický výsledek:



- oblast nízkých teplot:

$$\Omega_{\text{rot}} \cong 1 + 3 \exp(-2\tau); \quad \tau \gg 1$$

$$F_{\text{rot}} = -3NkT \exp\left(-\frac{2\Theta_{\text{rot}}}{T}\right)$$

$$C_V^{(\text{rot})} = 12Nk \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{2\Theta_{\text{rot}}}{T}\right)$$

- oblast vysokých teplot:

$$\Omega_{\text{rot}} = 2 \exp\left(\frac{\tau}{4}\right) \sum_{k=0}^{\infty} \left(k + \frac{1}{2}\right) \exp\left[-\left(k + \frac{1}{2}\right)^2 \tau\right] \cong 2 \exp\left(\frac{\tau}{4}\right)$$

$$\int_{\frac{1}{2}}^{\infty} y \exp(-\tau y^2) dy = \frac{1}{\Theta_{\text{rot}}}$$

$$F_{\text{rot}} = -NkT \ln \left( \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} \right)$$

$$C_V^{(\text{rot})} = k \leftarrow \text{klasický výsledek}$$

45

- pro oblast vysokých teplot se výsledek dá odvodit klasicky: 46

$$E_{\text{rot}} = \frac{1}{2I} \left( p_{\varphi}^2 + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} p_{\varphi}^2 \right)$$

$$\Omega_{\text{rot}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^{\pi} d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\varphi} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{\vartheta} \exp(-\beta E_{\text{rot}})$$

- chemická konstanta:  $\xi_{\text{rot}} = \ln \left( \frac{2T}{\lambda^2} \right)$

- intermediaální oblast: Eulerův vzorec

$$\sum_{n=a}^{\infty} f(n) = \int_a^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f'(a) - \frac{1}{12} f''(a) + \frac{1}{720} f'''(a) - \dots$$

### VII.9 ROTACE DVOUATOMOVÝCH MOLEKUL SE STEJNÝMI ATOMY

- nutnost započítat symetrii vlnové funkce

$$\Psi = \phi_e \cdot \phi_n \cdot R(\vartheta, \varphi) \cdot \chi(\Omega_1, \Omega_2)$$

$\uparrow$  rotační vlnová funkce  
 $\uparrow$  spinová vlnová funkce jader  
 $\uparrow$  operátor permutace částic

- spinová vlnová funkce: pro  $\Omega_{\text{rot}} = \pm \frac{1}{2}$

- symetrická spinová funkce:  $S=1, S_{\text{rot}} = 1, 0, -1$

$$\chi_{+}(1)\chi_{+}(2); \chi_{+}(1)\chi_{-}(2) + \chi_{-}(1)\chi_{+}(2); \chi_{-}(1)\chi_{-}(2)$$

- ortostavy

- antisymetrická spinová funkce:  $S=0$

$$\chi_{+}(1)\chi_{-}(2) - \chi_{-}(1)\chi_{+}(2)$$

- parastavy

- celková vlnová funkce je buď symetrická (bosony) nebo antisymetrická (fermiony)

- poměr příspěvků od ortostavů a parastavů se mění s teplotou  $\rightarrow$  určování statistiky a spinů jader

## V.10 POLYATOMÁRNÍ PLYN

- vibrace: je 3N-5 (lineární molekuly) nebo 3N-6 (nelineární molekuly) vibračních stupňů volnosti:

$$F_v = NkT \sum_{\alpha} \ln [1 - \exp(-\beta \hbar \omega_{\alpha})]$$

$$\Theta_{\alpha} = \frac{\hbar \omega_{\alpha}}{k}; \quad \Theta_{\alpha} \approx 10^4 \text{ K}$$

- pro pokojové teploty je  $\beta \hbar \omega_{\alpha} \gg 1 \Rightarrow$  příspěvek vibračních stupňů volnosti je zanedbatelný

- vysoké teploty:  $kT \gg \hbar \omega_{\alpha} \Rightarrow \exp(-\beta \hbar \omega_{\alpha}) \approx 1 - \beta \hbar \omega_{\alpha}$

$$C_v^m = k \nu_{\alpha}; \quad \nu_{\alpha} = - \sum_{\alpha} \ln(\hbar \omega_{\alpha})$$

$$\nu_{\alpha} = \sum_{\alpha} 1$$

- rotace: molekuly jsou obvykle těžké  $\Rightarrow$  aproximace "vysokých teplot"

- lineární molekuly:  $\nu_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma \Theta_{\text{rot}}}$   
 počet prvků symetrie

$$F_r = NkT \ln \left( \frac{\sigma \Theta_{\text{rot}}}{T} \right)$$

- nelineární molekuly:

- model nesymetrického setrvačnicku s momenty setrvačnosti  $\{J_1, J_2, J_3\}$ :

$$\nu_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi T^3}{\Theta_1 \Theta_2 \Theta_3}}; \quad \Theta_i = \frac{\hbar^2}{2k J_i}$$

- kvantově:  $J_1 = J_2 = J_3 \rightarrow$  kvantový rotátor

$J_1 = J_2 \neq J_3 \rightarrow$  symetrický setrvačnick

$$E_{\text{rot}}(K, M) = K(K+1)k\Theta_1 + M^2k(\Theta_3 - \Theta_1)$$

$$\nu_{\text{rot}} = \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{M=-K}^K \exp[-\beta E_{\text{rot}}(K, M)]$$

$J_1 \neq J_2 \neq J_3 \rightarrow$  složité

## V.11 SMĚS IDEÁLNÍCH PLYNŮ

- volná energie směsi je součtem volných energií jednotlivých plynů:  $F = \sum_i F_i$

$$F_i = -N_i kT \ln \left( \frac{eV_i}{N_i} \right) + N_i f_i(T); \quad f_i(T) = -kT \ln \left( \frac{M_i \lambda_i^3}{2\pi^2} \right)$$

↑  
pro i-tý plyn

- starová rovnice i-tého plynu:  $P_i = - \left( \frac{\partial F}{\partial V_i} \right)_T$   
 $P_i = \frac{N_i kT}{V_i}$

- izotermicko-izobarické smíchání vzájemně nereagujících plynů:  $N = \sum_i N_i, V_i = V$

- volná energie před smícháním:

$$F^{(0)} = \sum_i \left[ -N_i kT \ln \left( \frac{eV_i}{N_i} \right) + N_i f_i(T) \right]$$

- volná energie po smíchání:

$$F^{(M)} = \sum_i \left[ -N_i kT \ln \left( \frac{eV}{N_i} \right) + N_i f_i(T) \right]$$

- starová rovnice směsi:

$$P = P^{(M)} = - \left( \frac{\partial F^{(M)}}{\partial V} \right)_{T, N_i} = N \frac{kT}{V}$$

$$P = \sum_i P_i; \quad P_i = C_i P; \quad C_i = \frac{N_i}{N}$$

↑  
Daltonův zákon parciálních tlaků  
↑  
koncentrace

- změna volné energie:

$$\Delta F = F^{(M)} - F^{(0)} = NkT \sum_i C_i \ln C_i \leq 0$$

↑  
při míchání dochází k poklesu volné energie

- entropie smíchání:  $\Delta S = S^{(M)} - S^{(0)} = -Nk \sum_i C_i \ln C_i \geq 0$

- vnitřní energie:  $\Delta U = \Delta F + T\Delta S = 0$

- Gibbsův potenciál směsi:  $G^{(M)} = F^{(M)} + PV \rightarrow$  chemický

$$\text{potenciál } \mu_i^{(M)}: \mu_i^{(M)} = kT \ln \left[ \frac{C_i P \lambda_i^3}{kT} \right]$$

## VII.12 CHEMICKÉ REAKCE V PLYNOVÉ SMĚSI

49

- rovnovážné koncentrace se určí z podmínky chemické rovnováhy:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0; \quad P = \text{konst}; \quad T = \text{konst}$$

↑  
stochiometrické koeficienty

- pro ideální plyn v rovnováze:

$$\mu_{oi} = kT \ln P_{oi} + h_i(T); \quad P_{oi} = C_{oi} P = \frac{N_{oi}}{N_0} P$$

$$h_i(T) = f_i(T) - kT \ln(kT)$$

- rovnice chemické rovnováhy:

$$\prod_i P_{oi}^{\nu_i} = K_p(T) = \exp(-\beta \sum_i \nu_i h_i)$$

← Guldbergův-Waageův zákon

$$\prod_i C_{oi}^{\nu_i} = \bar{p}^{\nu} K_p(T) = K_c(P, T)$$

↑  
konstanty chemické rovnováhy

$$\nu = \sum_i \nu_i$$

- tepelný efekt reakce:  $Q_p = \Delta H = kT^2 \left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p$

- zákon reakce:  $\frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dN_n}{\nu_n}$

$$\frac{N_1 - N_{01}}{\nu_1} = \frac{N_2 - N_{02}}{\nu_2} = \dots$$

↓  
vztah pro  $N_{01}, \dots, N_{0n}$  + Guldbergův-Waageův zákon → určení  $N_{01}, \dots, N_{0n}$

- vyjádření  $K_p(T)$ :

$$K_p(T) = \prod_i \left[ \left( \frac{m_i}{2\pi k T} \right)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{1}{2}} h_i^*(T) \right]^{\nu_i}$$

- klasické přiblížení:  $h_i(T) = -\frac{1}{2} (l_i + 2) kT \ln(kT) - kT \xi_i + \epsilon_{oi}$

↑  
počet kvadratických proměnných v hamiltonianu

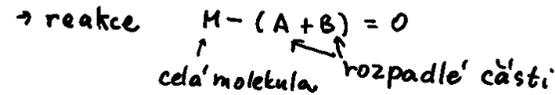
$$K_p(T) = \exp(\xi) (kT)^{\ell} \exp\left(\frac{I}{kT}\right)$$

$$\xi = \sum_i \nu_i \xi_i; \quad \ell = \frac{1}{2} \sum_i (l_i + 2) \nu_i; \quad I = - \sum_i \nu_i \epsilon_{oi}$$

## VII.13 DISOCIACE MOLEKUL. DISOCIACNÍ ROVNOVÁHA.

50

- pro termální disociaci dvouatomové molekuly →



$$\nu_M = 1; \quad \nu_A = \nu_B = -1$$

$$K_p(T) = b (kT)^{-\frac{1}{2}} \frac{h_M^*}{h_A^* h_B^*}; \quad b = \left( \frac{2\pi k^2 m_M}{m_A m_B} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$h_A^* = g_A \exp\left(-\frac{\epsilon_{0A}}{kT}\right); \quad h_B^* = g_B \exp\left(-\frac{\epsilon_{0B}}{kT}\right)$$

↑  
váhový faktor hladiny s  $\epsilon_{0A}$       váhový faktor hladiny s  $\epsilon_{0B}$

- partiční funkce celé molekuly:  $h_M^* = h_e h_{ns} h_{nv}$

$$h_e = g_M \exp\left(-\frac{\epsilon_{0M}}{kT}\right)$$

$$h_{ns} = \frac{I}{\Theta_r}$$

$$h_{nv} = \frac{T}{\Theta_v}$$

↓

$$K_p(T) = a \frac{1}{(kT)} \exp\left(\frac{I}{kT}\right); \quad a = \frac{b g_M}{g_A g_B \Theta_r^2 \Theta_v}$$

$$I = I_{dis} = \epsilon_{0A} + \epsilon_{0B} - \epsilon_{0M} = k \Theta_{dis}$$

↑  
disociační energie molekuly

- Guldberg-Waageův zákon:  $\frac{C_{0M}}{C_{0A} C_{0B}} = p K_p(T)$

$$C_{0M} = \frac{N_{0M}}{N_0}; \quad C_{0A} = \frac{N_{0A}}{N_0}; \quad C_{0B} = \frac{N_{0B}}{N_0}; \quad N_0 = N_{0A} + N_{0B} + N_{0M}$$

$$N_M - N_{0M} = -(N_A - N_{0A}) = -(N_B - N_{0B}) \Rightarrow$$

$$\delta = \frac{N_{0A}}{N_M + N_A} = \frac{1}{\sqrt{1 + p K_p(T)}}$$

↑  
stupeň disociace

$$PK_p(T) \cong \frac{N}{V} \left( \frac{2\pi kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{T^2}{\Theta_s \Theta_n} \exp\left(-\frac{\Theta_{dis}}{T}\right)$$

$\uparrow$   
 $P = \frac{NkT}{V}$   
 $\ll 1$

- pro  $T \cong \Theta_{dis} \cong 10^4 K$ ;  $\Theta_s = 10^3 K$ ;  $\Theta_n = 1 K$ ;  $\frac{N}{V} = 10^{25} m^{-3}$ ,  
 $m = 10^{-26} kg \Rightarrow PK_p = 10^{-5} \Rightarrow \delta \approx 1 \Rightarrow$  už při  $T \cong \Theta_{dis}$

je většina molekul disociována

- tepelný výtežek disociace:  $Q_p^{dis} = -\left(\frac{3}{2}kT + I\right) \Delta M < 0$

$\frac{3}{2}kT - 2 \cdot \frac{3}{2}kT = -\frac{3}{2}kT$   
 rozdíl entalpií  $H = C_p T$   
 endotermická reakce disociační práce

- proces molizace - spojování molekul a atomů

### VI.14 IONIZACE ATOMŮ. IONIZAČNÍ ROVNOVÁHA.

- pro termální ionizaci

- ionizace popsána rovnicí:  $N_i - N_{i+1} - e = 0$ ;  $i = 1, 2, 3, \dots$   
 $\uparrow$   
 i-násobně ionizovaný atom

$$\frac{C_{oi}}{C_{oi+1}} = PK_p^{(i+1)}(T); \quad C_{oe} = C_{o1} + 2C_{o2} + \dots$$

$\uparrow$   
plyn je elektricky neutrální

$$K_p^{(i+1)} = \left( \frac{2\pi kT}{m_e} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{(kT)^{\frac{5}{2}}} \frac{N_i}{N_{i+1} N_e}; \quad N_e = g_e = 2$$

$\ll$   
 $N_{i+1} = g_{i+1} \exp(-\beta E_{oi+1})$   
 $N_i = g_i \exp(-\beta E_{oi})$

$$K_p^{(i+1)}(T) = \frac{g_i}{2g_{i+1}} \left( \frac{2\pi kT}{m_e} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{(kT)^{\frac{5}{2}}} \exp\left(\frac{I}{kT}\right); \quad I = E_{oi+1} - E_{oi}$$

- pro jednoduchou ionizaci:

$$i_1 = \frac{N_{o1}}{N_{o1} + N_1} = \frac{1}{\sqrt{1 + PK_p^{(1)}(T)}}$$

stupeň ionizace celkový počet atomů na počátku

- plyn je téměř úplně ionizovaný při  $T \cong \Theta_{ion}$

- rekombinace:  $Z_1 + e = Z_0$

### VI.15 MAGNETICKÉ VLASTNOSTI BOLTZMANNHOVA PLYNU.

- hamiltonián atomu ve vnějším poli  $\vec{B} = (0, 0, B)$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \gamma_0 (\hat{L} + 2\hat{S}) \vec{B} + \frac{e^2}{8\pi m} \sum_d \frac{|\vec{B} \cdot \vec{r}_d}{r_d^3}$$

$\gamma_0 = \frac{e\hbar}{2m} \dots$  Bohrov magneton

- pro  $L=S=0$ :

$$E^* = E_0^* + \frac{e^2}{8\pi m} \langle \sum_d \frac{|\vec{B} \cdot \vec{r}_d|^2}{r_d^3} \rangle = E_0^* + \frac{e^2 B^2}{8\pi m} \sum_d \langle x_d^2 + y_d^2 \rangle$$

sférická symetrie:  $\langle x_d^2 \rangle = \langle y_d^2 \rangle = \langle z_d^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r_d^2 \rangle$

$$\Delta E = E^* - E_0^* = \frac{e^2 B^2}{12\pi m} \sum_d \langle r_d^2 \rangle$$

- pro  $\Delta E \ll kT$ :

$$N^* = N_0^* \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = N_0^* \left(1 - \frac{e^2 B^2}{12\pi m kT} \sum_d \langle r_d^2 \rangle\right)$$

- volná energie:  $F^* = -NkT \ln N^*$

$$F^* = F_0^* + \frac{N e^2 B^2}{12\pi m} \sum_d \langle r_d^2 \rangle$$

- magnetický moment atomu:  $\langle m \rangle = -\frac{1}{N} \left( \frac{\partial F^*}{\partial B} \right)_T$

$$\langle m \rangle = -\frac{e^2 B}{6\pi m} \sum_d \langle r_d^2 \rangle$$

$\chi = -\frac{n d_0 e^2}{6\pi m} \sum_d \langle r_d^2 \rangle$   
 $\uparrow$   
 permeabilita diamagnet

- pro  $L, S$  nenulové: člen lineární v  $B$  dominuje

$$\Delta E_J = \gamma_0 \langle J | H | (\hat{L} + 2\hat{S}) B | J \rangle$$

$\uparrow$   
výsledný moment

$$\Delta E_J = g \gamma_0 B M; \quad g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

$\uparrow$   
Landéův faktor

$$N^* = N_0^* \int_{M=-J}^J \exp(-M \delta); \quad \delta = \frac{g \gamma_0 B}{kT}$$

- pro  $\beta \ll 1$ :  $\chi = (2J+1) \chi_0 [1 - \frac{1}{6} \beta^2 J(J+1)]$

$F = F_0 - \frac{1}{6} NkT J(J+1) \beta^2$

$\chi = \frac{n \mu_0 g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} \leftarrow$  paramagnet

- pro lineární a kvadratický člen:

$\chi = a_0 + \frac{a_1}{T} \leftarrow$  Curieův zákon

### VII IDEÁLNÍ FERMIONOVÝ PLYN

#### VII.1 NERELATIVISTICKÝ PLYN

- soustava volných fermionů = Fermiho-Diracův plyn

- uvažujeme plyn bez vnitřních stupňů volnosti  $\leftarrow$

$\leftarrow$  započten jen translační pohyb

- počet kvantových stavů:

$d\Gamma = \frac{g}{(2\pi\hbar)^3} dV d^3p$   $\int dV = V$   
 $d^3p = 4\pi p^2 dp$

$g = 2D+1$   
 $\nearrow$  spinové kvantové číslo  
 degenerační faktor

$d\Gamma_E = \frac{gV}{2\pi^2 \hbar^3} p^2 \frac{dp}{dE} dE$  ;  $E = E(p)$

- pro nerelativistické částice:  $E = \frac{p^2}{2m}$

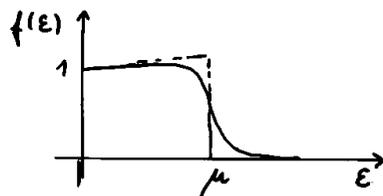
$d\Gamma_E = \frac{gV m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} dE$

- rozdělovací zákon:

$\bar{N}_i = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_i - \mu)] + 1} = f(\epsilon_i)$

- střední počet fermionů:

$d\bar{N}_E = f(E) d\Gamma_E$



- hustota částic:  $n = \frac{N}{V} = \frac{1}{V} \int d\bar{N}_E = \frac{g m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty f(E) \sqrt{E} dE$  54

$n = n(\mu, T) \Rightarrow \mu = \mu(n, T)$

- vnitřní energie:  $U = \int_0^\infty \epsilon d\bar{N}_E = \frac{gV m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \epsilon^{3/2} f(\epsilon) d\epsilon$

- grandkanonický potenciál:  $\Omega = \sum_i \Omega_i$ :

$\Omega = -kT \int_0^\infty d\Gamma_E \ln [1 + \exp[\beta(\mu - \epsilon)]] = - \frac{\sqrt{2} gV m^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \epsilon^{3/2} f(\epsilon) d\epsilon$

$\Omega = -PV \Rightarrow P = P(T, \mu)$   
 $\mu(T, m) \} \Rightarrow P = P(T, m)$

$PV = -\Omega = \frac{2}{3} U$

tlak nerelativistického ideálního fermionového plynu je roven  $\frac{2}{3}$  objemové hustoty energie

- určení entropie:  $S = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} \rightarrow$  rovnice adiabaty:

$VT^{2/3} = \text{konst}$

- určení tlaku:  $N = - \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} \Rightarrow P = nkT + \Delta P$

$\Delta P = \frac{\sqrt{2} g m^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \epsilon^{3/2} f(\epsilon) d\epsilon$

korekce k tlaku ideálního Boltzmannova plynu - důsledek Pauliho vylučovacího principu - kvantový jev

- první korekce k Boltzmannovu plynu:  $\exp[\mu(\epsilon - \mu)] \gg 1$

$P = nkT \left( 1 + \frac{m\lambda^3}{2\sqrt{\pi} g} \right)$  ;  $\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m kT}}$

#### VII.2 RELATIVISTICKÝ PLYN

- energie:  $\epsilon = \sqrt{c^2 p^2 + m^2 c^4}$

- hustota stavů:  $d\Gamma_E = \frac{gV}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \sqrt{\epsilon^2 - m^2 c^4} \epsilon d\epsilon$

- hustota částic:  $n = \frac{g}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_{mc^2}^\infty \sqrt{\epsilon^2 - m^2 c^4} \epsilon f(\epsilon) d\epsilon$

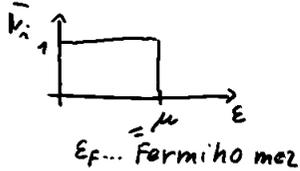
určí se  $\mu = \mu(T, m)$

- platí:  $U - 3PV = \frac{g m^2 c V}{2 \pi^2 \hbar^3} \int_{mc^2}^{\infty} \sqrt{E^2 - m^2 c^4} f(E) dE \geq 0$  <sup>55</sup>

### VII.3 ÚPLNĚ DEGENEROVANÝ PLYN

- pro nízké teploty:

- limita  $T \rightarrow 0$ :  $\bar{N}_i = 1$  pro  $\epsilon_i < \mu$   
 $\bar{N}_i = 0$  pro  $\epsilon_i > \mu$



- hustota částic:  $d\bar{N}_E = \frac{g V m^2}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} dE$  ( $0 \leq E \leq \mu$ )

$$\epsilon_F = \mu_0 = \left( \frac{6 \pi^2}{g} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m} n^{\frac{2}{3}}$$

- vnitřní energie:  $U_0 = \int_0^{\mu_0} \epsilon d\bar{N}_E = \frac{3}{5} N \mu_0$

- tlak:  $PV = \frac{2U}{3}$  (nerelativisticky)  $\Rightarrow P_0 = \frac{2}{5} n \mu_0 = \text{konst. } n^{\frac{5}{3}}$

- podmínka degenerace:  $kT \ll \mu_0$   
 $kT \ll \frac{\hbar^2 m^{\frac{2}{3}}}{m} \Leftrightarrow n \lambda^3 \gg 1$

$$V = N a^3 \Rightarrow \frac{N}{V} = \frac{1}{a^3}$$

$kT \ll \frac{\hbar^2}{m a^2}$   
 energie částice lokalizované v oblasti  $a^3$

- teplota degenerace fermionového plynu  $\Theta$ :  $k\Theta = \mu_0$

- pro elektrony v kovech:  $\mu_0 \approx 1 \text{ eV} \rightarrow \Theta \approx 10^4 \text{ K}$

- pro vysoké hustoty elektronů jsou vysoké energie  $\rightarrow$   
 $\rightarrow$  nutno užít relativistické vztahy

### VII.4 ČÁSTEČNĚ DEGENEROVANÝ PLYN

- korekce k termodynamickým veličinám pro nenulové teploty

- úprava vztahů pro energii, hustotu a grandkanonický potenciál:

$$I = \int_0^{\infty} \varphi(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \int_0^{\infty} \frac{\varphi(\epsilon) d\epsilon}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] + 1}$$

1)  $\epsilon - \mu = kT \eta$ ;  $\int_0^{\infty} \rightarrow \int_{-\frac{\mu}{kT}}^0 + \int_0^{\infty}$

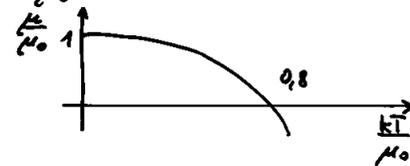
2)  $\eta \rightarrow -\eta$ :  $\frac{1}{\exp(-\eta) + 1} = 1 - \frac{1}{\exp(\eta) + 1}$

3) pro degenerovaný plyn je  $\frac{\mu}{kT} \gg 1 \Rightarrow \frac{\mu}{kT} \rightarrow \infty$

4) funkce  $\varphi(\mu \pm kT \eta)$  se rozvine do řady podle  $\eta$

$$I = \int_0^{\mu} \varphi(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \varphi'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (kT)^4 \varphi'''(\mu) + \dots$$

- závislost  $\frac{\mu}{\mu_0}$  na teplotě:



### VII.5 ELEKTRONOVÝ PLYN V HOMOGENNÍM MAGNETICKÉM POLI

- grandkanonický potenciál  $\Omega$ :

$$\Omega = -kT \ln [1 + \exp[\beta(\mu - \epsilon_i)]]$$

$\epsilon_i = \epsilon_i(B)$

- kvantově mechanický výpočet elektronu v homogenním magnetickém poli:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\vec{p} + e\vec{A})^2 + \sigma \gamma_0 B$$

$\gamma_0$ ... Bohrov magneton

$$\sigma = \pm 1 \quad \vec{B} = (0, 0, B)$$

$$\vec{A} = (-yB, 0, 0)$$

$$\hat{H} = \frac{(\hat{p}_x - eBy)^2}{2m} + \frac{\hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2}{2m} + \sigma \gamma_0 B$$

-  $\hat{H}$  komutuje s  $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$  a  $p_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$

$$\psi(x, y, z) = \Phi(y) \exp\left[\frac{i}{\hbar}(x p_x + z p_z)\right]$$

$$\hat{H}\psi = \epsilon\psi \Rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dy^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 (y - y_0)^2\right] \Phi(y) = \epsilon \Phi(y)$$

$\omega = \frac{eB}{m}$  ;  $y_0 = \frac{\hbar}{eB}$  ;  $\epsilon = \epsilon - 5\gamma_0 B - \frac{p_z^2}{2m}$

rovnice pro lineární harmonický oscilátor

$$\epsilon = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega \Rightarrow \epsilon = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega + 5\gamma_0 B + \frac{p_z^2}{2m}$$

↑  $\epsilon$  nezávislá na  $p_x$

- určení počtu stavů - částice je uzavřena v krabici o délkách  $L_1, L_2, L_3$

$$p_x = n_1 \hbar \frac{2\pi}{L_1} ; p_z = n_3 \hbar \frac{2\pi}{L_3}$$

$$\Delta \Gamma = \frac{L_1 L_3 \Delta p_x \Delta p_z}{(2\pi\hbar)^2}$$

$$\Phi(y) \equiv H_n(y) \exp\left[-\frac{m\omega(y-y_0)^2}{2\hbar}\right]$$

↑ hermitovy polynomy  
 $\Phi(y)$  nenulová pro  $|y - y_0| \lesssim \sqrt{\frac{\hbar}{eB}} \sim \text{malé}$   
 $y \approx y_0 = \frac{\hbar}{eB}$  ;  $0 \leq y \leq L_2$   
 $\Delta p_x = eBL_2$

$$d\Gamma = \frac{eBV}{(2\pi\hbar)^2} dp_x ; V = L_1 L_2 L_3$$

- grandkanonický potenciál:

$$\Omega = -\frac{kT eBV}{(2\pi\hbar)^2} \sum_{\sigma} \sum_m \int dp_x \ln [1 + \exp[\beta(\mu - \epsilon)]]$$

- pro  $\beta\hbar\omega = 2\beta\gamma_0 B \ll 1$  lze odvodit:

$$\Omega = \Omega_p + \Omega_L$$

↑ grandkanonický potenciál pro  $B=0$

$$\Omega_p = \Omega_0 - \frac{1}{2} (\gamma_0 B)^2 \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V} ; \Omega_L = \frac{1}{6} (\gamma_0 B)^2 \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V}$$

↑ vliv spinu ; vliv orbitalního momentu el.

- elektronový plyn v kovech je silně degenerován za pokojových teplot ( $\theta = \frac{\mu_0}{k} \approx 10^4 K$ )

- pro  $2\gamma_0 B \ll kT \ll \mu_0$  :  $\mu_0 = \epsilon_F = \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m} n^{\frac{2}{3}} \Rightarrow$   
 $\Rightarrow N = nV \Rightarrow \left(\frac{\partial N}{\partial \mu_0}\right)_{T, V} = \frac{m c^2 V}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{\frac{2\mu_0}{m c^2}}$

$$\Omega_p = \Omega_0 - \frac{e^2 c}{8\pi^2 \hbar} V B^2 \sqrt{\frac{2\mu_0}{m c^2}} ; \Omega_L = \frac{e^2 c}{24\pi^2 \hbar} V B^2 \sqrt{\frac{2\mu_0}{m c^2}}$$

- magnetizace:  $M = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial B}\right)_{T, V, \mu}$  ;  $B = \chi_0 H$

$$M^{(p)} = \chi^{(p)} H ; M^{(L)} = \chi^{(L)} H$$

↑ permeabilita vakua

$$\chi^{(p)} = \frac{d}{\hbar} \sqrt{\frac{2\mu_0}{m c^2}} ; \chi^{(L)} = -\frac{1}{3} \chi^{(p)}$$

↑ Landauův diamagnetismus

paramagnetismus / d =  $\frac{e^2 c \chi_0}{4\pi \hbar} \approx \frac{1}{137}$  ... konstanta jemné struktury

celkově se elektronový plyn chová jako paramagnet

- pro  $kT \gg \mu_0$  (vysoké teploty): Boltzmannovo rozdělení:

$$N = N_0 e^{\beta \mu} \Rightarrow \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T, V} = \beta N$$

$$\Omega_p = \Omega_0 - \frac{1}{2} \gamma_0^2 B^2 \beta N ; \Omega_L = \frac{1}{6} \gamma_0^2 B^2 \beta N$$

$$\chi^{(p)} = \frac{\gamma_0^2 \chi_0 m}{kT} ; \chi^{(L)} = -\frac{1}{3} \chi^{(p)}$$

↑ Curieův zákon

VII.6 TERMOEMISE ELEKTRONŮ

- elektrony v kovech lze pokládat za ideální fermionový plyn v periodickém potenciálu - budeme uvažovat průměrnou hodnotu potenciálu  $\mu$

- podmínka emise elektronu:  $p_x \geq \sqrt{2m\mu}$  (!! nadbariérový odraz, tunelování)

- proud termoelektronů:

$$I = e \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{\sqrt{2m\mu}}^{\infty} dp_x dp_y dp_z f(\epsilon) \cdot 2 \cdot N_{\sigma}$$

↑ opiny

$$E = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

- výpočet:  $p_x = \sqrt{2mkT} \xi$ ;  $p_y = \sqrt{2mkT} \eta$ ;  $p_z = \sqrt{2mkT} \zeta + 2m\mu$

$$v_z dp_z = kT d\xi$$

$$I = em(kT)^2 \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \int_0^{\infty} d\xi \frac{1}{\exp[\xi^2 + \eta^2 + \zeta + \beta(\mu - \mu_0)] + 1}$$

$\approx eV$ ;  $T \approx 10^3 K$

$$I \approx \frac{em}{2\pi^2 \hbar^3} (kT)^2 \exp\left[-\frac{W}{kT}\right]$$

$$W = \mu - \mu_0 \approx \mu - \mu_0$$

↑ výstupní práce elektronu z kovu  
↑ střední kinetická energie

### VIII. IDEÁLNÍ BOSONOVÝ PLYN

#### VIII.1 NERELATIVISTICKÝ PLYN

- výpočty podobné jako u fermionového plynu

- grandkanonický potenciál:  $\Omega = \sum \Omega_i$

$$\Omega_i = kT \ln [1 - \exp[\beta(\mu - \epsilon_i)]]$$

- střední počet částic:  $\bar{N}_i = \theta(\epsilon_i) = \frac{1}{\exp[\beta(\epsilon_i - \mu)] - 1}$

- pro systém volných bosonů:  $\sum_i \rightarrow \int d\Gamma_E$ ;  $d\Gamma_E = \frac{gV m^{3/2}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} dE$   
integrace per partes

$$\Omega = -PV = -\frac{\sqrt{2} g m^{3/2} V}{3 \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} E^{3/2} \theta(E) dE$$

- celkový počet bosonů:  $n = \frac{g m^{3/2} V}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \sqrt{E} \theta(E) dE$

- vnitřní energie:  $U = \frac{g m^{3/2} V}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} E^{5/2} \theta(E) dE$

- platí:  $PV = \frac{2}{3} U$

- rovnice adiabaty:  $S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu} \Rightarrow PV^{\gamma} = \text{konst}; \gamma = \frac{5}{3}$

- nahrazení Bose-Einsteinova rozdělení Boltzmannovým rozdělením ( $\theta(E) = \exp[\beta(\mu - E)]$ ) za podmínky:

$$\exp(\beta\mu) = \frac{n\lambda^3}{g} \ll 1; \quad \lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}}$$

- opravy k Boltzmannovu rozdělení:

$$\frac{1}{\exp[\beta(\epsilon - \mu)] - 1} = \frac{\exp[\beta(\mu - \epsilon)]}{1 - \exp[\beta(\mu - \epsilon)]} \approx \exp[\beta(\mu - \epsilon)] \left\{ 1 + \exp[\beta(\mu - \epsilon)] \right\}$$

Boltzmannovo rozdělení      1. oprava

$$\Omega \rightarrow F = G + \Omega = N\mu + \Omega \rightarrow P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N}$$

$$P = mkT \left[ 1 - \frac{n\lambda^3}{\sqrt{2} g} \right]$$

tlak je menší než u Maxwellova-Boltzmannova plynu → doda tečné přitažlivé síly

#### VIII.2 RELATIVISTICKÝ PLYN

$$- E = c\sqrt{p^2 + m^2 c^2}; \quad d\Gamma_E = \frac{gV}{2\pi^2 \hbar^3 c^3} \sqrt{E^2 - m^2 c^4} E dE$$

- jako u fermionového plynu

- platí:  $U - 3PV \geq 0$   
↑ pro  $m=0$  (např. fotony)

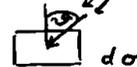
#### VIII.3 ZAŘENÍ ABSOLUTNĚ ČERNÉHO TĚLESA

- zařízení uzavřené v dutině, jejíž stěny mají teplotu  $T \rightarrow$

$\rightarrow$  rovnovážný stav - počet emisí a absorpcí ve frekvenčním intervalu  $d\omega$  a prostorovém úhlu  $d\Omega$  je stejný

- energie dopadající v intervalu  $d\omega$  na plochu  $d\sigma$  pod úhlem  $\vartheta$ :

$$J_i(\omega, T, \sigma) d\omega d\sigma = \frac{c}{4\pi} u(\omega, T) \cos\vartheta d\omega d\sigma$$



↑ hustota energie  
↑ izotropie záření v dutině

- absorbovaná energie:

$$J_a(\omega, T, \sigma) d\omega d\sigma = J_e(\omega, T, \sigma) A(\omega, T, \sigma) d\omega d\sigma$$

↑  
popisuje absorpční schopnost tělesa

- v rovnováze: emitovaná intenzita = absorbovaná intenzita  
 $J_e(\omega, T, \sigma) = J_a(\omega, T, \sigma)$

$$\frac{J_e(\omega, T, \sigma)}{A(\omega, T, \sigma)} = \frac{c}{4\pi} u(\omega, T) \cos\vartheta \quad \text{Kirchhoffův zákon}$$

- podíl emisní intenzity a absorpční schopnosti je univerzální funkcí frekvence, teploty a směru nezávislou na vlastnostech stěn dutiny

- absolutně černé těleso:  $A(\omega, T, \sigma) = 1 \Rightarrow J_e(\omega, T, \sigma) = \frac{c}{4\pi} u(\omega, T) \cos\vartheta$

- určení hustoty energie: záření je bosonový plyn

- počet fotonů není předem dán, je určen z podmínek termodynamické rovnováhy:  $(\delta F)_{T,V} = \mu \delta N = 0 \Rightarrow \mu = 0$

- popis pole jako soustavy kvantových oscilátorů:

$$\hat{E}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma=1,2} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{k}}}} \vec{E}_{\vec{k}}(\vec{r}) [\hat{a}_{\vec{k}\sigma} \exp(i\vec{k}\vec{r}) + \hat{a}_{\vec{k}\sigma}^\dagger \exp(-i\vec{k}\vec{r})]$$

↑ polarizace

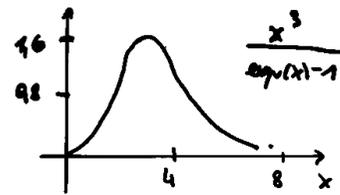
- střední počet fotonů:  $N(\vec{k}, \sigma) = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}$

- váhový faktor:  $d\Gamma_{\omega} = \frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \quad (E = \hbar\omega)$

$$d\bar{N}_{\omega} = N(\vec{k}, \sigma) d\Gamma_{\omega} = \frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3 [\exp(\beta\hbar\omega) - 1]}$$

- střední energie:  $dU_{\omega} = \frac{V\hbar\omega^3 d\omega}{\pi^2 c^3 [\exp(\beta\hbar\omega) - 1]}$

- hustota energie:  $u(\omega, T) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3 [\exp(\beta\hbar\omega) - 1]} \leftarrow \text{Planckův zákon}$



- oblast nízkých frekvencí a vysokých teplot:  $\beta\hbar\omega \ll 1$   
 $(\exp(\beta\hbar\omega) - 1 \approx \beta\hbar\omega) \Rightarrow$

$$dU_{\omega} = \frac{V\omega^3 (kT) d\omega}{\pi^2 c^3} \leftarrow \text{Rayleighův-Jeansův zákon}$$

↑  
skriptiční teorem

- oblast vysokých frekvencí:  $\beta\hbar\omega \gg 1$

$$dU_{\omega} = \frac{V\omega^3 \hbar \exp(-\beta\hbar\omega)}{\pi^2 c^3} d\omega \leftarrow \text{Wienův zákon}$$

↑ plyn částic rozdělených podle Boltzmannova zákona

- maximum  $u(\omega, T)$  pro:  $3(\exp(x) - 1) - x = 0$ ;  $x = \beta\hbar\omega$

$$\beta\hbar\omega_m = 2,822 \Rightarrow \lambda_m = \frac{2\pi c}{\omega_m}$$

$$\lambda_m = \frac{2,82 \pi \hbar c}{kT}$$

↑ Wienův zákon posuvu

- celková energie:  $U(V, T) = \int_0^{\infty} u(\omega, T) d\omega = \int_0^{\infty} \frac{\hbar\omega^3 V}{\pi^2 c^3} \frac{d\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} =$

$$= \frac{1}{15 \pi^2 \hbar^3 \pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} = \sigma V T^4 \leftarrow \text{Stephanův zákon záření absolutně černého tělesa}$$

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{15 \hbar^3 c^3} \approx 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$$

- spektrální rozdělení emisní intenzity  $I_e(\omega, T)$ :

$$I_e(\omega, T) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta J_e(\omega, T, \sigma) 2\pi \sin\vartheta = \frac{1}{4} c u(\omega, T)$$

- celková emisní intenzita:  $I_e(T) = \int d\omega I_e(\omega, T) = \sigma T^4$

- tepelná kapacita:  $C_V = 4GT^3 = \frac{4U}{T}$

- entropie ( $C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ ):  $S = \frac{4}{3} GT^3$

- volná energie ( $F = U - TS$ ):  $F = -\frac{1}{3} U$

- tlak ( $P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$ ):  $P = \frac{1}{3} GT^4 = \frac{1}{3} \frac{U}{V}$

- Gibbsův potenciál:  $G = 0$

- rovnice adiabaty:  $VT^3 = \text{konst}$

- střední počet fotonů:

$$N = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} = V \frac{2 \zeta(3)}{\pi^2} \left( \frac{kT}{\hbar c} \right)^3 \approx 0,244 \cdot V \left( \frac{kT}{\hbar c} \right)^3$$

Riemannova funkce  
 $\zeta(s) = \sum_{k=1}^{\infty} (k)^{-s}; \operatorname{Re}(s) > 1$

- pro  $T = 10^3 \text{ K}$  je  $n \approx 10^{16} \text{ m}^{-3}$

#### VIII.4 DEGENEROVANÝ PLYN

- nerelativistický bosonový plyn za nízkých teplot

- nejnižší stav s energií  $\epsilon = 0$  je silně populován  $\rightarrow$

$\rightarrow$  degenerace bosonového plynu (kondenzace v impulsovém prostoru kolem  $\vec{k} = 0$ )

- počet částic  $N$  je dán  $\rightarrow$  určí se chemický potenciál

$$\mu: n = \frac{N}{V} = \frac{g m^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \sum_{n=1}^{\infty} \exp[\alpha \beta (\mu - \epsilon)] d\epsilon = \frac{g m^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(\alpha \beta \mu)}{(\alpha \beta)^{\frac{3}{2}}} \int_0^\infty \sqrt{x} e^{-x} dx$$

$$\frac{n \lambda^3}{g} = \sum_{n=1}^{\infty} \bar{n}^{\frac{3}{2}} \exp(\alpha \beta \mu); \quad \lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m k T}}$$

-  $\mu = 0$  pro určitou  $T_0$ :  $\frac{n \lambda_0^3}{g} = \sum_{n=1}^{\infty} \bar{n}^{\frac{3}{2}} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2,612$   
 $\lambda_0 = \lambda|_{T=T_0}$

63

- pro  $T \lesssim T_0$  se stav s  $\epsilon = 0$  musí započítat nezávisle: 64

$$N = N_0 + \frac{gV}{\lambda^3} \underbrace{\sum_{n=1}^{\infty} \bar{n}^{\frac{3}{2}} \exp(\alpha \beta \mu)}_{\mu \approx 0} \approx N_0 + N \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$N_0 = \frac{g}{\exp(-\beta \mu) - 1} \quad \mu \approx 0 \quad \downarrow$$

$$N_0 = N \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \right]; \quad T \leq T_0$$

- při  $T = T_0$  se začíná objevovat „kondenzace“ bosonů do stavu s  $\epsilon = 0$

- energie  $U$ :  $U = \frac{3}{2} g \frac{kTV}{\lambda^3} \sum_{n=1}^{\infty} \bar{n}^{\frac{5}{2}} \exp(\alpha \beta \mu) \approx \frac{3}{2} g kT \frac{V}{\lambda^3} \zeta\left(\frac{5}{2}\right)$   
 $T \leq T_0$

$$U = \frac{3}{2} N k T \frac{\zeta\left(\frac{5}{2}\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{5}{2}}; \quad T \leq T_0$$

- tepelná kapacita:  $C_V = \frac{5U}{2T}; \quad T \leq T_0$

- entropie:  $S = \frac{5U}{3T}; \quad T \leq T_0$

- volná energie:  $F = -\frac{2}{3} U; \quad T \leq T_0$

- tlak:  $P = \frac{g k T}{\lambda^3} \zeta\left(\frac{5}{2}\right); \quad T \leq T_0$

#### IX. TUHÁ TĚLESA

##### IX.1 KRISTALICKÁ FORMA TUHÝCH TĚLES

- vzdálenost atomů je řádově rovna vzdálenosti mezi atomárními sil  $\rightarrow$  interakce atomů je velmi silná

- částice vykonávají malé kmity kolem rovnovážných poloh, odpovídajících minimu volné energie (krytalová mříž)

- amorfni tuhá tělesa - atomy kmitají kolem chaoticky rozložených uzlů (systémy v metastabilní rovnováze)

- 65
- harmonické kmity mříže - fonony (energetická kvanta kmitů mříže)
    - akustická větev fononů - podélné (1) a příčné (2) elastické kmity; disperzní závislost  $\omega = \omega(k)$
    - optické větve fononů - podélné (p-1) a příčné (2p-2) kmity. počet atomů v elementární buňce

plocha disperzní závislosti

### IX.5 KLASICKÁ TEORIE MĚRNÝCH TEPEL

- kmity atomů kolem rovnovážných poloh popsány jako harmonické oscilace
- pro N molekul s n atomy je 3Nn stupňů volnosti → látku popíšeme 3Nn harmonickými oscilátory (3Nn >> 1)
- partiční funkce Z:

$$Z = \frac{1}{(2\pi k)^{3Nn}} \cdot \int \prod_i dp_i dg_i \exp(-\beta E); E = \sum_{i=1}^{3Nn} \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 g_i^2$$

↓ 6Nn nezávislých Gaussových integrálů

$$Z = \prod_i \frac{kT}{h \omega_i}$$

- volná energie:  $F = -kT \ln Z = 3Nn kT \ln \left( \frac{h \bar{\omega}}{kT} \right)$

$$3Nn \ln \bar{\omega} = \sum_i \ln \omega_i$$

- vnitřní energie:  $U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = 3Nn kT$   
↑ nezávisí na tvaru spektra

- měrné teplo:  $c_V = 3k$  ← Dulongův-Petitův zákon  
 ve shodě s ekvipartičním teorémem ↑ platí jen při vyšších teplotách

### IX.6 EINSTEINŮV MODEL KRISTALU

- kvantový
- partiční funkce:  $Z = \sum_n \exp(-\beta E_n) = \prod_{i=1}^{3Nn} \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp(-\beta h \omega_i n_i)$

$$Z = \prod_{i=1}^{3Nn} \frac{1}{1 - \exp(-\beta h \omega_i)}$$

- vnitřní energie:  $U = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \sum_i h \omega_i \frac{1}{\exp(\beta h \omega_i) - 1}$

- u Einsteinova modelu mají všechny oscilátory stejnou frekvenci  $\omega_i = \omega$ :

$$U = 3Nn kT \frac{x}{\exp(x) - 1}; \quad x = \frac{h \omega}{kT}$$

- při vysokých teplotách  $\beta h \omega \ll 1$  dostaneme klasický výraz
- pro nízké teploty:  $U \cong 3Nn h \omega \exp(-\beta h \omega)$   
 $c_V \cong 3Nn k x^2 \exp(-x)$

↑  
 použitelné např. pro úzké pásy optického fononového spektra

### IX.7 OBLASTI NÍZKÝCH A VYSOKÝCH TEPLŮT

- nízké teploty ( $h \omega \gg kT$ )

- uplatní se především nízké frekvence

$$kT \ll h \omega = \frac{h c_0}{\lambda} \ll \frac{h c_0}{a} \ll \frac{h c_0}{\lambda} \ll \frac{h c_0}{a} \ll \frac{h c_0}{\lambda}$$

$\lambda = \frac{2\pi c_0}{\omega}$  rychlost zvuku

- pro 2 příčné a 1 podélnou zvukovou větev:

$$dP = V \frac{4\pi}{2 (2\pi)^3} (2 f_L^2 df_L + f_T^2 df_T)$$

↑ příčné      ↑ podélná

- disperzní zákon:  $f_L = \frac{\omega}{c_L}; f_T = \frac{\omega}{c_T}$

$$dP = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{2}{c_0^3} \omega^2 d\omega; \quad \frac{2}{c_0^3} = \frac{2}{c_L^3} + \frac{1}{c_T^3}$$

↑ střední rychlost zvuku

- vnitřní energie:  $U \approx \int_0^\infty \frac{f(\omega)}{(\beta \hbar \omega) - 1} \frac{3V \omega^2 d\omega}{(2\pi c)^3 c_0^3}$

$$U = \frac{\pi^2 V}{10 \hbar^3 c_0^3} (kT)^4$$

- tepelná kapacita:  $C_V = \frac{2\pi^2 k^4 V}{15 \hbar^3 c_0^3} (kT)^3$   
ve shodě s experimentem

- vysoké teploty:  $\beta \hbar \omega_i \ll 1 \Rightarrow \exp(\beta \hbar \omega_i) - 1 \approx \beta \hbar \omega_i$   
 $U = \sum_i kT = 3NkT$

### IX.8 DEBYEOVA TEORIE MĚRNÝCH TEPEL

- lineární disperzní vztah:  $\omega = \text{konst.} \cdot f$
- hraniční frekvence  $\omega_D$  dána vztahem:  $\int_0^{\omega_D} d\Gamma = 3N$

$$\omega_D = c_0 \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}}$$

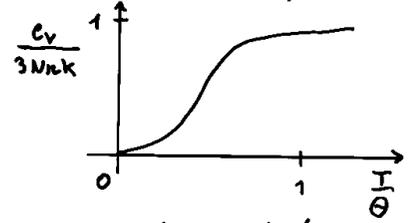
- hraniční Debyeova vlnová délka:  $\lambda_D = a \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3N}} \leftarrow V = Na^3$

- Debyeova teplota  $\Theta$ :  $k\Theta = \hbar \omega_D$ ;  $\Theta \approx 100K$

- energie:  $U = 3NkT D(\vartheta)$ ;  $\vartheta = \frac{\Theta}{T}$

$$D(\vartheta) = \frac{3}{\pi^3} \int_0^\pi \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx \leftarrow \text{Debyeova funkce}$$

- tepelná kapacita:  $C_V = 3Nk [D(\vartheta) - \vartheta D'(\vartheta)]$



- asymptotické chování:

$$C_V \approx 3Nk \left[ 1 - \frac{1}{20} \vartheta^2 \right]; \quad \vartheta \ll 1$$

$$C_V \approx 3Nk \frac{4\pi^4}{15} \frac{1}{\vartheta^3}; \quad \vartheta \gg 1$$

- platí dobře pro látky s jednoduchým spektrem

### X. BOLTZMANNŮV NEIDEÁLNÍ PLYN

#### X.1 MEZIMOLEKULÁRNÍ INTERAKCE

- ideální plyn - potenciální energie mezimolekulární interakce je zanedbatelná vzhledem ke kinetické energii  $\rightarrow PV = NkT$  (řidký plyn, vysoké teploty)
- korekce ke stavové rovnici podle van der Waalse

$$P\bar{v} = kT; \quad \bar{v} = \frac{V}{N}$$

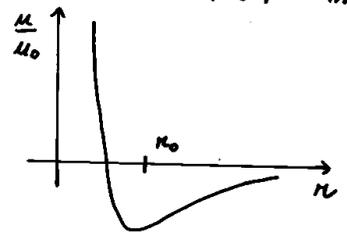
- korekce  $\sigma$ :  $P \rightarrow 0 \Rightarrow \bar{v} \rightarrow 0 \dots$  objem molekul  $\rightarrow (\bar{v} - b)$
- korekce  $P$ : dipól-dipólová interakce  $P' = \frac{a}{\bar{v}^2}$

vzdálenost mezi molekulama  
 $Nn_0^3 = V \rightarrow n_0 = \sqrt[3]{N}$

$$\left( P + \frac{a}{\bar{v}^2} \right) (\bar{v} - b) = kT \leftarrow \text{van der Waalsova rovnice}$$

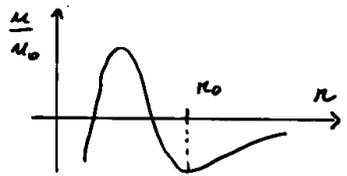
- mezimolekulární interakce je krátkodosahová  $\sim 10^{-10} m$
- nejprve přitažlivá, pak odpuzivá
- Lennardův-Jonesův potenciál:

$$u(r) = u_0 \left[ \frac{m}{m-n} \left( \frac{r_0}{r} \right)^m - \frac{m}{m-n} \left( \frac{r_0}{r} \right)^n \right]; \quad m=12, n=6$$



- Buckinghamův potenciál:

$$u(r) = \frac{|u_0|}{1 - \frac{b}{a}} \left[ \frac{6}{a} \exp \left[ a \left( 1 - \frac{r}{r_0} \right) \right] - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$



## X.2 ROZVOJE PODLE MOCNIN HUSTOTY

69

- pro klasický monoatomární plyn
- grandkanonická partiční funkce:

$$\Xi = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \Lambda^k Z_k; \quad \Lambda = \exp(\beta\mu)$$

$$Z_k = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3k}} \int \exp(-\beta E_k) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{p}_1 \dots d^3\vec{r}_k d^3\vec{p}_k$$

$$E_k = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^k \vec{p}_i^2 + U_k(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_k)$$

$$Z_k = \frac{Q_k}{\lambda^{3k}}; \quad \lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m k T}}; \quad Q_k = \int \exp(-\beta U_k) d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_k$$

- úprava grandkanonické partiční funkce:

$$\Xi = 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} Q_k \xi^k; \quad \xi = \frac{\exp(\beta\mu)}{\lambda^3}$$

- pro ideální plyn:  $Q_k = V^k \rightarrow \Xi = \exp(V\xi) \rightarrow \Omega = -kT \ln \Xi = -kTV\xi$

$$\Omega = -PV \rightarrow P = kT\xi \rightarrow \xi \text{ odpovídá hustotě částic.}$$

- pro neideální plyn provedeme rozvoj podle mocnin  $\xi$ :

$$P = -\frac{\Omega}{V} = \frac{kT}{V} \ln \Xi$$

$$P = kT \sum_{i=1}^{\infty} b_i \xi^i; \quad b_1 = \frac{1}{V} Q_1; \quad b_2 = \frac{1}{2!V} (Q_2 - Q_1^2);$$

$$b_3 = \frac{1}{3!V} (Q_3 - 3Q_1 Q_2 + 2Q_1^3);$$

$$b_4 = \frac{1}{4!V} (Q_4 - 3Q_2^2 + 8Q_1 Q_3 + 12Q_1^2 Q_2 - 6Q_1^4)$$

$$\text{- počet částic: } N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V} = V \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} = V \beta \xi \left(\frac{\partial P}{\partial \xi}\right)_{T,V}$$

$$n = \frac{N}{V} = \sum_{i=1}^{\infty} i b_i \xi^i$$

- starová rovnice dána v parametrickém tvaru závislostmi  $P = P(V, T, \xi)$  a  $n = n(V, T, \xi)$

$$\xi = n \left[ 1 - 2b_2 n + (8b_2^2 - 3b_3) n^2 + \dots \right]$$

↓ korekce na neideálnost plynu

$$\mu = kT \left[ \ln(n\lambda^3) - 2b_2 n - 3(b_3 - 2b_2^2) n^2 + \dots \right]$$

$$P = nkT \left[ 1 - b_2 n - 2(b_3 - 2b_2^2) n^2 + \dots \right]$$

- Gibbsův potenciál:  $G = N\mu$

- volná energie:  $F = G - PV$

$$F = -NkT \left[ \ln\left(\frac{eQ_k}{\lambda^3}\right) + \frac{b_2}{n} + \frac{(b_3 - 2b_2^2)}{n^2} + \dots \right]; \quad n = \frac{1}{\lambda^3}$$

## X.3 CLUSTEROVÉ INTEGRÁLY

- předpokládáme párovou interakci molekul:

$$U_1 = 0; \quad U_2 = u_{12}; \quad U_3 = u_{12} + u_{13} + u_{23}, \dots$$

$$u_{ij} = u(r_{ij})$$

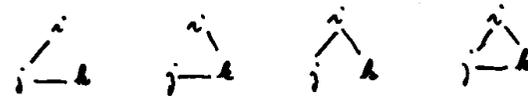
- pak:  $b_1 = 1; \quad b_2 = \frac{1}{2!V} \int f_{12} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2;$

$$b_3 = \frac{1}{3!V} \int (f_{12} f_{13} + f_{12} f_{23} + f_{13} f_{23} + f_{12} f_{13} f_{23}) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 d^3\vec{r}_3$$

$$f_{ij} = \exp(-\beta u_{ij}) - 1$$

↑ clusterové integrály

- grafická interpretace integrálů:



- další zjednodušení:

$$b_2 = \frac{1}{2} B_1; \quad B_1 = \int f(r) d^3\vec{r}$$

$$b_3 = \frac{1}{2} B_1^2 + \frac{1}{3} B_2; \quad B_2 = \frac{1}{2V} \int f_{12} f_{13} f_{23} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 d^3\vec{r}_3$$

↑ ireducibilní clusterové integrály

70

#### X.4 TERMODYNAMICKÉ FUNKCE PLYNU

- virialova stavova rovnice:

$$P = \frac{kT}{v} \left[ 1 - \frac{1}{2} B_1 \frac{1}{v} - \frac{2}{3} B_2 \frac{1}{v^2} \pm \dots \right]$$

$P = P(T, v)$  virialové koeficienty:  
 $n = \frac{1}{v}$   $C_1 = 1; C_2 = -\frac{B_1}{2}; C_3 = -\frac{2B_2}{3}$

- chemický potenciál:

$$\mu = -kT \left[ \ln \left( \frac{pv}{kT} \right) - B_1 \frac{1}{v} + B_2 \frac{1}{v^2} \pm \dots \right]$$

- volná energie:

$$F = -NkT \left[ \ln \left( \frac{pv}{kT} \right) + \frac{B_1}{2} \frac{1}{v} + \frac{B_2}{3} \frac{1}{v^2} \pm \dots \right]$$

### XII. FLUKTUACE

#### XII.1 ÚVODNÍ POZNÁMKY

- jednotlivé části systému nejsou izolovány (vyměňují si energii a částice) → hodnoty termodynamických veličin fluktuují kolem svých středních rovnovážných hodnot

- střední kvadratická fluktuace veličiny  $x$ :  $\overline{(\Delta x)^2} = \overline{x^2} - \bar{x}^2$

- relativní kvadratická fluktuace:  $\delta = \frac{\overline{(\Delta x)^2}}{\bar{x}^2}$

- stabilita a spontánní nenarušitelnost rovnovážného stavu vyžadují  $\delta \ll 1$

- např. u grandkanonického rozdělení:

$$\overline{(\Delta E)^2} = kT^2 C_V$$

$$\overline{(\Delta N)^2} = kT \left( \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_{T, V}$$

#### XII.2 EINSTEINOVA TEORIE FLUKTUACÍ

- vychází z Boltzmannova vztahu mezi entropií  $S$  a pravděpodobností realizace makrostavu  $w$ :

- uvažujeme závislost na 1 veličině  $x \rightarrow w(x)$

$$w(x) = \bar{A}^{-1} \exp \left( \frac{S(x)}{k} \right)$$

-  $S(x)$  je maximální pro  $x = \bar{x}$ ;  $\left. \frac{dS}{dx} \right|_{x=\bar{x}} = 0$ ;  $\left. \frac{d^2 S}{dx^2} \right|_{x=\bar{x}} < 0$

- pro malé fluktuace:  $S(x) = S_0 - \frac{k}{2G} (\Delta x)^2$

$$\Delta x = x - \bar{x}$$

$$w(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi G}} \exp \left[ -\frac{(\Delta x)^2}{2G} \right] \quad \text{Gaussovo rozdělení}$$

$$\overline{(\Delta x)^2} = G$$

- pro větší počet fluktuujících veličin:  $S = S(x_1, \dots, x_m)$

$$S = S_0 - \frac{1}{2} k \sum_{i,j=1}^m \alpha_{ij} \Delta x_i \Delta x_j$$

- rozdělení pravděpodobnosti:

$$w(x_1, \dots, x_m) = \sqrt{\frac{d^2 S_0}{(2\pi k)^m}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \alpha_{ij} \Delta x_i \Delta x_j \right]$$

- korelace:

$$\overline{(\Delta x_k \Delta x_l)} = \int \Delta x_k \Delta x_l w dx_1 \dots dx_m = -\frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial \alpha_{kl}} = \frac{\partial \ln A^{-2}}{\partial \alpha_{kl}}$$

$$A = \int \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \alpha_{ij} y_i y_j \right] dy_1 \dots dy_m$$

$$A = \sqrt{\frac{(2\pi k)^m}{d^2 S_0}}$$

$$\overline{\Delta x_k \Delta x_l} = (\bar{\alpha}^{-1})_{kl}$$

↑  
inverzní matice  $k \alpha$

