JAK NA STATISTICKOU FYSIKU

SEPSAL: Iosephus Kučeravý
OBSAH: Artem Ryabov, Pavel Solař, Julie Šťastná
ILUSTRACE: Iosephus Kučeravý

Obsah

Užitečné vzorce a vztahy

Statistická mechanika

- Nabízí postup k nahlédnutí podstaty entropie
- Opodstatňuje oprávněnost principu maximalisace entropie
- V jednoduchých případech umožňuje odvodit mistrovskou funkci

$\hookrightarrow$ methodou mikrokanonického souboru
$\hookrightarrow$ methodou kanonického souboru
$\hookrightarrow$ methodou grandkanonického souboru

Mikrokanonický formalismus

Zavedení: Mějme systém definovaný makrostavem s parametry $\boxed{U, V, N}$

– Zadanému makrostavu odpovídá spousta diskrétních kvantových mikrostavů

  $\hookrightarrow$ systém si mezi nimi může volně vybírati
  $\hookrightarrow$ kdyby byl systém dokonale isolovaný, nikdy by nezměnil svůj kvantový stav (v praxi neuskutečnitelné)

– V systému, který se skládá z obrovského množství částic $\left(> 10^{23}\right)$ jsou energetick rozdíly mezi hladinami natolik malé, že mezi nimi může soustava přeskakovat zcela chaoticky

  $\hookrightarrow$ my tak makroskopicky měříme střední hodnoty veličin

– Přeskoky mezi kvantovými stavy jsou náhodný jev

  $\hookrightarrow$ předpoklad: makroskopický systém obsazuje každý povolený stav se stejnou pravděpodobností
  $\hookrightarrow$ **počet mikrostavů se vždy maximalisuje**, protože se všechny mikrostavy obsazují se stejnou pravděpodobností

Entropie se též maximalisuje! Pozor: S ... aditivní, zatímco Ω ... multiplikativní.

$$\Rightarrow \quad \boxed{S = k_B \ln(\Omega)}\,; \quad \boxed{\Omega = \frac{N!}{N_1!\,(N-N_1)!}} = \frac{(\text{Celkový počet stavů})!}{(\text{Počet v 1. stavu})!\,(\text{Počet ve 2. stavu})!}$$

Tato definice umožňuje odvodit mistrovskou funkci v S-representaci.

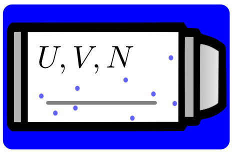
$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} \quad \Rightarrow \quad E(T)$$

$$c_V(T) = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N}$$

Methoda mikrokanonického souboru

→ $\boxed{\textbf{Mikrokanonický soubor:}}$ adiabaticky isolovaný systém s konstantním U, V, N; **Příklad:** termoska

<u>**Cíl:**</u> Odvodit mistrovskou funkci ve tvaru $S(U, V, N)$



Postup:

1) Určím **mikrostavy** a jejich energie

   Kvantové určení ⇒ Schrödingerova rovnice: $\hat{H}^{(N)}\psi_n = E_n\psi_n$

2) Vypočítám multiplicitu $\Omega(U, V, N)$

   → přechodem k thermodynamické limitě: $\left.\begin{matrix} N \to \infty \\ V \to \infty \end{matrix}\right\} \dfrac{N}{V} = \text{konst.}$

   <u>*Poznámka:*</u> Multiplicita $\Omega(U, V, N)$ = počet mikrostavů realisující makrostav se zadaným U, V, N

   <u>*Poznámka 2:*</u> Boltzmanův vztah: $S(U, V, N) = k_B . \ln\left(\Omega(U, V, N)\right)$

3) Výpočet stavových rovnic: $\dfrac{1}{T} = \left(\dfrac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}$; $\dfrac{p}{T} = \left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}$; ...

Einsteinův model pevné látky (krystalické)

Podmínky experimentu:

- Uvažujeme pouze vibrační módy atomů
- Každý atom osciluje s frekvencí ω_0 kolem své rovnovážné polohy a to ve 3 směrech

Dobře popisuje chování krystalu při teplotách vzdálených od absolutní 0

Máme:

- Krystalickou látku z $\bar{N}$ atomů

  ↪ uvažuji ji jako $3\bar{N}$ harmonických oscilátorů o frekvencích ω_0

- Nulová energie

  ↪ nulovou energii volím tak, aby na každý oscilátor připadla diskrétní hodnota energie každého oscilátoru $\boxed{E = n\hbar\omega_0}$

- Celý systém má energii U

  ↪ Máme $n = \dfrac{U}{\hbar\omega}$ kvant, která je třeba rozdělit mezi $3\hat{N}$ módů

Musíme rozmístit $\left(3\hat{N} - 1 + \dfrac{U}{\hbar\omega}\right)$ předmětů, kde: $\left\langle \begin{matrix} 3\hat{N} - 1 & \text{jest shodných} \\ \dfrac{U}{\hbar\omega} & \text{jest shodných} \end{matrix} \right.$ $\Rightarrow \quad \Omega = \dfrac{\left(3\hat{N} - 1 + \frac{U}{\hbar\omega}\right)!}{\left(3\hat{N} - 1\right)! \, \left(\frac{U}{\hbar\omega}\right)!}$

$$\Rightarrow \quad S = k_B \ln(\Omega)$$

Stirlingův vzorec

Využívám Stirlingovu aproximaci logaritmu faktoriálů velkých čísel:

$$\boxed{\ln(M!) = M \ln M - M}$$

Dvouhladinový systém

Máme systém $\bar{N}$ atomů s energiemi: BUĎ v excitovaném stavu s energií ε
NEBO v základním stavu s energií 0

Systém s celkovou energií U: $\left\{\begin{array}{ll} \dfrac{U}{\varepsilon} & \text{atomů v excitovaném stavu s energií } \varepsilon \\ \bar{N} - \dfrac{U}{\varepsilon} & \text{atomů v základním stavu s energií } 0 \end{array}\right\} \Rightarrow \quad \Omega = \dfrac{\bar{N}!}{\left(\frac{U}{\varepsilon}\right)!\ \left(\bar{N} - \frac{U}{\varepsilon}\right)!}$

Pro $T \to \infty$ $\Rightarrow$ excitovaná přesně polovina atomů (obsazení stavů se vyrovná)

Kanonický formalismus

Motivace: Mikrokanonický formalismus jest jednoduchý, ale hodně idealisovaný

$\hookrightarrow$ 3-hladinový systém už nelze takto spočítat

Rozšíření: Zrušíme limitaci daného množství energie (zrušíme adiabatickou isolaci)

$\hookrightarrow$ Systém dáme do kontaktu s teplotním reservoirem o teplotě T

Zavedení: Systém definujeme makrostavem s parametry $\boxed{T, V, N}$

– NEPLATÍ, že má každý stav stejnou pravděpodonost

$\hookrightarrow$ distribuci pravděpodobností se snažíme spočítat

$\hookrightarrow$ předpoklad: systém + reservoir jsou uzavřený systém

$\Rightarrow$ tam platí stejná pravděpodobnost obsazení různých stavů

Pravděpodobnost, že se systém nachází v konkrétním stavu j: $\boxed{P_j = \dfrac{\Omega_{\text{res}}\left(E_{\text{tot}} - E_j\right)}{\Omega_{\text{tot}}\left(E_{\text{tot}}\right)}}$

kde: $\Omega_{\text{res}}\left(E_{\text{tot}} - E_j\right) \ldots$ počet stavů ponechaných reservoirem, $\Omega_{\text{tot}}\left(E_{\text{tot}}\right) \ldots$ celkový počet stavů, $E_j \ldots$ energie zkoumaného stavu j, $E_{\text{tot}} \ldots$ celková energie pro systém + reservoir, $\Omega_{\text{tot}} \ldots$ celkový počet stavů s uvedenou energií

$\to$ Ω si vyjádříme jako entropii $S = k_B \ln \Omega$ $\Rightarrow$ Vyjde $\boxed{P_j = \mathrm{e}^{\beta F}\, \mathrm{e}^{-\beta E_j}}$

kde: $\beta = \dfrac{1}{k_B T}$ … „inversní termální energie” (rozměr: $[J]$) , $F \ldots$ volná energie

$\mathrm{e}^{\beta F}$ nezávisí na konkrétním stavu $\to$ normalisační faktor

$$\boxed{Z = \sum_j \mathrm{e}^{-\beta E_j}} = \mathrm{e}^{\beta F} \quad \ldots \quad \textbf{stavová suma} \quad \Rightarrow \quad \boxed{P_j = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_j}}{Z}}$$

Střední energie systému:

$$\boxed{U = \sum_j E_j P_j = -\frac{d}{d\beta} \ln Z} \quad \sim \quad \mathrm{d}F = -p\,\mathrm{d}V - S\,\mathrm{d}T \quad \to \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

$\hookrightarrow$ toto ale není mistrovská funkce

Pokud každý z $\bar{N}$ atomů značených indexem i obsadí nějakou energetickou hladinu j

$$\left.\begin{aligned} Z &= z_1 \cdot z_2 \cdot z_3 \dots \\ z_i &= \sum_j \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_{ij}} \\ -\beta F &= \ln Z = \ln z_1 + \ln z_2 + \dots \end{aligned}\right\}$$

platí pro jakýkoliv systém, kde energie jednotlivých částic se sčítá a každá částice může obsadit jakýkoliv orbitální stav, nezávisle na orbitálním stavu ostatních

kde ε_{ij} energie i-tého atomu na hladině j

Dvouhladinový systém v kanonickém formalismu

$$Z = z^{\bar{N}} = \left(1 + \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\right)^{\bar{N}}$$

$$F = -\bar{N} k_B T \ln\left(1 + \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\right)$$

Poznámka: Pro 3-hladinový systém prostě přibyde 1 další člen

Methoda kanonického souboru

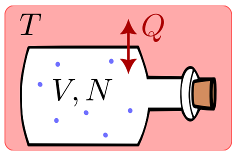
→ **Kanonický soubor:** uzavřený systém s konstantním V, N v kontaktu s reservoirem o teplotě T

Příklad: uzavřená láhev na dně mořském

Cíl: Odvodit mistrovskou funkci ve tvaru $F(T, V, N)$

Postup:

1) Fixujeme T, V, N (zadáním makrostavu)
2) Platí



$$F(T, V, N) = -k_B T \ln\big(Z(T, V, N)\big)$$

3) Sestavíme stavovou sumu

$$Z(T, V, N) = \sum_{\text{makrostav}} \exp\left(-\frac{E_{\text{makrostav}}}{k_B T}\right) = \sum_{\text{makrostav}} \exp\left(-\beta E_{\text{makrostav}}\right)$$

4) Zavedeme značení i-tý makrostav $= i$, $\quad \beta \overset{\text{def.}}{=\!=} \dfrac{1}{k_B T}$
5) Pravděpodobnost, že se systém nalézá v makrostavu i:

$$P_i(T, V, N) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_i}}{Z}$$

6) Vnitřní energie $U(T, V, N) = \langle E \rangle$ střední hodnota enegie

$$U(T, V, N) = \langle E \rangle = \sum_i E_i \; P_i(T, V, N) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln\left[Z(T, V, N)\right] \quad \dots \beta = \frac{1}{k_B T}$$

7) Entropie

$$S = -k_B \sum_i P_i(T, V, N) \; \ln\left[P_i(T, V, N)\right] = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$$

Poznámka: E je náhodná proměnná (hodnota energie · pravděpodobnost), reservoir energie fixuje pouze její střední hodnotu $\langle E \rangle$

Stavová suma

Stavová suma (suma)

Suma přes všechny **mikrostavy** i ve tvaru

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right), \qquad \text{kde} \begin{cases} k_B T \equiv \dfrac{1}{\beta} & \text{jest „thermální energie”} \\ E_i & \text{jest energie mikrostavu označeného indexem } i \end{cases}$$

Vlastnosti stavové sumy:

- Stavová suma se vyskytuje jako normovací faktor v kanonickém pravděpodobnostním rozdělení, kde pravděpodobnost nalezení mikrostavu i jest:

$$P_i = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{Z}$$

- Stavová suma také souvisí s Helmholtzovou volnou energií vztahem,

$$F = -k_B T.\ln(Z)$$

z něhož odvozujeme mistrovskou funkci v F-formulaci v proměnných T, V, N

Lagrangeovy multiplikátory

Cíl: Chci extremalisovat funkci $\sigma = \sigma(x_1, x_2, \ldots)$

Za podmínek: $\left.\begin{aligned} f(x_1, x_2, \ldots) &= C_1 \\ g(x_1, x_2, \ldots) &= C_2 \end{aligned}\right]$ – VAZBY (svazují nezávislé proměnné)

Poznámka: Počet nezávislých proměnných = počet stupňů volnosti − počet VAZEB

Postup: Sestavíme pomocnou funkci Φ:

$$\Phi(x_1, x_2, \ldots) = \sigma(\vec{x}) - \underbrace{\lambda_1(f(\vec{x}) - C_1)}_{=\lambda_1.0} - \underbrace{\lambda_2\,(g(\vec{x}) - C_2)}_{=\lambda_2.0}$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} = 0 \quad \Rightarrow \quad x_i^* \quad \text{poloha extrému jako funkce} \quad x_i^* = x_i^*(\lambda_1, \lambda_2)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_1} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_1} = f(\vec{x}) - C_1 = 0 \quad \Rightarrow \quad \text{dosadíme} \quad \Rightarrow \quad x_i^* = x_i^*(C_1, \lambda_2)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_2} = g(\vec{x}) - C_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \text{dosadíme} \quad \Rightarrow \quad x_i^* = x_i^*(C_1, C_2)$$

$$\boxed{\sigma(\vec{x}^*) = \sigma(x_1^*, x_2^*, \ldots) = \sigma^*(C_1, C_2)}$$

Význam (fysikální): $\lambda_1 = \left(\dfrac{\partial \sigma^*}{\partial C_1}\right)_{C_2}$; $\lambda_2 = \left(\dfrac{\partial \sigma^*}{\partial C_2}\right)_{C_1}$

Příklad: Muž s pletivem (Lagrangeovy multiplikátory)

Zadání: Muž si koupil $b = 40$ m pletiva. Chce s ním obraničit pravoúhlý pozemek (obdélník či čtverec) o maximálni ploše S.

Jaké jsou hrany obdélníka a resp. b?

✓ ***Řešení:***

CHCI: $\boxed{S = a \cdot b \quad \ldots \text{maximální}}$

PODMÍNKA (co zaplatil): $l = 2(a+b) \quad \ldots$ délka pletiva

K výpočtu použijeme metodu **Lagrangových multiplikátorů**

- Rozšířím funkci S (již maximalisuji) o podmínku $\quad \rightarrow \quad$ Poté už podmínku nemusím hlídat
- maximalisuji $S \quad \Rightarrow \quad \boxed{\nabla S(a,b) = 0}$, $\quad$ kde $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial Z}\right)$

Zavedu si rozšířenou funkci $\tilde{S}$ o Lagrangeův multiplikátor λ

$$\tilde{S}(a,b;\lambda) = \underbrace{a \cdot b}_{S} - \lambda \underbrace{[2(a+b) - l]}_{=0}$$

Hledám maximum $\tilde{S} \quad \Rightarrow \quad$ musí platit, že „1. derivace = 0"

$$\left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} \dfrac{\partial \tilde{S}}{\partial a} = b - 2\lambda = 0 \quad \longrightarrow \quad b = 2\lambda \\ \dfrac{\partial \tilde{S}}{\partial b} = a - 2\lambda = 0 \quad \longrightarrow \quad a = 2\lambda \end{array}\right\} \boxed{a = b} \\ \dfrac{\partial \tilde{S}}{\partial \lambda} = \underbrace{2(a+b) - l}_{\text{vazba}} = 0 \end{array}\right\} 2(a+a) = l \quad \Rightarrow \quad l = 4a \quad \Rightarrow \quad a = b = \frac{l}{4} = 10 \text{ m}$$

$\Rightarrow \quad$ Obraničí čtverec o hraně 10 m.

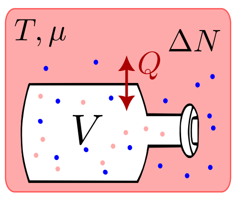
Dodatky

Methoda grandkanonického souboru

$\rightarrow$ **Grandkanonický soubor:** systém s konstantním V, v kontaktu s reservoirem o teplotě T, dochází k výměně částic

Příklad: děravá láhev na dně mořském

Cíl: Odvodit grandkanonický potenciál ve tvaru $\psi(T, V, \mu)$



Co bude v písemce?

1) Statistická kostka
2) Kanonický soubor
3) Překvapení
   - Kanonický soubor, mikrokanonický soubor, kvantový experiment (Maxwellův vyzařovací zákon)

1) Statistická kostka

Příklad: Statistická kostka (Maximalisace entropie)

Zadání: Mějme 9 stěnnou kostku:

1 stěna …  $E_0 = 0$ (s pravděpodobností P_1)

4 stěny …  $E_1 = \varepsilon$ (s pravděpodobnostmi P_2, P_3, P_4, P_5)

4 stěny …  $E_2 = 2\varepsilon$ (s pravděpodobnostmi P_6, P_7, P_8, P_9)

Poznámka: Tato kostka je analogie vícehladinového systému s mikrostavy ε_i

Poznámka 2: E_0, E_1, E_2 jsou energie hladin (počty ok), počet stěn = degenerace hladiny

---

Úkoly: **A)** Nalezněte pravděpodobnostní rozdělení, které maximalisuje entropii:

$$S = -k_B \sum_{i=1}^{9} P_i \, \ln(P_i)$$

za předpokladu, že střední počet ok (energie) jest roven:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^{9} \varepsilon_i \, P_i = U$$

B) Dále nalezněte $S = S(U)$, identifikujle T a nakreslete graf průběhu $S(U)$ a $U(T)$

✓ ***Řešení:***

A) Znám ε_i, U_i a chci P_i

JAK NA TO:

- stěna kostky = mikrostav
- počet ok = energie hladiny
- entropii S maximalisujeme pomocí Lagrangeových multiplikátorů
- uvědomíme si vazby:

$$\sum_{i=1}^{9} \varepsilon_i \, P_i = U \ldots \text{střední energie}, \qquad \sum_{i=1}^{9} P_i = 1 \ldots \text{součet pravděpodobností je 1}$$

Sestavíme si funkcionál (pomocnou funkci) Φ:

$$\boxed{\Phi\left(P_1,\cdots,\ P_9;\ \lambda_1,\lambda_2\right)=\underbrace{\left(-k_B\sum_{i=1}^{9}P_i\ \ln(P_i)\right)}_{S\ \ldots\ \text{maximalisujeme}}-\lambda_1\underbrace{\overbrace{\left(\sum_{i=1}^{9}\varepsilon_i\ P_i-U\right)}^{=0}}_{\text{1.vazba}}-\lambda_2\underbrace{\overbrace{\left(\sum_{i=1}^{9}P_i-1\right)}^{=0}}_{\text{2.vazba}}}$$

Podmínka maxima: $\boxed{\nabla\Phi(\ldots)=\vec{0}}$

$\hookrightarrow$ Φ derivuji podle všech proměnných

Výpočet derivací a postupné dosazování za $\boldsymbol{\lambda}_1$ a $\boldsymbol{\lambda}_2$

- $$\frac{\partial\Phi}{\partial P_j}=-k_B\left[\frac{\partial P_j}{\partial P_j}.\ln(P_j)+P_j\frac{\partial\ln(P_j)}{\partial P_j}\right]-\lambda_1\left[\varepsilon_j\right]-\lambda_2=-k_B\Big(\ln(P_j)+1\Big)-\lambda_1\varepsilon_j-\lambda_2=\left|\begin{matrix}\text{podmínka}\\\text{maxima}\end{matrix}\right|=0$$

$$\Rightarrow\quad\boxed{P_j=P_j(\lambda_1,\lambda_2)=\exp\left(-\frac{\lambda_1\varepsilon_j+\lambda_2+k_B}{k_B}\right)}\qquad\ldots\ P_j(\lambda_1,\lambda_2)\ \text{jako fce}\ \lambda_1,\lambda_2$$

- $$\frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_2}=\sum_{i=1}^{9}P_i-1=0\qquad\ldots\ \text{podmínka normalisace (zároveň 2. vazební podmínka)}$$

$\rightarrow$ Dosadíme do normalisační podmínky odvozené $P_j(\lambda_1,\lambda_2)$ za $P_i\rightarrow\exp\left(-\frac{\lambda_1\varepsilon_i+\lambda_2+k_B}{k_B}\right)$

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_2}=\sum_{i=1}^{9}\exp\left(-\frac{\lambda_1\varepsilon_i+\lambda_2+k_B}{k_B}\right)-1=0\quad\Rightarrow\quad\sum_{i=1}^{9}\exp\left(-\frac{\lambda_1\varepsilon_i+\lambda_2+k_B}{k_B}\right)=1$$

$\rightarrow$ Rozdělím exponenciálu na členy závislé na i a nezávislé na i

$$\underbrace{\exp\left(-\frac{\lambda_2}{k_B}-1\right)}_{\text{normalisační faktor}}\ \underbrace{\sum_{i=1}^{9}\exp\left(-\frac{\lambda_1\varepsilon_i}{k_B}\right)}_{\text{stavová suma }\tilde{Z}}=1$$

$$\exp\left(-\frac{\lambda_2}{k_B}-1\right)=\frac{1}{\sum_{i=1}^{9}\exp\left(-\frac{\lambda_1\varepsilon_i}{k_B}\right)}\equiv\frac{1}{\tilde{Z}(\lambda_1)}\quad\Rightarrow\quad\boxed{\tilde{Z}(\lambda_1)=\sum_{i=1}^{9}\exp\left(-\frac{\lambda_1\varepsilon_i}{k_B}\right)}\quad\ldots\text{stavová suma (partiční fce)}$$

Zkombinujeme vztahy:

$$P_j=\exp\left(-\frac{\lambda_1\varepsilon_j+\lambda_2+k_B}{k_B}\right)\qquad\rightleftarrows\qquad\exp\left(-\frac{\lambda_2}{k_B}-1\right)=\frac{1}{\sum_{i=1}^{9}\exp\left(-\frac{\lambda_1\varepsilon_i}{k_B}\right)}\equiv\frac{1}{Z(\lambda_1)}$$

$$P_j=\exp\left(-\frac{\lambda_1\varepsilon_j+\lambda_2+k_B}{k_B}\right)=\exp\left(-\frac{\lambda_2}{k_B}-1\right)\exp\left(-\frac{\lambda_1\varepsilon_j}{k_B}\right)=\frac{1}{Z(\lambda_1)}\exp\left(-\frac{\lambda_1\varepsilon_j}{k_B}\right)$$

$$\Rightarrow\quad\boxed{P_j=P_j(\lambda_1)=\frac{\exp\left(-\frac{\lambda_1\varepsilon_j}{k_B}\right)}{\tilde{Z}(\lambda_1)}}\qquad\ldots\ P_j(\lambda_1)\ \text{jako fce}\ \lambda_1$$

Poznámka: Zde vidíme, že Z je normovací faktor pravděpodobnosti.

☻ $\dfrac{\partial \Phi}{\partial \lambda_1} = \sum_{i=1}^{9} \varepsilon_i \, P_i - U = 0 \qquad \ldots$ 1. vazební podmínka

Vypíši energie hladin (počet ok) ε_i s příslušnými degeneracemi (počet stěn) s pravděpodobnosti P_i

$\varepsilon_i :$	$\rightarrow$ 1 stěna ...	$E_0 = 0$	$\Rightarrow$	$\varepsilon_1 = 0$	$P_i :\quad P_1$
	$\rightarrow$ 4 stěny ...	$E_1 = \varepsilon$	$\Rightarrow$	$\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_4 = \varepsilon_5 = 1$	$P_{2,3,4,5} = 4P_2$
	$\rightarrow$ 4 stěny ...	$E_2 = 2\varepsilon$	$\Rightarrow$	$\varepsilon_6 = \varepsilon_7 = \varepsilon_8 = \varepsilon_9 = 2$	$P_{6,7,8,9} = 4P_6$

Frkneme ε_i do $\tilde{Z}(\lambda_1) \quad \Rightarrow \quad Z = \sum_{i=1}^{9} \exp\left(-\dfrac{\lambda_1 \varepsilon_i}{k_B}\right) = \underbrace{1}_{\mathrm{e}^0} + 4 \cdot \exp\left(-\dfrac{\lambda_1}{k_B}\right) + 4 \cdot \exp\left(-\dfrac{2\lambda_1}{k_B}\right)$

Frkneme ε_i, P_i do 1. vazební podmínky $\quad \Rightarrow \quad U = \sum_{i=1}^{9} \varepsilon_i \, P_i = 0 \cdot P_1 + 4 \cdot 1 \cdot P_2 + 4 \cdot 2 \cdot P_6 = 4P_2 + 8P_6$

$\hookrightarrow$ Dosadím $P_j(\lambda_1)$ za P_i do vzorce pro U a počítám λ_1:

$$U = 4P_2 + 8P_6 \quad \rightleftarrows \quad P_i(\lambda_1) = \frac{\exp\left(-\frac{\lambda_1 \varepsilon_i}{k_B}\right)}{Z(\lambda_1)} \quad \rightleftarrows \quad Z = 1 + 4 \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_1}{k_B}\right) + 4 \cdot \exp\left(-\frac{2\lambda_1}{k_B}\right)$$

$$U = 4\frac{\exp\left(-\frac{\lambda_1}{k_B}\right)}{Z} + 8\frac{\exp\left(-\frac{2\lambda_1}{k_B}\right)}{Z} = \frac{4\exp\left(-\frac{\lambda_1}{k_B}\right) + 8\exp\left(-\frac{2\lambda_1}{k_B}\right)}{1 + 4\exp\left(-\frac{\lambda_1}{k_B}\right) + 4\exp\left(-\frac{2\lambda_1}{k_B}\right)} \qquad \Big/ \ \text{substituce } x \equiv \exp\left(\frac{\lambda_1}{k_B}\right)$$

$$U = \frac{4x + 8x^2}{1 + 4x + 4x^2} \quad \Rightarrow \quad U + 4U\,x + 4Ux^2 = 4x + 8x^2$$

$$\underbrace{(4U-8)}_{a}\, x^2 + \underbrace{(4U-4)}_{b}\, x + \underbrace{U}_{c} = 0 \qquad \ldots \text{ kvadratická rovnice}$$

Řešení kvadratické rovnice

Tvar kvadratické rovnice: $\boxed{ax^2 + bx + c = 0}$

Řešení:

$\hookrightarrow$ **Diskriminant:** $\boxed{D = b^2 - 4ac}$

pro $D > 0$ ... rovnice má 2 kořeny

pro $D = 0$ ... rovnice má 1 kořen

pro $D < 0$ ... rovnice nemá řešení na $\mathbb{R}$

Vzorec pro výpočet kořenů:

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{D}}{2a} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$x_{1,2} = \frac{-(4U-4) \pm \sqrt{(4U-4)^2 - 4 \cdot (4U-8) \cdot U}}{2 \cdot (4U-8)} = \frac{4(1-U) \pm \sqrt{\cancel{16U^2} - \cancel{2 \cdot 4U \cdot 4} + 16 - \cancel{16U^2} + \cancel{32U}}}{8(U-2)}$$

$$x_{1,2} = \frac{4(1-U) \pm \sqrt{16}}{8(U-2)} = \frac{1 \pm 1 - U}{2(U-2)} \begin{cases} \oplus \rightarrow \dfrac{1+1-U}{2(U-2)} = \cancel{\dfrac{1}{2}} \ldots \text{ v rozporu s vlastností } \exp(y) > 0 \\ \ominus \rightarrow \dfrac{1-1-U}{2(U-2)} = -\dfrac{U}{2U-4} \quad ✓ \end{cases}$$

$$x = \frac{U}{4-2U} \equiv \exp\left(\frac{\lambda_1}{k_B}\right) \quad \Big/ \ln$$

$$\boxed{\lambda_1 = -k_B \ln\left(\frac{U}{4-2U}\right)}$$

Nalezené λ_1 dosadím do rovnice pro $P_j = \dfrac{\exp\left(\frac{\lambda_1 \varepsilon_j}{k_B}\right)}{Z(\lambda_1)}$

$$\boxed{\begin{aligned}
&[\varepsilon_1 = 0] \quad \to \quad P_1 = \frac{\exp(0)}{Z} = \frac{1}{Z} \\
&[\varepsilon_2 = 1] \quad \to \quad P_2 = P_3 = P_4 = P_5 = \frac{\exp\left[\cancel{\frac{1}{k_B}}\cancel{k_B} \ln\left(\frac{U}{4-2U}\right)\right]}{Z} = \frac{1}{Z}\left(\frac{U}{4-2U}\right) \\
&[\varepsilon_6 = 2] \quad \to \quad P_6 = P_7 = P_8 = P_9 = \frac{\exp\left[2\cancel{\frac{1}{k_B}}\cancel{k_B} \ln\left(\frac{U}{4-2U}\right)\right]}{Z} = \frac{1}{Z}\left(\frac{U}{4-2U}\right)^2
\end{aligned}}$$

Kontrola:

$\to$ Součet pravděpodobností musí být 1:

$$\frac{1}{Z} + 4\frac{1}{Z}\left(\frac{U}{4-2U}\right) + 4\frac{1}{Z}\left(\frac{U}{4-2U}\right)^2 = \frac{1}{Z}\left(1 + 4\frac{U}{4-2U} + 4\frac{U^2}{(4-2U)^2}\right) = \frac{(1+4x+4x^2)}{Z} = \frac{Z}{Z} = 1 \quad \checkmark$$

Mnohem bolestivější cesta k tomu samému výsledku:

$$\frac{1}{Z} + 4\frac{1}{Z}\left(\frac{U}{4-2U}\right) + 4\frac{1}{Z}\left(\frac{U}{4-2U}\right)^2 = \frac{1}{Z}\left(1 + 4\frac{U}{4-2U} + 4\frac{U^2}{(4-2U)^2}\right) =$$

$$= \frac{1}{Z}\left(\frac{(4-2U)^2}{(4-2U)^2} + \frac{4U(4-2U)}{(4-2U)^2} + \frac{4U^2}{(4-2U)^2}\right) = \frac{1}{Z}\left(\frac{(4-2U)^2 + 4U(4-2U) + 4U^2}{(4-2U)^2}\right) =$$

$$= \frac{1}{Z}\left(\frac{4^2 \cancel{-16U} + \cancel{4U^2} + \cancel{16U} - \cancel{8U^2} + \cancel{4U^2}}{(4-2U)^2}\right) = \frac{1}{Z}\left(\frac{16}{16-16U+4U^2}\right) = \frac{1}{Z}\frac{4}{(2-U)^2} \dots$$

$\hookrightarrow$ Vyjádříme si Z pomocí x a U (viz výše): $Z = 1 + 4x + 4x^2; \quad U = \dfrac{4x+8x^2}{1+4x+4x^2} = \dfrac{4x+8x^2}{Z}$

$$\dots = \frac{1}{Z}\frac{4}{\left(2 - \left(\frac{4x+8x^2}{Z}\right)\right)^2} \frac{1}{Z}\frac{4}{\frac{(2Z-4x-8x^2)^2}{Z^2}} = \frac{4Z}{(2Z-4x-8x^2)^2} = \frac{4Z}{(2(1+4x+4x^2)-4x-8x^2)^2} =$$

$$= \frac{4Z}{(2+8x+8x^2-4x-8x^2)^2} = \frac{4Z}{(2+4x)^2} = \frac{\cancel{4}Z}{\cancel{4}(1+2x)^2} = \frac{Z}{\underbrace{1+4x+4x^2}_{Z}} = \frac{Z}{Z} = 1 \quad \checkmark$$

B) Hledám $S(U)$

VÍM: $S = -k_B \sum_{i=1}^{9} P_i(U)\, \ln\big(P_i(U)\big)$ ... dosadím pravděpodobnosti

$$S = -k_B\Big[P_1 \ln(P_1) + 4\cdot P_2 \ln(P_2) + 4\cdot P_6 \ln(P_6)\Big] =$$

$$= -k_B\left[\frac{1}{Z}\ln\left(\frac{1}{Z}\right) + 4\cdot\frac{1}{Z}\frac{U}{4-2U}\ln\left(\frac{1}{Z}\frac{U}{4-2U}\right) + 4\cdot\frac{1}{Z}\left(\frac{U}{4-2U}\right)^2\ln\left(\frac{1}{Z}\left(\frac{U}{4-2U}\right)^2\right)\right] =$$

$\rightarrow$ Substituce: $a \equiv \frac{U}{4-2U}$, (kdykoliv se něco opakuje, provádím substituci)

$$= -k_B\left[\frac{1}{Z}\ln\left(\frac{1}{Z}\right) + \frac{1}{Z}\cdot 4a\left(\ln\left(\frac{1}{Z}\right) + \ln(a)\right) + \frac{1}{Z}4a^2\left(\ln\left(\frac{1}{Z}\right) + \underbrace{\ln\left(a^2\right)}_{=2\ln(a)}\right)\right] =$$

$$= -k_B\left[\ln\left(\frac{1}{Z}\right)\underbrace{\left(\frac{1}{Z} + \frac{4a}{Z} + \frac{4a^2}{Z}\right)}_{=\frac{Z}{Z}=1} + \ln(a)\left(\frac{4a}{Z} + \frac{8a^2}{Z}\right)\right] = -k_B\left[\underbrace{\ln\left(\frac{1}{Z}\right)}_{-\ln(Z)} + \ln(a)\cdot\frac{8a^2+4a}{Z}\right] =$$

$\rightarrow$ Rozepíši Z a následně dosadím za a $\rightarrow$ $= -k_B\left[-\ln(4a^2+4a+1) + \ln(a)\frac{8a^2+4a}{4a^2+4a+1}\right] =$

$$= k_B \ln\left[4\left(\frac{U}{4-2U}\right)^2 + 4\frac{U}{4-2U} + 1\right] - k_B\ln\left(\frac{U}{4-2U}\right)\cdot\frac{8\left(\frac{U}{4-2U}\right)^2 + 4\frac{U}{4-2U}}{4\left(\frac{U}{4-2U}\right)^2 + 4\frac{U}{4-2U} + 1} = \dots$$

$\rightarrow$ Rozepíšeme a upravíme si nepohodlně dlouhé členy separé:

$$\frac{8\frac{U^2}{(4-2U)^2} + 4\frac{U}{4-2U}}{4\frac{U^2}{(4-2U)^2} + 4\frac{U}{4-2U} + 1} = \frac{\frac{8U^2+4U(4-2U)}{\cancel{(4-2U)^2}}}{\frac{4U^2+4U(4-2U)+(4-2U)^2}{\cancel{(4-2U)^2}}} = \frac{\cancel{8U^2} + 16U - \cancel{8U^2}}{\cancel{4U^2} + \cancel{16U} - \cancel{8U^2} + 16 - \cancel{16U} + \cancel{4U^2}} = \frac{16U}{16} = U$$

$$4\frac{U^2}{(4-2U)^2} + 4\frac{U}{4-2U} + 1 = \frac{4U^2 + 4U(4-2U) + (4-2U)^2}{(4-2U)^2} = \frac{\cancel{4U^2} + \cancel{16U} - \cancel{8U^2} + 16 - \cancel{16U} + \cancel{4U^2}}{(4-2U)^2}$$

$$= \frac{16}{16-16U+4U^2} = \frac{4}{U^2-4U+4} = \frac{4}{(2-U)^2} = \left(\frac{2}{2-U}\right)^2$$

$$\dots = k_B\ln\left[\left(\frac{2}{2-U}\right)^2\right] - k_B\ln\left(\frac{U}{4-2U}\right)\cdot U = k_B\Big[2\ln(2) - 2\ln(2-U) - U\ln(U) + U\ln(2(2-U))\Big] =$$

$$= k_B\Big[2\ln(2) - 2\ln(2-U) - U\ln(U) + U\ln(2) + U\ln(2-U)\Big]$$

$$\boxed{S(U) = k_B\Big[(U+2)\ln(2) + (U-2)\ln(2-U) - U\ln(U)\Big]}$$

Definiční obor $U \in (0,2)$, protože reálný logaritmus z nekladného čísla nedává smysl.

- **Hledám T**

  Platí, že $T = U_S = \left(\dfrac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \Rightarrow \quad \dfrac{1}{T} = \left(\dfrac{\partial S}{\partial U}\right)_V \quad \dots$ tzv. studenost

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial\left[k_B\Big((U+2)\ln(2) + (U-2)\ln(2-U) - U\ln(U)\Big)\right]}{\partial U} =$$

$$= k_B\left[\ln(2)\frac{\partial[U+2]}{\partial U} + \frac{\partial[U-2]}{\partial U}\ln(2-U) + (U-2)\frac{\partial[\ln(2-U)]}{\partial U} - \frac{\partial U}{\partial U}\ln(U) - U\frac{\partial\ln(U)}{\partial U}\right] =$$

$$= k_B\left[\ln(2) + 0 + \ln(2-U) - 0 + \underbrace{\cancel{(U-2)\frac{1}{2-U}}(-1)}_{=1} - \ln(U) - \underbrace{\cancel{\frac{U}{U}}}_{=1}\right] = k_B\left[\underbrace{\ln(2) -}_{\ln\left(\frac{1}{2}\right)} \ln\left(\frac{U}{2-U}\right)\right]$$

$$\Rightarrow \quad \frac{1}{T} = -k_B\left[\ln\left(\frac{U}{4-2U}\right)\right] = \lambda_1 \quad (\dots \text{viz. výše}) \quad \Rightarrow \quad \boxed{\boxed{\lambda_1 = \frac{1}{T} \quad \Leftrightarrow \quad T = \frac{1}{\lambda_1}}}$$

- **Vykreslení grafů $U(T)$ a $S(U)$**

  $\hookrightarrow$ Maximum funkce $S(U)$ jest v bodě, kde se její derivace rovná nule, tedy:

$$\frac{\partial S}{\partial U} = 0 = \frac{1}{T}$$

$$0 = \frac{1}{T} = -k_B\left[\ln\left(\frac{U}{4-2U}\right)\right] \quad \Rightarrow \quad \ln\left(\frac{U}{4-2U}\right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{U}{4-2U} = 1$$

$$U = 4 - 2U \quad \Rightarrow \quad 3U = 4 \quad \Rightarrow \quad \boxed{U = \frac{4}{3}}$$

  $\hookrightarrow$ Hodnota funkce $S(U)$ v maximu $\frac{4}{3}$

$$S(U)\big|_{U=\frac{4}{3}} = k_B\left[\left(\tfrac{4}{3}+2\right)\ln(2) + \left(\tfrac{4}{3}-2\right)\ln\left(2-\tfrac{4}{3}\right) - \tfrac{4}{3}\ln\left(\tfrac{4}{3}\right)\right] = k_B\left[\tfrac{10}{3}\ln(2) - \tfrac{2}{3}\ln\left(\tfrac{2}{3}\right) - \tfrac{4}{3}\ln\left(\tfrac{4}{3}\right)\right] =$$

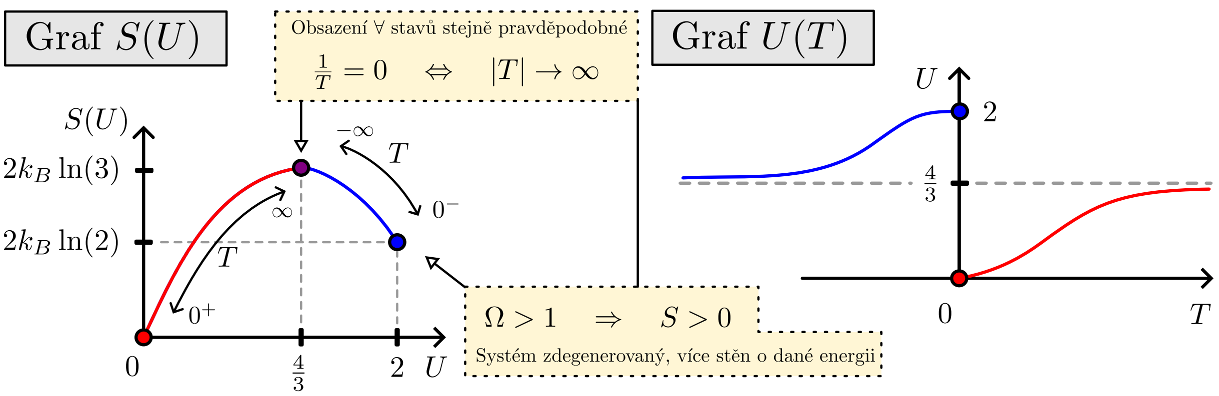
$$= k_B\left[\tfrac{10}{3}\ln(2) - \tfrac{4}{3}\ln(2) - \tfrac{2}{3}\ln\left(\tfrac{2}{3}\right) - \tfrac{4}{3}\ln\left(\tfrac{2}{3}\right)\right] = k_B\left[2\ln(2) - 2\ln\left(\tfrac{2}{3}\right)\right] = \boxed{2k_B\ln(3)}$$

  $\hookrightarrow$ Dále se podíváme na případ $U \to 0^+$, který dosadíme do vzorce pro $S(U)$

$$\lim_{U\to0^+} k_B\left[\underbrace{(U+2)}_{\to2}\ln(2) + \underbrace{(U-2)}_{\to-2}\ln\underbrace{(2-U)}_{\to2} \cancel{-U\ln(U)}^{\,0}\right] = k_B[\cancel{2\ln(2)} - \cancel{2\ln(2)}] = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{S(0) = 0}$$

  $\hookrightarrow$ A konečně limita pro $U \to 2^-$ pro $S(U)$

$$\lim_{U\to2^-} k_B\left[\underbrace{(U+2)\ln(2)}_{4\ln(2)} + \cancel{(U-2)\ln(2-U)}^{\,0} - \underbrace{U\ln(U)}_{2\ln(2)}\right] = k_B[4\ln(2) - 2\ln(2)] = \boxed{2k_B\ln(2)}$$



Příklad: Jiná statistická kostka (Maximalisace entropie)

Zadání: Mějme 6 stěnnou hrací kostku. 2 stěny této kostky jsou označeny stejně – na každé z nich je jedno oko (kulatý bod). Počet ok na každé ze zbývajících stěn jest 2.

Někdo s touto kostkou házel a zjistil, že *střední počet ok* při 1 hodu jest roven E.

Úkoly:

A) Nalezněte rozdělení pravděpodobnosti výsledku jednotlivého hodu kostkou, které má maximální entropii

$$S = -k_B \sum_{\text{stěny}} P_\alpha \ln(P_\alpha)$$

kde P_α jsou pravděpodobnosti, že při jednotlivém hodu padne určitá stěna kostky (α „indexuje" stěny).

(Nápověda: hledané pravděpodobnosti závisejí pouze na E)

B) Pro nalezené rozdělení zapište $S = S(E)$, označte

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E}$$

C) Vyjádřete $E = E(\tau)$ a načrtněte tuto závislost.

Jaký systém lze representovat takovou kostkou? (Interpretujte pomocí energetických hladin a degenerací)

✓ ***Řešení:***

A) Nejprve si přepíši zadání pomocí energetických hladin:

Máme 6 stěnnou kostku: 2 stěny …  $E_1 = \varepsilon = 1$ (s pravděpodobnostmi P_1, P_2)

4 stěny …  $E_2 = 2\varepsilon = 2$ (s pravděpodobnostmi P_3, P_4, P_5, P_6)

$\hookrightarrow$ Uvědomíme si vazby:

$$\sum_{\alpha=1}^{6} \varepsilon_\alpha P_\alpha = E \quad \text{a} \quad \sum_{\alpha=1}^{6} P_\alpha = 1$$

$\hookrightarrow$ Sestavíme Lagrangeovu funkci:

$$\Phi(P_1, \cdots, P_6; \lambda_1, \lambda_2) = S(P_\alpha) - \lambda_1 \left(\sum_{\alpha=1}^{6} \varepsilon_\alpha P_\alpha - E \right) - \lambda_2 \left(\sum_{\alpha=1}^{6} P_\alpha - 1 \right)$$

$$\boxed{\Phi(P_1, \cdots, P_6; \lambda_1, \lambda_2) = -k_B \sum_{\alpha=1}^{6} P_\alpha \ln(P_\alpha) - \lambda_1 \left(\sum_{\alpha=1}^{6} \varepsilon_\alpha P_\alpha - E \right) - \lambda_2 \left(\sum_{\alpha=1}^{6} P_\alpha - 1 \right)}$$

$\hookrightarrow$ Φ má extrém v bodě, kde $\nabla\Phi = \vec{0}$, derivujeme tedy postupně dle P_a, λ_1 a λ_2

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P_a} = 0, \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_2} = 0, \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_1} = 0$$

☻ $$\frac{\partial \Phi}{\partial P_a} = \frac{\partial \left[-k_B P_a \ln(P_a) - \lambda_1 \left(\varepsilon_a P_a - E \right) - \lambda_2 \left(P_a - 1 \right) \right]}{\partial P_a} = -k_B \ln(P_a) - k_B \cancel{P_a} \frac{1}{\cancel{P_a}} - \lambda_1 \varepsilon_a - \lambda_2 = 0$$

$$0 = -k_B \ln(P_a) - k_B - \lambda_1 \varepsilon_a - \lambda_2$$

$$k_B \ln(P_a) = -k_B - \lambda_1 \varepsilon_a - \lambda_2 \qquad \Big/ : k_B$$

$$\ln(P_a) = -1 - \frac{\lambda_1 \varepsilon_a}{k_B} - \frac{\lambda_2}{k_B}$$

$$\boxed{P_a(\lambda_1, \lambda_2) = \mathrm{e}^{-1}\, \mathrm{e}^{-\frac{\lambda_1 \varepsilon_a}{k_B}}\, \mathrm{e}^{-\frac{\lambda_2}{k_B}}}$$

☻ $$\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_2} = \sum_{\alpha=1}^{6} P_\alpha - 1 = 0 \quad \ldots \text{ normalisační podmínka}$$

Dosadíme do normalisační podmínky P_a za $P_\alpha \rightarrow \mathrm{e}^{-1}\, \mathrm{e}^{-\frac{\lambda_1 \varepsilon_\alpha}{k_B}}\, \mathrm{e}^{-\frac{\lambda_2}{k_B}}$

$$\sum_{\alpha=1}^{6} \mathrm{e}^{-1}\, \mathrm{e}^{-\frac{\lambda_1 \varepsilon_\alpha}{k_B}}\, \mathrm{e}^{-\frac{\lambda_2}{k_B}} - 1 = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_{\alpha=1}^{6} \mathrm{e}^{-1}\, \mathrm{e}^{-\frac{\lambda_1 \varepsilon_\alpha}{k_B}}\, \mathrm{e}^{-\frac{\lambda_2}{k_B}} = 1$$

Rozdělím exponenciály na členy závislé na α a na nezávislé na α:

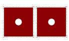
$$\underbrace{\mathrm{e}^{-\frac{\lambda_2}{k_B} - 1}}_{\substack{\text{normovací} \\ \text{faktor}}} \underbrace{\sum_{\alpha=1}^{6} \mathrm{e}^{-\frac{\lambda_1 \varepsilon_\alpha}{k_B}}}_{\tilde{Z}(\lambda_1)} = 1 \quad \Rightarrow \quad \mathrm{e}^{-\frac{\lambda_2}{k_B} - 1} = \frac{1}{\tilde{Z}(\lambda_1)}$$

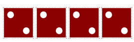
Dosadíme tento vztah do pravděpodobnosti $P_a(\lambda_1, \lambda_2)$ abychom se zbavili λ_2 : $\boxed{P_a(\lambda_1) = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\lambda_1 \varepsilon_a}{k_B}}}{\tilde{Z}(\lambda_1)}}$ 1

Odvodili jsme zároveň i partiční funkci $\tilde{Z}(\lambda_1)$: $\boxed{\tilde{Z}(\lambda_1) = \sum_{\alpha=1}^{6} \mathrm{e}^{-\frac{\lambda_1 \varepsilon_\alpha}{k_B}}}$

☻ $$\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_1} = \sum_{\alpha=1}^{6} \varepsilon_\alpha P_\alpha - E = 0 \quad \ldots \text{ 1. vazební podmínka}$$

Vypíšeme si opět energetické hladiny a energie mikrostavů:

$\varepsilon_\alpha :$ $\rightarrow$ 2 stěny …  $E_1 = \varepsilon = 1 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 1$ | $P_\alpha :\ P_{1,2} = 2P_1$

$\rightarrow$ 4 stěny …  $E_2 = 2\varepsilon = 2 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_3 = \varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = 2$ | $P_{3,4,5,6} = 4P_3$

Dosadíme ε_α do $\tilde{Z}$: $\Rightarrow \quad Z(\lambda_1) = 2\,\mathrm{e}^{-\frac{\lambda_1}{k_B}} + 4\,\mathrm{e}^{-\frac{2\lambda_1}{k_B}}$ 2

Dosadíme ε_α, P_α do 1. vazební podmínky: $\Rightarrow \quad E = \sum_{\alpha=1}^{6} \varepsilon_\alpha P_\alpha = 1 \cdot 2P_1 + 2 \cdot 4P_3 = 2P_1 + 8P_3$ 3

Dosadím $P_a(\lambda_1)$ za P_α do vzorce pro E a počítám λ_1:

$$E = 2P_1 + 8P_3 \quad \rightleftarrows \quad P_\alpha(\lambda_1) = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\lambda_1 \varepsilon_i}{k_B}}}{Z(\lambda_1)} \quad \rightleftarrows \quad Z(\lambda_1) = 2\,\mathrm{e}^{-\frac{\lambda_1}{k_B}} + 4\,\mathrm{e}^{-\frac{2\lambda_1}{k_B}}$$

3 1 2

$$E(\lambda_1) = \frac{1}{Z(\lambda_1)}\, 2\,\mathrm{e}^{-\frac{\lambda_1}{k_B}} + 8\,\mathrm{e}^{-\frac{2\lambda_1}{k_B}} = \frac{2\,\mathrm{e}^{-\frac{\lambda_1}{k_B}} + 8\,\mathrm{e}^{-\frac{2\lambda_1}{k_B}}}{2\,\mathrm{e}^{-\frac{\lambda_1}{k_B}} + 4\,\mathrm{e}^{-\frac{2\lambda_1}{k_B}}} = \left| \begin{array}{l} \text{substituce} \\ x = \mathrm{e}^{-\frac{\lambda_1}{k_B}} \end{array} \right| = \frac{2x + 8x^2}{2x + 4x^2} = \frac{x + 4x^2}{x + 2x^2}$$

Kvadratická rovnica:

$$\frac{x + 4x^2}{x + 2x^2} - E = 0 \quad \Rightarrow \quad x + 4x^2 - Ex - 2Ex^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \underbrace{(4 - 2E)}_{a} x^2 + \underbrace{(1 - E)}_{b} x + \underbrace{0}_{c} = 0$$

$$D = b^2 - 4ac = (1 - E)^2 - 4 \cdot 0 \quad \Rightarrow \quad \sqrt{D} = (1 - E)$$

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{D}}{2a} = \frac{(E-1) \pm (1-E)}{2(4-2E)} \left\langle \begin{array}{l} \oplus \to \cancel{0} \ldots \text{ v rozporu s vlastností} \exp(y) > 0 \\ \ominus \to \dfrac{2(E-1)}{2(4-2E)} = \dfrac{E-1}{4-2E} \quad \checkmark \end{array} \right.$$

Resubstituujeme za x a vypočítáme λ_1:

$$x = \frac{E-1}{4-2E} \quad \Rightarrow \quad \mathrm{e}^{-\frac{\lambda_1}{k_B}} = \frac{E-1}{4-2E} \quad \Rightarrow \quad -\frac{\lambda_1}{k_B} = \ln\left(\frac{E-1}{4-2E}\right) \quad \Rightarrow \quad \boxed{\lambda_1 = -k_B \ln\left(\frac{E-1}{4-2E}\right)}$$

Dosadíme λ_1 do $P_a(\lambda_1) \ldots$ 1

$$P_a(\lambda_1) = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\lambda_1 \varepsilon_a}{k_B}}}{\tilde{Z}(\lambda_1)} \quad \rightleftarrows \quad \lambda_1 = -k_B \ln\left(\frac{E-1}{4-2E}\right)$$

$$\boxed{\begin{array}{l} [\varepsilon_1 = 1] \quad \to \quad P_1 = P_2 = \dfrac{\exp\left[-\cancel{\frac{1}{k_B}}\cancel{-k_B} \ln\left(\frac{E-1}{4-2E}\right)\right]}{Z} = \dfrac{1}{Z}\left(\dfrac{E-1}{4-2E}\right) \\ [\varepsilon_3 = 2] \quad \to \quad P_3 = P_4 = P_5 = P_6 = \dfrac{\exp\left[2\cancel{-\frac{1}{k_B}}\cancel{-k_B} \ln\left(\frac{E-1}{4-2E}\right)\right]}{Z} = \dfrac{1}{Z}\left(\dfrac{E-1}{4-2E}\right)^2 \end{array}}$$

POZOR! Hledané pravděpodobnosti mají záviset pouze na E, tedy potřebujeme se zbaviti Z

$$\frac{1}{Z}\left(\frac{E-1}{4-2E}\right) = \frac{1}{2x + 4x^2}(x) = \frac{1}{2 + 4x} = \frac{1}{2}\frac{1}{1 + 2\left(\frac{E-1}{4-2E}\right)} = \frac{1}{2}\frac{1}{1 + \left(\frac{E-1}{2-E}\right)} = \frac{1}{2}\frac{1}{\frac{2\cancel{-E}\cancel{+E}-1}{2-E}} = \frac{2-E}{2} = 1 - \frac{E}{2}$$

$$\frac{1}{Z}\left(\frac{E-1}{4-2E}\right)^2 = \frac{1}{2x + 4x^2}(x^2) = \frac{1}{\frac{2}{x} + 4} = \frac{1}{2}\frac{1}{\frac{1}{x} + 2} = \frac{1}{2}\frac{1}{\left(\frac{4-2E}{E-1}\right) + 2} = \frac{1}{2}\frac{1}{\frac{4\cancel{-2E}\cancel{+2E}-2}{E-1}} = \frac{E-1}{4}$$

Řešení:

$$\boxed{\boxed{\begin{array}{l} [\varepsilon_1 = 1] \quad \to \quad P_1 = P_2 = 1 - \dfrac{E}{2} \\ [\varepsilon_3 = 2] \quad \to \quad P_3 = P_4 = P_5 = P_6 = \dfrac{E-1}{4} \end{array}}}$$

Kontrola:

$\to$ Součet pravděpodobností musí být 1:

$$2P_1 + 4P_3 = 2 \cdot \frac{2-E}{2} + 4 \cdot \frac{E-1}{4} = 2 - \cancel{E} + \cancel{E} - 1 = 1 \quad \checkmark$$

B) Hledám $S(E)$

VÍM: $S = -k_B \sum_{\alpha=1}^{6} P_\alpha(E)\ \ln\big(P_\alpha(E)\big)$ ... dosadím pravděpodobnosti a zbavím se sumy

$$S = -k_B \left[2 \cdot \left(1 - \frac{E}{2}\right)\ \ln\left(1 - \frac{E}{2}\right) + 4 \cdot \left(\frac{E-1}{4}\right)\ \ln\left(\frac{E-1}{4}\right)\right] =$$

$$= -k_B \left[(2-E)\ln\left(\frac{2-E}{2}\right) + (E-1)\ln\left(\frac{E-1}{4}\right)\right] =$$

$$= -k_B \left[(2-E)\ln(2-E) - (2-E)\ln(2) + (E-1)\ln(E-1) - (E-1)\underbrace{\ln(4)}_{2\ln(2)}\right] =$$

$$= -k_B \left[(2-E)\ln(2-E) + (E-1)\ln(E-1) - \cancel{2\ln(2)} + E\ln(2) - E\cdot 2\ln(2) + \cancel{2\ln(2)}\right] =$$

$$\boxed{S = -k_B \left[(2-E)\ln(2-E) + (E-1)\ln(E-1) - E\ln(2)\right]}$$

Kontrola: $S(E)$ je definována pro $E > 1 \cap E < 2 \quad \Rightarrow \quad E \in (1,2)$

Spodní mez E: populovaná pouze 1. hladina, horní mez E: populovaná pouze 2. hladina

Energie se tedy nemůže dostat mimo tyto meze.

Derivování $\frac{1}{\tau} = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E}$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E} = \frac{\mathrm{d}\left[-k_B\left((2-E)\ln(2-E) + (E-1)\ln(E-1) - E\ln(2)\right)\right]}{\mathrm{d}E}$$

$$= -k_B \left[(-1)\ln(2-E) + (2-E)\frac{1}{2-E}(-1) + \ln(E-1) + (E-1)\frac{1}{E-1} - \ln(2)\right] =$$

$$= -k_B\ [-\ln(2-E) - 1 + \ln(E-1) + 1 - \ln(2)] = -k_B\ \ln\left(\frac{E-1}{4-2E}\right) \equiv \lambda_1$$

Kontrola: Musela nám vyjít rovnost $\frac{1}{\tau} = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E} \equiv \lambda_1$

Tato rovnost je mimo jiné dána i tím, že požadujeme, aby argument exponenciály $\mathrm{e}^{-\frac{\lambda_1 \varepsilon_\alpha}{k_B}}$ byl bezrozměrný, tedy logicky, λ_1 musí mít rozměr $[\lambda_1] = K^{-1}$, protože $[\varepsilon_\alpha] = J$, $[k_B] = J \cdot K^{-1}$

Dohromady $\left[\frac{\lambda_1 \varepsilon_\alpha}{k_B}\right] = \frac{K^{-1}\cdot J}{J \cdot K^{-1}} = 1$, veličina $\frac{1}{\tau}$ je tedy inverzní TD teplota, „studenost”

C) Vyjádření $E(\tau)$

$$-\beta \equiv -\frac{1}{k_B \tau} = \ln\left(\frac{E-1}{4-2E}\right) \quad \Rightarrow \quad \mathrm{e}^{-\beta} = \frac{E-1}{4-2E} \quad \Rightarrow \quad E - 1 = (4-2E)\,\mathrm{e}^{-\beta}$$

$$E - 1 = 4\,\mathrm{e}^{-\beta} - 2E\,\mathrm{e}^{-\beta} \quad \Rightarrow \quad 4\,\mathrm{e}^{-\beta} + 1 = E\left(1 + 2\,\mathrm{e}^{-\beta}\right) \quad \Rightarrow \quad E = \frac{4\,\mathrm{e}^{-\beta}+1}{2\,\mathrm{e}^{-\beta}+1}$$

$$\boxed{E(\tau) = \frac{4\exp\left(-\frac{1}{k_B\tau}\right)+1}{2\exp\left(-\frac{1}{k_B\tau}\right)+1}}$$

D) Vykreslení grafu $E(\tau)$

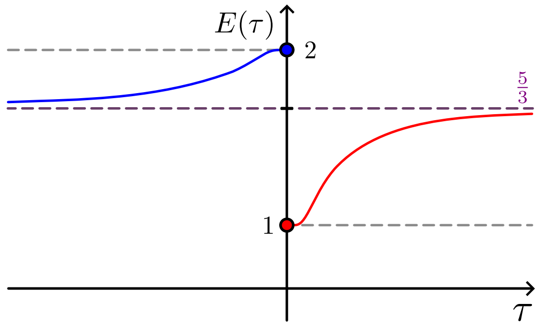
$$\lim_{\tau\to 0^+} E(\tau) = \lim_{\tau\to 0^+} \frac{4\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{k_B\tau}}+1}{2\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{k_B\tau}}+1} = \frac{4\cdot 0+1}{2\cdot 0+1} = 1$$

$$\lim_{\tau\to 0^-} E(\tau) = \lim_{\tau\to 0^-} \frac{4\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{k_B\tau}}+1}{2\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{k_B\tau}}+1} = \left|\begin{array}{c}\text{substituce}\\ \tau\to 0^-,\,\beta\to-\infty\end{array}\right| =$$

$$= \lim_{\beta\to-\infty} \frac{4\,\mathrm{e}^{-\beta}+1}{2\,\mathrm{e}^{-\beta}+1} = \lim_{\beta\to-\infty} \frac{4+\cancelto{0}{1\,\mathrm{e}^{\beta}}}{2+\cancelto{0}{1\,\mathrm{e}^{\beta}}} = 2$$

$$\lim_{\tau\to\pm\infty} E(\tau) = \lim_{\tau\to\pm\infty} \frac{4\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{k_B\tau}}+1}{2\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{k_B\tau}}+1} = \frac{4\,\mathrm{e}^0+1}{2\,\mathrm{e}^0+1} = \frac{5}{3}$$

Graf $E(\tau)$



Alternativně můžeme argumentovat, že pro $\tau \to 0+$ je populovaná pouze nejspodnější hladina, pro $\tau \to 0-$ je obsazená pouze vrchní hladina a pro $\tau \to \pm\infty$ jsou všechny mikrostavy stejně pravděpodobné.

- **Interpretace:**

Kostka modeluje dvouhladinový systém, kde degenerace a energie hladin jsou:

$g_1 = 4, \quad E_1 = 2$

$g_0 = 2, \quad E_0 = 1$

Navíc: Graf entropie $S(E) = -k_B \Big[(2-E)\ln(2-E) + (E-1)\ln(E-1) - E\ln(2)\Big], \quad E \in (1,2)$

↪ Maximum funkce $S(E)$: $\frac{\partial S}{\partial E} = 0 = \frac{1}{\tau}$

$$0 = \frac{1}{\tau} = -k_B \ln\left(\frac{E-1}{4-2E}\right) \quad\Rightarrow\quad \frac{E-1}{4-2E} = 1 \quad\Rightarrow\quad \boxed{E = \frac{5}{3}}$$

Pro nekonečnou teplotu, všechny mikrostavy stejně pravděpodobné $\Rightarrow$ maximální neurčitost. ✓

↪ Hodnota funkce $S(E)$ v maximu $\frac{5}{3}$

$$S(E)\big|_{E=\frac{5}{3}} = -k_B \left[\left(2-\tfrac{5}{3}\right)\ln\left(2-\tfrac{5}{3}\right) + \left(\tfrac{5}{3}-1\right)\ln\left(\tfrac{5}{3}-1\right) - \tfrac{5}{3}\ln(2)\right] =$$

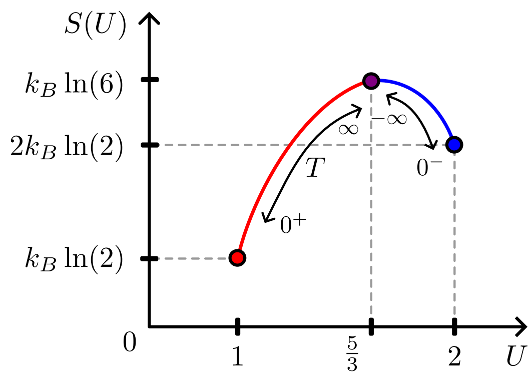
$$= -k_B \left[\tfrac{1}{3}\ln\left(\tfrac{1}{3}\right) + \tfrac{2}{3}\ln\left(\tfrac{1}{3}\right) + \tfrac{2}{3}\ln(2) - \tfrac{5}{3}\ln(2)\right] = -k_B\left[-\ln(3)-\ln(2)\right] = \boxed{k_B\ln(6)}$$

↪ Limity $E \to 1^+$, $E \to 2^-$ pro $S(E)$

$$\lim_{E\to 1^+} -k_B \Big[\underbrace{\cancel{(2-E)\ln(2-E)}}_{\to 1\ln(1)=0} + \cancelto{0}{(E-1)\ln(E-1)} \underbrace{-E\ln(2)}_{\to -\ln(2)}\Big] = \boxed{k_B\ln(2)}$$

$$\lim_{E\to 2^-} -k_B \Big[\cancelto{0}{(2-E)\ln(2-E)} + \underbrace{\cancel{(E-1)\ln(E-1)}}_{\to 1\cdot\ln(1)=0} \underbrace{-E\ln(2)}_{\to -2\ln(2)}\Big] = \boxed{2k_B\ln(2)}$$

Graf $S(U)$



Systém zdegenerovaný, více stěn o dané energii $\Rightarrow$

$\Omega > 1 \quad\Rightarrow\quad S > 0$

STATISTICKÁ KOSTKA: Shrnutí početního postupu

0) Přepíšeme si n-stěnnou kostku do tvaru energetických hladin , , , ...

1) Uvědomíme si vazby v příkladu, zpravidla jimi jsou:

$$\sum_\alpha \varepsilon_\alpha P_\alpha = E \quad \text{... definice střední energie částic pro stěny } \alpha$$

$$\sum_\alpha P_\alpha = 1 \quad \text{... normalisační podmínka pravděpodobnosti } P \in (0,1)$$

2) Sestavíme si Lagrangeovu funkci Φ

$$\Phi\left(P_1, \cdots, P_n; \lambda_1, \lambda_2\right) = \underbrace{\left(-k_B \sum_{\alpha=1}^{n} P_\alpha \ln(P_\alpha)\right)}_{S \text{ ... maximalisujeme}} - \lambda_1 \overbrace{\underbrace{\left(\sum_{\alpha=1}^{n} \varepsilon_\alpha P_\alpha - U\right)}_{\text{1.vazba}}}^{=0} - \lambda_2 \overbrace{\underbrace{\left(\sum_{\alpha=1}^{n} P_\alpha - 1\right)}_{\text{2.vazba}}}^{=0}$$

3) Hledáme extrém $\Phi \quad \Rightarrow \quad \nabla\Phi = 0$, derivujeme tedy dle všech proměnných a pokládáme rovno 0:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial P_a} = 0, \qquad \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_2} = 0, \qquad \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda_1} = 0$$

<u>*Poznámka:*</u> P_a jest jedna obecná vybraná pravděpodobnost z P_α, abychom si mohli odpustit sumy

4) Z derivace $\dfrac{\partial\Phi}{\partial P_a} = 0$ dostaneme předpis pro $P_a(\lambda_1, \lambda_2) = \mathrm{e}^{(\lambda_1)}\, \mathrm{e}^{(\lambda_2)}$

5) $\dfrac{\partial\Phi}{\partial\lambda_2} = \displaystyle\sum_{\alpha=1}^{n} P_\alpha - 1 = 0$ ... normalisační podmínka (vždy vyjde takto)

6) Dosadíme $P_a(\lambda_1, \lambda_2)$ z bodu **4)** do normalisační podmínky **5)** místo P_α

7) Rozdělím exponenciály na členy závislé na α a na nezávislé na α:

$$\underbrace{\mathrm{e}^{(\lambda_2)}}_{\substack{\text{normovací}\\ \text{faktor}}} \underbrace{\sum_{\alpha=1}^{n} \mathrm{e}^{(\lambda_1)}}_{\tilde{Z}(\lambda_1)} = 1 \quad \Rightarrow \quad \mathrm{e}^{(\lambda_2)} = \frac{1}{\tilde{Z}(\lambda_1)}$$

8) Dosadíme **7)** do **4)**, abychom se zbavili závislosti na $\lambda_2 \quad \rightarrow \quad \boxed{P_a(\lambda_1) = \dfrac{\mathrm{e}^{(\lambda_1)}}{\tilde{Z}(\lambda_1)}}$ 1

9) $\dfrac{\partial\Phi}{\partial\lambda_1} = \displaystyle\sum_{\alpha=1}^{n} \varepsilon_\alpha P_\alpha - E = 0$ ... 1. vazební podmínka (vždy vyjde takto)

10) Vypíšeme si opět energetické hladiny a orbitální mikrostavy, kde provedeme trik že energie orbitálních mikrostavů ε_α jsou rovny počtu ok, tedy $\{0, 1, \ldots\}$ a zároveň sečteme četnost provděpodobností z opakování stěn P_α

11) Dosadíme ε_α do $\tilde{Z} \rightarrow \boxed{Z(\lambda_1)}$ 2 a dosadíme ε_α, P_α do 1. vazební podmínky $\rightarrow \boxed{E(P_\alpha)}$ 3

12) Dosadím $Z(\lambda_1)$ 2 do $P_a(\lambda_1)$ 1 a to dosadím za P_α do vzorce pro E 3 a počítám λ_1, provedeme substituci a počítáme kvadratickou rovnici, odsud dostaneme nakonec λ_1

13) Dosadíme λ_1 do $P_a(\lambda_1)$ 1 $\quad \Rightarrow \quad \boxed{\boxed{P_\alpha}}$

---

14) Výpočet entropie: $S = -k_B \displaystyle\sum_{\alpha=1}^{6} P_\alpha(E) \ln\big(P_\alpha(E)\big)$ ... dosadím P_α a zbavím se sumy

15) Položím: $\dfrac{1}{\tau} = \dfrac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E}$ ... zderivuji a zkontroluji, že mi vyšel výraz, který se rovná λ_1

16) Úpravami rovnice si vyjádřím $E(\tau)$ a vypočítám limity pro $\tau \rightarrow \pm 0$ a $\tau \rightarrow \pm\infty$

2) Kanonický soubor

Příklad: Spiny v magnetickém poli

Zadání: Průmět spinu určitého atomu na osu $\hat{z}$ (ozn. S^z) může nabývat hodnot $-\frac{1}{2}$, $+\frac{1}{2}$. Systém složený z N takovýchto atomů, které navzájem ***neinteragují*** a jsou ***rozlišitelné*** jest umístěn v homogenním konstantním magnetickém poli $\vec{B} \parallel \hat{z}$.

Okolní prostředí udržuje systém při konstantní teplotě T.

Úkoly:

A) Pro jeden vybraný atom určete pravděpodobnosti toho, že průmět jeho spinu na osu $\hat{z}$ nabývá hodnot $-\frac{1}{2}$, $+\frac{1}{2}$.

B) Vypočtěte stavovou sumu ***celého*** systému $Z(T, N)$

C) Vypočtěte tepelnou kapacitu (při konstatním V) $c\,(T, N)$

Nápověda: Enerie systému (při daných S_i^z) jest:

$$H = -\mu B \sum_{i=1}^{N} S_i^z$$

✓ ***Řešení:***

A) Systém je udržovaný při konstantní teplotě, tedy efektivně máme systém v reservoiru s teplotou T, tedy počítáme skrze **kanonický formalismus**.

Stavová suma pro 1 atom ($N = 1$):

$$Z_1 = \sum_{k=1}^{2} \mathrm{e}^{-\beta E_k} = \mathrm{e}^{-\beta(-\mu B S_-^z)}\Big|_{S_-^z=-\frac{1}{2}} + \mathrm{e}^{-\beta(-\mu B S_+^z)}\Big|_{S_+^z=+\frac{1}{2}} = \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\beta\mu B} + \mathrm{e}^{\frac{1}{2}\beta\mu B} = 2\cosh\left(\frac{1}{2}\beta\mu B\right)$$

$$\boxed{Z_1(T, N) = 2\cosh\left(\frac{\mu B}{2k_B T}\right)}$$

Pravděpodobnosti průmětů spinů na osu $\hat{z}$ $\left(\text{ze vzorečku } P_i(T, V, N) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_i}}{Z}\right)$

$$\boxed{\boxed{\begin{aligned} P\left(-\frac{1}{2}\right) &= \frac{\mathrm{e}^{-\beta(-\mu B S_-^z)}}{Z_1} = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\beta\mu B}}{\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\beta\mu B} + \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\beta\mu B}} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\beta\mu B}\,\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\beta\mu B} + 1} = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\mu B} + 1} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) + 1} \\ P\left(+\frac{1}{2}\right) &= \frac{\mathrm{e}^{-\beta(-\mu B S_+^z)}}{Z_1} = \frac{\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\beta\mu B}}{\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\beta\mu B} + \mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\beta\mu B}} = \frac{1}{\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\beta\mu B}\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\beta\mu B} + 1} = \frac{1}{\mathrm{e}^{-\beta\mu B} + 1} = \frac{1}{\exp\left(-\frac{\mu B}{k_B T}\right) + 1} \end{aligned}}}$$

B) **Stavová suma pro N atomů:**

$$\boxed{\boxed{Z_N(T, N) = Z_1^N = \left[2\cosh\left(\frac{\mu B}{2k_B T}\right)\right]^N}}$$

C) Tepelná kapacita $c_V\,(T,N)$

Vnitřní energie pro N atomů:

$$U(T,N) = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln(Z_N) = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left[2\cosh\left(\frac{\mu}{2}\beta B\right)^N\right] = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left[2\cosh\left(\frac{\mu}{2}\beta B\right)\right] =$$

$$= -N\left[\frac{1}{2\cosh\left(\frac{\mu}{2}\beta B\right)}\cdot 2\sinh\left(\frac{\mu}{2}\beta B\right)\cdot\frac{\mu}{2}B\right] = -N\frac{\mu B}{2}\tanh\left(\frac{\mu}{2}\beta B\right) = -N\frac{\mu B}{2}\tanh\left(\frac{\mu B}{2k_BT}\right)$$

$(\textit{nekoná se práce, v kanonickém souboru se objem systému nemění}) \Rightarrow -p\,\mathrm{d}V = 0 = \delta W \;\Rightarrow\; \delta Q = \mathrm{d}U$

$$c_V\,(T,N) = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_{V,N} \overset{\downarrow}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = -N\frac{\mu B}{2}\frac{\partial}{\partial T}\tanh\left(\frac{\mu B}{2k_BT}\right) = -N\frac{\mu B}{2}\frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\mu B}{2k_BT}\right)}\left(-\frac{\mu B}{2k_BT^2}\right) =$$

$$= \frac{Nk_B}{\cosh^2\left(\frac{\mu B}{2k_BT}\right)}\left(\frac{\mu B}{2k_BT}\right)^2 = \frac{Nk_B}{\frac{\left[\exp\left(\frac{\mu B}{2k_BT}\right)+\exp\left(-\frac{\mu B}{2k_BT}\right)\right]^2}{\cancel{2^2}}}\left(\frac{\mu B}{\cancel{2}k_BT}\right)^2 =$$

$$= Nk_B\left(\frac{\mu B}{k_BT}\right)^2\frac{1}{\left[\exp\left(\frac{\mu B}{2k_BT}\right)+\exp\left(-\frac{\mu B}{2k_BT}\right)\right]^2} =$$

$$= Nk_B\left(\frac{\mu B}{k_BT}\right)^2\frac{1}{\exp\left(\frac{\mu B}{2k_BT}\right)^2 + 2\underbrace{\exp\left(\frac{\mu B}{2k_BT}\right)\exp\left(-\frac{\mu B}{2k_BT}\right)}_{=1} + \exp\left(-\frac{\mu B}{2k_BT}\right)^2} =$$

$$= Nk_B\left(\frac{\mu B}{k_BT}\right)^2\frac{1}{\exp\left(\frac{\mu B}{k_BT}\right)+\exp\left(-\frac{\mu B}{k_BT}\right)+2}\cdot\frac{\exp\left(-\frac{\mu B}{k_BT}\right)}{\exp\left(-\frac{\mu B}{k_BT}\right)} =$$

$$= Nk_B\left(\frac{\mu B}{k_BT}\right)^2\frac{\exp\left(-\frac{\mu B}{k_BT}\right)}{1+\exp\left(-\frac{\mu B}{k_BT}\right)^2+2\exp\left(-\frac{\mu B}{k_BT}\right)} = \boxed{= Nk_B\left(\frac{\mu B}{k_BT}\right)^2\frac{\exp\left(-\frac{\mu B}{k_BT}\right)}{\left(1+\exp\left(-\frac{\mu B}{k_BT}\right)\right)^2}}$$

Limita vysokých teplot

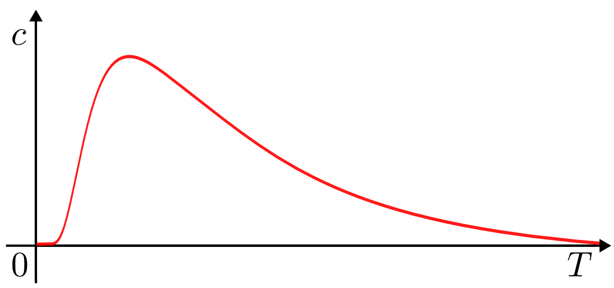
$$\lim_{T\to\infty} Nk_B\left(\frac{\mu B}{k_BT}\right)^2\frac{\exp\left(-\frac{\mu B}{k_BT}\right)}{\left(1+\exp\left(-\frac{\mu B}{k_BT}\right)\right)^2} = Nk_B\lim_{T\to\infty}\underbrace{\left(\frac{\mu B}{k_BT}\right)^2}_{\to 0}\frac{\overbrace{\exp\left(-\frac{\mu B}{k_BT}\right)}^{\to 1}}{\underbrace{\left(1+\exp\left(-\frac{\mu B}{k_BT}\right)\right)^2}_{\to 2^2}} = Nk_B\left(0\cdot\frac{1}{4}\right) = 0$$

Limita nízkých teplot

$$\lim_{T\to 0+} Nk_B\left(\frac{\mu B}{k_BT}\right)^2\frac{\exp\left(-\frac{\mu B}{k_BT}\right)}{\left(1+\exp\left(-\frac{\mu B}{k_BT}\right)\right)^2} = Nk_B\lim_{T\to 0+}\underbrace{\left(\frac{\mu B}{k_BT}\right)^2}_{\to +\infty}\frac{\overbrace{\exp\left(-\frac{\mu B}{k_BT}\right)}^{\to 0}}{\underbrace{\left(1+\exp\left(-\frac{\mu B}{k_BT}\right)\right)^2}_{\to 1}} = 0$$

exponenciální pokles je rychlejší než polynomiální růst

Všude jinde výraz $c_V\,(T,N) > 0$



Příklad: Spinový řetízek

Zadání: Jednodimenzionální řetízek složený z N neinteragujících spinů je umístěn v prostředí o teplotě T a konstantním magnetickém poli. Každý jednotlivý spin nezávisle na ostatních se může nacházet v jednom ze dvou stavů: buď' je ve stavu s energií $\mathcal{H}$, nebo ve stavu s energií $-\mathcal{H}$ ($\mathcal{H}$ je kladná konstanta úměrná intenzitě magnetického pole).

Úkoly:

A) Pro jeden určitý spin nalezněte poměr pravděpodobností jeho výskytu v jednotlivých stavech

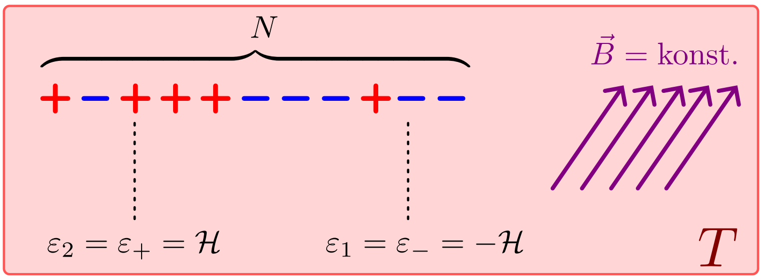
B) Vypočtěte stavovou sumu celého systému $Z_N(T)$

C) Vypočtěte střední energii řetízku $U(T,N)$ (nakreslete v závislosti na T)

D) Vypočtěte entropii řetízku $S = S(N,T)$

E) Dále určete střední počet spinů s energií $\mathcal{H}$ (ozn. $N_+(T)$) a střední počet spinů s energií $-\mathcal{H}$ (ozn. $N_-(T)$) (tyto dvě veličiny vykreslete v závislosti na T).

✓ ***Řešení:*** Nejprve si spinový řetízek nakreslíme:



Označme si poměr pravděpodobností D:

$$D := \frac{P_+}{P_-}$$

Stavovou sumu jednoho spinu pak Z_1:

$$Z_1(\beta) = \sum_{k=1}^{2} \mathrm{e}^{-\beta E_k} = \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_1} + \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_2} = \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_-} + \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_+} = \boxed{\mathrm{e}^{\beta\mathcal{H}} + \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}}$$

Dané pravděpodobnosti P_j (viz. (Stavová suma)):

$$P_j(\beta, V, 1) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_j}}{Z_1(\beta)} \begin{cases} P_- = \dfrac{\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_1}}{Z_1(\beta)} = \dfrac{\mathrm{e}^{\beta\mathcal{H}}}{\mathrm{e}^{\beta\mathcal{H}} + \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}} \\ P_+ = \dfrac{\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_2}}{Z_1(\beta)} = \dfrac{\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}}{\mathrm{e}^{\beta\mathcal{H}} + \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}} \end{cases} \Rightarrow \quad \textbf{kontrola:} \quad P_- + P_+ = \frac{\mathrm{e}^{\beta\mathcal{H}} + \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}}{\mathrm{e}^{\beta\mathcal{H}} + \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}} = 1 \quad \checkmark$$

A) Výsledný poměr pravděpodobností:

$$\boxed{D := \frac{P_+}{P_-} = \frac{\frac{\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}}{\mathrm{e}^{\beta\mathcal{H}} + \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}}}{\frac{\mathrm{e}^{\beta\mathcal{H}}}{\mathrm{e}^{\beta\mathcal{H}} + \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}}} = \frac{\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}}{\cancel{\mathrm{e}^{\beta\mathcal{H}} + \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}}} \cdot \frac{\cancel{\mathrm{e}^{\beta\mathcal{H}} + \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}}}{\mathrm{e}^{\beta\mathcal{H}}} = \mathrm{e}^{-2\beta\mathcal{H}}}$$

B) Stavová suma systému $Z_N(T)$:

$$\boxed{Z_N(T) = [Z_1(T)]^N = \left[\mathrm{e}^{\beta\mathcal{H}} + \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}\right]^N = \left[\exp\left(\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right)\right]^N = \left[2\cosh\left(\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right)\right]^N}$$

C) Střední energie řetízku $U(T,N)$:

$$U(\beta,N)=\langle E\rangle=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\Big(Z_N(\beta)\Big)=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(\Big[2\cosh(\beta\mathcal{H})\Big]^N\right)=-\frac{\partial}{\partial\beta}N\ln\Big(2\cosh(\beta\mathcal{H})\Big)=$$

$$=-N\frac{1}{2\cosh(\beta\mathcal{H})}\cdot 2\sinh(\beta\mathcal{H})\cdot\mathcal{H}=-N\mathcal{H}\ \mathrm{tgh}\,(\beta\mathcal{H})$$

$$\boxed{U(T,N)=-N\mathcal{H}\ \mathrm{tgh}\left(\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)=-N\mathcal{H}\frac{\exp\left(\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)-\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)}{\exp\left(\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)+\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)}}$$

- **Limita nízkých teplot**

$$\lim_{T\to0+}-N\mathcal{H}\frac{\exp\left(\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)-\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)}{\exp\left(\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)+\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)}=\left|\begin{matrix}\text{rozšíříme zlomek výrazem}\\ \frac{\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)}{\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)}\end{matrix}\right|=\lim_{T\to0+}-N\mathcal{H}\frac{1-\exp\left(-\frac{2\mathcal{H}}{k_BT}\right)}{1+\exp\left(-\frac{2\mathcal{H}}{k_BT}\right)}=$$

$$=\left|\begin{matrix}\text{substituce}\\ T\to0^+,\ \beta\to+\infty\end{matrix}\right|=\lim_{\beta\to+\infty}-N\mathcal{H}\frac{1-\cancelto{0}{\exp(-2\beta\mathcal{H})}}{\underbrace{1+\cancelto{0}{\exp(-2\beta\mathcal{H})}}_{\to1}}=\boxed{-N\mathcal{H}}$$

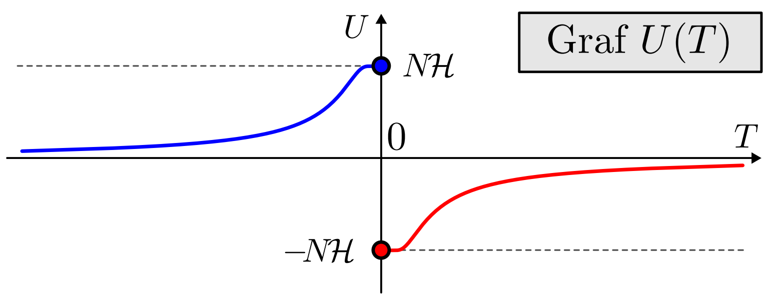
$$\lim_{T\to0-}-N\mathcal{H}\frac{\exp\left(\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)-\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)}{\exp\left(\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)+\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)}=\left|\begin{matrix}\text{rozšíříme zlomek výrazem}\\ \frac{\exp\left(\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)}{\exp\left(\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)}\end{matrix}\right|=\lim_{T\to0-}-N\mathcal{H}\frac{\exp\left(\frac{2\mathcal{H}}{k_BT}\right)-1}{\exp\left(\frac{2\mathcal{H}}{k_BT}\right)+1}=$$

$$=\left|\begin{matrix}\text{substituce}\\ T\to0^-,\ \beta\to-\infty\end{matrix}\right|=\lim_{\beta\to-\infty}-N\mathcal{H}\frac{\cancelto{0}{\exp(2\beta\mathcal{H})}-1}{\underbrace{\cancelto{0}{\exp(2\beta\mathcal{H})}+1}_{\to-1}}=\boxed{N\mathcal{H}}$$

- **Limita vysokých teplot**

$$\lim_{T\to\pm\infty}-N\mathcal{H}\frac{\exp\left(\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)-\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)}{\exp\left(\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)+\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)}=\left|\begin{matrix}\text{rozšíříme zlomek výrazem}\\ \frac{\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)}{\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_BT}\right)}\end{matrix}\right|=\lim_{T\to\pm\infty}-N\mathcal{H}\frac{1-\exp\left(-\frac{2\mathcal{H}}{k_BT}\right)}{1+\exp\left(-\frac{2\mathcal{H}}{k_BT}\right)}=$$

$$=\left|\begin{matrix}\text{substituce}\\ T\to\pm\infty,\ \beta\to0\end{matrix}\right|=\lim_{\beta\to0}-N\mathcal{H}\frac{1-\overbrace{\exp(-2\beta\mathcal{H})}^{\to1}}{1+\underbrace{\exp(-2\beta\mathcal{H})}_{\to1}}=-N\mathcal{H}\cdot0=\boxed{0}$$



D) Entropie řetízku $S=S(N,T)$

$$\mathrm{d}F(T,V,N)=\mathrm{d}U-\mathrm{d}(TS)=-S\,\mathrm{d}T-\underbrace{p\,\mathrm{d}V}_{\substack{\shortparallel\\ 0\ \textit{(v kanonickém souboru se objem systému nemění)}}}\quad\Rightarrow\quad S(N,T)=-\left(\frac{\partial F(N,T)}{\partial T}\right)_N$$

$$F(N,T) = -k_B T \ln\left(Z_N(T)\right) = -k_B T\ \ln\left(\left[2\cosh\left(\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right)\right]^N\right) = \boxed{-N k_B T\ \ln\left(2\cosh\left(\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right)\right)}$$

$$S(N,T) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_N = N k_B \left(\frac{\partial\left[T\ln\left(2\cosh\left(\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right)\right)\right]}{\partial T}\right)_N = N k_B \left[\ln\left[2\cosh\left(\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right)\right] + \frac{T\cdot 2\sinh\left(\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right)\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T^2}\right)}{2\cosh\left(\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right)}\right]$$

$$\boxed{\boxed{S(N,T) = N k_B \left(\ln\left[2\cosh\left(\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right)\right] - \frac{\mathcal{H}}{k_B T}\,\mathrm{tgh}\left(\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right)\right)}}$$

E) Střední počet spinů $N_+(T)$ a $N_-(T)$

$$N_-(T) = N\cdot P_- = N\,\frac{\mathrm{e}^{\beta\mathcal{H}}}{\mathrm{e}^{\beta\mathcal{H}} + \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}} = \frac{N}{1+\mathrm{e}^{-2\beta\mathcal{H}}} = \boxed{\boxed{\frac{N}{1+\exp\left(-\frac{2\mathcal{H}}{k_B T}\right)}}}$$

$$N_+(T) = N\cdot P_+ = N\,\frac{\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}}{\mathrm{e}^{\beta\mathcal{H}} + \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}} = \frac{N}{\mathrm{e}^{2\beta\mathcal{H}}+1} = \boxed{\boxed{\frac{N}{1+\exp\left(\frac{2\mathcal{H}}{k_B T}\right)}}}$$

- **Limita nízkých teplot pro $N_-(T)$ a pro $N_+(T)$**

$$\lim_{T\to 0+} N_-(T) = \lim_{T\to 0+} \frac{N}{1+\exp\left(-\frac{2\mathcal{H}}{k_B T}\right)} = \left|\begin{matrix}\text{substituce}\\ T\to 0^+,\ \beta\to+\infty\end{matrix}\right| = \lim_{\beta\to+\infty}\frac{N}{1+\cancelto{0}{\exp\left(-2\beta\mathcal{H}\right)}} = \boxed{N}$$

$$\lim_{T\to 0-} N_-(T) = \left|\begin{matrix}\text{substituce}\\ T\to 0^-,\ \beta\to-\infty\end{matrix}\right| = \lim_{\beta\to-\infty} N\,\frac{\mathrm{e}^{\beta\mathcal{H}}}{\mathrm{e}^{\beta\mathcal{H}}+\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}} = \lim_{\beta\to-\infty} N\,\frac{\cancelto{0}{\exp\left(2\beta\mathcal{H}\right)}}{\cancelto{0}{\exp\left(2\beta\mathcal{H}\right)}+1} = \boxed{0}$$

$$\lim_{T\to 0+} N_+(T) = \left|\begin{matrix}\text{substituce}\\ T\to 0^+,\ \beta\to+\infty\end{matrix}\right| = \lim_{\beta\to+\infty} N\,\frac{\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}}{\mathrm{e}^{\beta\mathcal{H}}+\mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}} = \lim_{\beta\to+\infty} N\,\frac{\cancelto{0}{\exp\left(-2\beta\mathcal{H}\right)}}{1+\cancelto{0}{\exp\left(-2\beta\mathcal{H}\right)}} = \boxed{0}$$

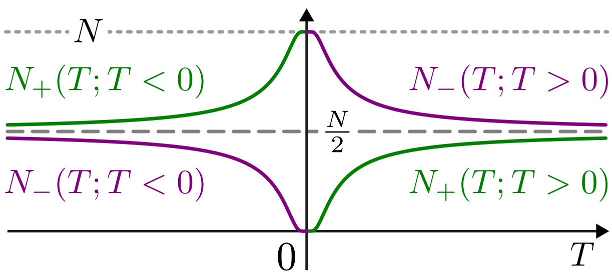
$$\lim_{T\to 0-} N_+(T) = \lim_{T\to 0-} \frac{N}{1+\exp\left(\frac{2\mathcal{H}}{k_B T}\right)} = \left|\begin{matrix}\text{substituce}\\ T\to 0^-,\ \beta\to-\infty\end{matrix}\right| = \lim_{\beta\to-\infty}\frac{N}{1+\cancelto{0}{\exp\left(2\beta\mathcal{H}\right)}} = \boxed{N}$$

- **Limita vysokých teplot pro $N_-(T)$ a pro $N_+(T)$**

$$\lim_{T\to\pm\infty} N_-(T) = \lim_{T\to\pm\infty} \frac{N}{1+\exp\left(-\frac{2\mathcal{H}}{k_B T}\right)} = \left|\begin{matrix}\text{substituce}\\ T\to\pm\infty,\ \beta\to 0\end{matrix}\right| = \lim_{\beta\to 0}\frac{N}{1+\underbrace{\exp\left(-2\beta\mathcal{H}\right)}_{\to 1}} = \boxed{\frac{N}{2}}$$

$$\lim_{T\to\pm\infty} N_+(T) = \lim_{T\to\pm\infty} \frac{N}{1+\exp\left(\frac{2\mathcal{H}}{k_B T}\right)} = \left|\begin{matrix}\text{substituce}\\ T\to\pm\infty,\ \beta\to 0\end{matrix}\right| = \lim_{\beta\to 0}\frac{N}{1+\underbrace{\exp\left(2\beta\mathcal{H}\right)}_{\to 1}} = \boxed{\frac{N}{2}}$$

Grafík:



Pro teploty $T = \pm\infty$ oba mikrostavy stejně pravděpodobné. Pro $T\to 0+$ máme pouze spiny s energií $-\mathcal{H}$. Pro záporné teploty a $T\to 0-$ máme naopak pouze spiny s enegií $\mathcal{H}$

Příklad: Jednodimenzionální polymer

Zadání: Jednodimenzionální polymerní řetízek vzniklý spojením N podlouhlých monomerů je ponořen do kapaliny o teplotě T. Každý jednotlivý monomer nezávisle na ostatních se může nacházet v jednom ze dvou stavů:

(i) stav v němž má délku $l_0 = 2a$ a energii $\varepsilon_0 = 0$,

(ii) stav v němž má délku $l_1 = a$ a energii $\varepsilon_1 = \varepsilon$.

Úkoly:

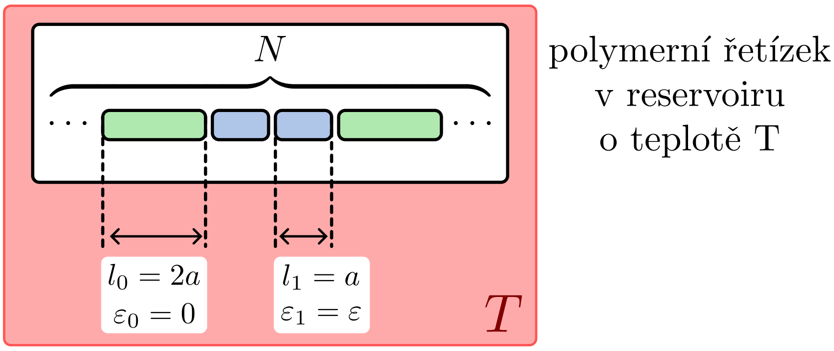
A) Pro jeden určitý monomer nalezněte poměr pravděpodobností, že se vyskytuje v jednotlivých stavech

B) Vypočtěte stavovou sumu polymeru $Z_N(T)$

C) Vypočtěte střední délku polymeru $\langle L \rangle = L(T, N)$ (načrtněte v závislosti na T) a varianci délky polymeru $\langle L^2 \rangle$

D) Vypočtěte entropii polymeru $S = S(N, T)$

✓ ***Řešení:*** Nejprve si polymerní řetízek nakreslíme:



Označme si poměr pravděpodobností D:

$$D := \frac{P_0}{P_1}$$

Stavovou sumu jednoho řetízku pak Z_1:

$$Z_1(\beta) = \sum_k \mathrm{e}^{-\beta E_k} = \sum_{k=0}^{1} \mathrm{e}^{-\beta E_k} = \mathrm{e}^{-\beta \varepsilon_0} + \mathrm{e}^{-\beta \varepsilon_1} = \boxed{1 + \mathrm{e}^{-\beta \varepsilon}}$$

Dané pravděpodobnosti P_j (viz. (Stavová suma)):

$$P_j(T, V, 1) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E_j}}{Z_1(\beta)} \begin{cases} P_0 = \dfrac{\mathrm{e}^{-\beta \varepsilon_0}}{Z_1(\beta)} = \dfrac{1}{1 + \mathrm{e}^{-\beta \varepsilon}} \\ P_1 = \dfrac{\mathrm{e}^{-\beta \varepsilon_1}}{Z_1(\beta)} = \dfrac{\mathrm{e}^{-\beta \varepsilon}}{1 + \mathrm{e}^{-\beta \varepsilon}} \end{cases} \quad \Rightarrow \quad \textbf{kontrola:} \quad P_0 + P_1 = \frac{1 + \mathrm{e}^{-\beta \varepsilon}}{1 + \mathrm{e}^{-\beta \varepsilon}} = 1 \quad ✓$$

A) Výsledný poměr pravděpodobností:

$$\boxed{D := \frac{P_0}{P_1} = \frac{\dfrac{1}{1 + \mathrm{e}^{-\beta \varepsilon}}}{\dfrac{\mathrm{e}^{-\beta \varepsilon}}{1 + \mathrm{e}^{-\beta \varepsilon}}} = \frac{1}{\cancel{1 + \mathrm{e}^{-\beta \varepsilon}}} \cdot \frac{\cancel{1 + \mathrm{e}^{-\beta \varepsilon}}}{\mathrm{e}^{-\beta \varepsilon}} = \frac{1}{\mathrm{e}^{-\beta \varepsilon}} = \mathrm{e}^{\beta \varepsilon} = \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}$$

B) Stavová suma polymeru $Z_N(T)$:

$$\boxed{Z_N(T) = [Z_1(T)]^N = \left[1 + \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\right]^N = \left[1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\right]^N}$$

C) Střední délka polymeru $\langle L \rangle$:

$$\langle L \rangle = (\text{počet monomerů}) \cdot (\text{stř. délka 1 monomeru}) = N \cdot \langle L_1 \rangle = N \cdot \sum_{k=0}^{1} P_k l_k = N \cdot (P_0\, l_0 + P_1\, l_1) =$$

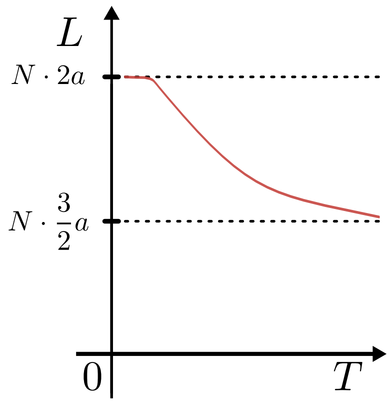
$$= N \cdot \left(\frac{1}{1+\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}\, 2a + \frac{\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}{1+\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}\, a\right) = \boxed{N \cdot a\left(1 + \frac{1}{1+\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}\right) = N \cdot a\left(1 + \frac{1}{1+\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}\right)}$$

- **Limita nízkých teplot**

$$\lim_{T\to 0+} N \cdot a\left(1 + \frac{1}{1 + \underbrace{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}_{\to 0}}\right) = N \cdot 2a$$

- **Limita vysokých teplot**

$$\lim_{T\to\infty} N \cdot a\left(1 + \frac{1}{1 + \underbrace{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}_{\to 1}}\right) = N \cdot a\frac{3}{2}$$



Kontrola:

$\boxed{T = 0}$ $\Leftrightarrow$ všechny monomery v základním stavu (délce l_0):

$$\langle L \rangle\big|_{T=0} = N \cdot (1 \cdot l_0 + 0 \cdot l_1) = N \cdot l_0 = N \cdot 2a \quad ✓$$

$\boxed{T = \infty}$ $\Leftrightarrow$ oba stavy stejně pravděpodobné:

$$\langle L \rangle\big|_{T=\infty} = N \cdot \left(\frac{l_0}{2} + \frac{l_1}{2}\right) = N \cdot \frac{3a}{2} \quad ✓$$

Variance délky polymeru $\langle L^2 \rangle$:

$$\left\langle L^2 \right\rangle = N \cdot \left\langle L_1^2 \right\rangle = N \cdot \sum_{k=0}^{1} P_k\, l_k^2 = N \cdot \left(P_0\, l_0^2 + P_1\, l_1^2\right) = N \cdot \left(\frac{1}{1+\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}\, (2a)^2 + \frac{\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}{1+\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}\, a^2\right)$$

$$\boxed{\left\langle L^2 \right\rangle = N \cdot a^2\left(1 + \frac{3}{1+\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}\right) = N \cdot a^2\left(1 + \frac{3}{1+\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}\right)}$$

D) Entropie polymeru $S = S(N,T)$

Máme k disposici 2 způsoby výpočtu entropie polymeru:

i) Skrze pravděpodobnosti: $S = N \cdot \left(-k_B \sum_k P_k \, \ln\left(P_k\right) \right)$

ii) Skrze derivaci volné energie: $S(T,V,N) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial - k_B T \ln\big(Z(T,V,N)\big)}{\partial T}\right)_{V,N}$

Způsob i)

$$S = -Nk_B \sum_{k=0}^{1} P_k \, \ln\left(P_k\right) = -Nk_B \left[\frac{1}{1+\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}} \ln\left(\frac{1}{1+\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}\right) + \frac{\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}{1+\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}} \ln\left(\frac{\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}{1+\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}\right)\right] =$$

$$= -Nk_B \left[\frac{-\ln\left(1+\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\right) + \,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\left[\ln\left(\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\right) - \ln\left(1+\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\right)\right]}{1+\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}} \right] =$$

$$= Nk_B \left[\frac{\left(1+\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\right)\ln\left(1+\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\right) + \,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\beta\varepsilon}{1+\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}} \right] = Nk_B \left[\ln\left(1+\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}\right) + \beta\varepsilon \frac{\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}}{1+\,\mathrm{e}^{-\beta\varepsilon}} \right]$$

$$\boxed{S(N,T) = Nk_B \left[\ln\left(1+\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\right) + \frac{\varepsilon}{k_B T} \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{1+\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \right]}$$

Způsob ii)

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial - k_B T \ln\big(Z(T,V,N)\big)}{\partial T}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial - k_B T \ln\left[\left(1+\,\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}\right)^N\right]}{\partial T}\right)_{V,N} =$$

$$= \left(\frac{\partial k_B T N \ln\left[1+\,\mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}\right]}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk_B \left[\frac{\partial T}{\partial T} \ln\left[1+\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\right] + T \frac{\partial \ln\left[1+\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\right]}{\partial T} \right] =$$

$$= Nk_B \left[\ln\left[1+\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\right] + \cancel{T}\left(\frac{1}{1+\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \cdot \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \cdot \frac{\varepsilon}{k_B T^{\cancel{2}}} \right) \right]$$

$$\boxed{S(N,T) = Nk_B \left[\ln\left(1+\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)\right) + \frac{\varepsilon}{k_B T} \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)}{1+\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)} \right]}$$

Příklad: Klasický ideální plyn

Zadání: Jednoatomový klasický ideální plyn (t.j. N klasických neinteragujících částic, každá o hmotnosti m) je uzavřen v nádobě o objemu V. Nádoba je v kontaktu s tepelným rezervoárem o teplotě T.

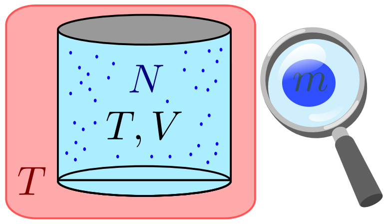
Úkoly: Vypočtěte:

A) Stavovou sumu plynu $Z_N(T,V)$

B) Helmholtzovu volnou energii plynu $F(T,V,N)$

C) Střední energii plynu $U(T,V,N)$

D) Tlak plynu $p(T,V,N)$



Nápověda: Připomínám, že pro $a > 0$ platí

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}x \mathrm{e}^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}.$$

✓***Řešení:*** Tentokráte jsme vzhledem k jednoduchosti obrázku přesunuli nákres přímo do zadání.

A) Stavová suma plynu $Z_N(T,V)$

$$Z_1(T,V,1) = \sum_k \exp\left(-\beta E_k\right)$$

Energie mikrostavu jest pro klasický plyn zadaná Hamiltoniánem:

$$H\left(\{p_i,\ q_i\}\right) = \sum_{i=i}^{N} \underbrace{\frac{\vec{p_i}^{\,2}}{2m}}_{\substack{\text{kinetická}\\ \text{energie}}} + \underbrace{U\left(\{q_i\}\right)}_{\substack{\text{potenciální}\\ \text{energie}}}$$

Potenciální energie v jámě $= 0 \ \Rightarrow\ U\left(\{q_i\}\right) = 0$ a tudíž naše hledané energie E_k pro 1 částici mají tvar:

$$E_k = \frac{\vec{p_i}^{\,2}}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

Stavá suma pro 1 částici v objemu V

$$Z_1^{3D} = \underbrace{\frac{1}{h^3}}_{\text{dělíme Planckovou konstantou, aby byla } Z_1 \text{ bezrozměrná (jinak ji nemůžeme strčit do logaritmu při výpočtu } F)} \iiint \cdot \iiint \exp\Big(-\beta H(x,y,z;\ p_x,p_y,p_z)\Big)\,\mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z\ \mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z =$$

$$Z_1^{3D} = \frac{1}{h^3}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \cdot \int_0^c\int_0^b\int_0^a \exp\left(-\beta\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m}\right) \mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z\ \ \mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z$$

$$\Rightarrow a \cdot b \cdot c = V$$

$$Z_1^{3D} = \frac{1}{h^3}\,V \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m}\right) \mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z}_{3\times \text{ Gaussův integrál}} = \frac{1}{h^3}\,V\sqrt{\frac{\pi}{\frac{\beta}{2m}}}\sqrt{\frac{\pi}{\frac{\beta}{2m}}}\sqrt{\frac{\pi}{\frac{\beta}{2m}}}$$

$$Z_1^{3D} = \frac{V}{h^3}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \quad\Rightarrow\quad Z_N\left(T,V,N\right) = \frac{1}{N!}\left(Z_1^{3D}\right)^N$$

Faktor $\dfrac{1}{N!}$ je korekce na nerozlišitelnost částic; částice neinteragují, proto se stavová suma faktorizuje

$$\boxed{\boxed{Z_N\left(T,V,N\right)=\frac{1}{N!}\left(Z_1^{3D}\right)^N=\frac{1}{N!}\left(\frac{V}{h^3}\right)^N\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}N}}}$$

B) Helmholtzova volná energie plynu $F(T,V,N)$

$$F(T,V,N)=-k_BT\ln(Z_N)=-k_BT\ln\left[\frac{1}{N!}\left(\frac{V}{h^3}\right)^N\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}N}\right]=-k_BT\ln\left[\left(\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{V}{h^3}\right)^N\frac{1}{N!}\right]=$$

$$=-k_BT\left(N\ln\left[\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{V}{h^3}\right]-\ln\left(N!\right)\right)=\left[\begin{array}{c}\text{Stirlingův vzorec}\\ \ln\left(N!\right)=N\ln(N)-N\end{array}\right]=$$

$$=-k_BT\left(N\ln\left[\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{V}{h^3}\right]-N\ln(N)+N\right)=-k_BTN\left(\ln\left[\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{V}{h^3}\right]-\ln(N)+1\right)$$

$$\boxed{\boxed{F(T,V,N)=-k_BTN\left(\ln\left[\frac{(2\pi m\,k_BT)^{\frac{3}{2}}\;V}{h^3N}\right]+1\right)}}$$

C) Střední energie plynu $U(T,V,N)$

$$U(T,V,N)=\langle E\rangle=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(Z_N\right)=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(\frac{1}{N!}\left(\frac{V}{h^3}\right)^N\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}N}\right)=$$

$$=-\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\cancelto{0}{\ln\left(\frac{1}{N!}\left(\frac{V}{h^3}\right)^N(2\pi m)^{\frac{3}{2}N}\right)}+\ln\left(\left(\frac{1}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}N}\right)\right]=-\frac{\partial}{\partial\beta}\frac{3}{2}N\ln\left(\beta\right)=\frac{3}{2}\frac{N}{\beta}$$

$$\boxed{\boxed{U(T,V,N)=\frac{3}{2}Nk_BT}}$$ ... kalorická stavová rovnice ideálního plynu

D) Tlak plynu $p(T,V,N)$

Z thermodynamiky víme:

$$\left.\begin{array}{l}\mathrm{d}F=\mathrm{d}U-\mathrm{d}(TS)=\cancel{T\,\mathrm{d}S}-p\,\mathrm{d}V-\cancel{T\,\mathrm{d}S}-S\,\mathrm{d}T=-S\,\mathrm{d}T-p\,\mathrm{d}V\\ \mathrm{d}F=\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}\mathrm{d}V\end{array}\right\}\Rightarrow\quad p(T,V,N)=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$p(T,V,N)=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}=-\left(\frac{\partial-k_BTN\left(\ln\left[\frac{(2\pi m\,k_BT)^{\frac{3}{2}}\,V}{h^3N}\right]+\cancelto{0}{1}\right)}{\partial V}\right)_{T,N}=$$

$$=k_BTN\left(\frac{\partial\left(\cancelto{0}{\ln\left[\frac{(2\pi m\,k_BT)^{\frac{3}{2}}}{h^3N}\right]}+\ln(V)\right)}{\partial V}\right)_{T,N}=k_BTN\frac{\partial\ln(V)}{\partial V}$$

$$\boxed{\boxed{p(T,V,N)=\frac{Nk_BT}{V}}}$$ ... thermická stavová rovnice ideálního plynu

Příklad: Kvantové oscilátory

Zadání: Systém dvou neinteragujících rozlišitelných kvantově-mechanických lineárních harmonických oscilátorů je v kontaktu s tepelnou lázni o teplotě T. Označme ω_1 (ω_2) frekvenci prvního (druhého) oscilátoru (ω_1, ω_2 jsou kladné konstanty).

Úkoly: Vypočtěte:

A) Stavovou sumu systému $Z(T, 2)$

B) Pravděpodobnost $P_{11}(T)$, že se oba oscilátory zároveň nacházejí v 1. excitovaném stavu

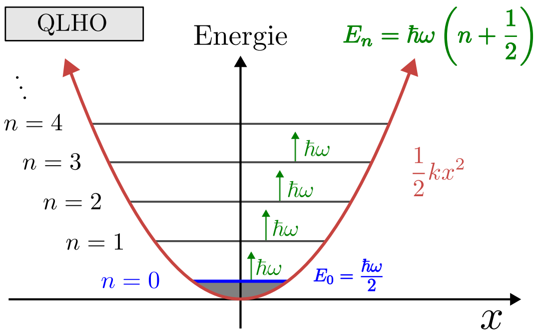
C) Volnou energii systému $F(T, 2)$

D) Střední energii systému $E(T, 2)$

✓ ***Řešení:***

Energetické spektrum QLHO:

$$E_n = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + n\right)$$



Energetické spektrum 2 oscilátorů:

$$\boxed{E = E^{[1]} + E^{[2]} = \hbar\omega_1\left(\frac{1}{2} + n\right) + \hbar\omega_2\left(\frac{1}{2} + m\right)}$$

kde: $[1] \ldots$ označuje 1. oscilátor, $\quad [2] \ldots$ označuje 2. oscilátor

A) Stavová suma systému $Z(T, 2)$

$$Z(\beta, 2) = \sum_{n,m} \exp(-\beta E) = \sum_{n,m} \mathrm{e}^{-\beta\left(\hbar\omega_1\left(\frac{1}{2}+n\right)+\hbar\omega_2\left(\frac{1}{2}+m\right)\right)} = \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_1\left(n+\frac{1}{2}\right)}\ \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_2\left(m+\frac{1}{2}\right)} =$$

$$= \mathrm{e}^{-\beta\frac{\hbar\omega_1}{2}}\ \mathrm{e}^{-\beta\frac{\hbar\omega_2}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_1 n} \sum_{m=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_2 m} = \mathrm{e}^{-\frac{\beta\hbar}{2}(\omega_1+\omega_2)} \sum_{n=0}^{\infty}\left(\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_1}\right)^n \sum_{m=0}^{\infty}\left(\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_2}\right)^m =$$

$$= \left|\begin{array}{c}\text{součet geometrické řady}\\ s = \frac{a_0}{1-q}\end{array}\right| = \mathrm{e}^{-\frac{\beta\hbar}{2}(\omega_1+\omega_2)} \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_1}} \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_2}} = \boxed{\frac{\mathrm{e}^{-\frac{\beta\hbar}{2}(\omega_1+\omega_2)}}{\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_1}\right)\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_2}\right)}}$$

$$\boxed{\boxed{Z(T,2) = \frac{\exp\left(-\frac{\hbar}{2k_BT}(\omega_1+\omega_2)\right)}{\left(1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega_1}{k_BT}\right)\right)\left(1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega_2}{k_BT}\right)\right)}}}$$

B) Pravděpodobnost $P_{11}(T)$

$$P_{11}(\beta) = P^{[1]}(1)\cdot P^{[2]}(1), \qquad \text{kde:} \quad P^{[1]}(n) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_1\left(n+\frac{1}{2}\right)}}{Z(\beta,2)}, \qquad P^{[1]}(1) = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{3}{2}\beta\hbar\omega_1}}{Z(\beta,2)}$$

$$P^{[2]}(m) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_2\left(m+\frac{1}{2}\right)}}{Z(\beta,2)}, \qquad P^{[2]}(1) = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{3}{2}\beta\hbar\omega_2}}{Z(\beta,2)}$$

$$P_{11}(\beta) = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{3}{2}\beta\hbar\omega_1}}{Z(\beta,2)}\cdot\frac{\mathrm{e}^{-\frac{3}{2}\beta\hbar\omega_2}}{Z(\beta,2)} = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{3}{2}\beta\hbar(\omega_1+\omega_2)}}{(Z(\beta,2))^2} = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{3}{2}\beta\hbar(\omega_1+\omega_2)}}{\mathrm{e}^{-2\frac{1}{2}\beta\hbar(\omega_1+\omega_2)}}\cdot\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_1}\right)^2\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_2}\right)^2$$

$$\boxed{P_{11}(\beta) = \frac{\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_1}\right)^2\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_2}\right)^2}{\mathrm{e}^{-\beta\hbar(\omega_1+\omega_2)}\,\mathrm{e}^{\frac{3}{2}\beta\hbar(\omega_1+\omega_2)}} = \frac{\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_1}\right)^2\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_2}\right)^2}{\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\beta\hbar(\omega_1+\omega_2)}}}$$

$$\boxed{\boxed{P_{11}(T) = \frac{\left(1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega_1}{k_BT}\right)\right)^2\left(1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega_2}{k_BT}\right)\right)^2}{\exp\left(\frac{\hbar}{2k_BT}(\omega_1+\omega_2)\right)}}}$$

***Navíc: Pravděpodobnost** $P_{00}(\beta)$*

Pro procvičení si rovnou spočteme i pravděpodobnost, že jsou oba oscilátory v základním stavu:

$$P_{00}(\beta) = P^{[1]}(0)\cdot P^{[2]}(0), \qquad \text{kde:}\quad P^{[1]}(0) = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_1}}{Z(\beta,2)}, \quad P^{[2]}(0) = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_2}}{Z(\beta,2)}$$

$$P_{00}(\beta) = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_1}}{Z(\beta,2)}\cdot\frac{\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_2}}{Z(\beta,2)} = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\beta\hbar(\omega_1+\omega_2)}}{\left(Z(\beta,2)\right)^2} = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\beta\hbar(\omega_1+\omega_2)}}{\mathrm{e}^{-2\frac{1}{2}\beta\hbar(\omega_1+\omega_2)}}\cdot\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_1}\right)^2\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_2}\right)^2$$

$$\boxed{P_{00}(\beta) = \frac{\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_1}\right)^2\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_2}\right)^2}{\mathrm{e}^{-\beta\hbar(\omega_1+\omega_2)}\,\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\beta\hbar(\omega_1+\omega_2)}} = \frac{\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_1}\right)^2\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_2}\right)^2}{\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}\beta\hbar(\omega_1+\omega_2)}}}$$

***Navíc: Pravděpodobnost** $P_{01}(\beta)$**, resp.** $P_{10}(\beta)$*

Pro procvičení si rovnou spočtěte i pravděpodobnost, že je první v základním a druhý v prvním stavu (resp. naopak):

$$\boxed{P_{01}(\beta) = \frac{\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_1}\right)^2\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_2}\right)^2}{\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\beta\hbar(-2\omega_1-2\omega_2)}\,\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\beta\hbar(\omega_1+3\omega_2)}} = \frac{\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_1}\right)^2\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_2}\right)^2}{\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\beta\hbar(\omega_2-\omega_1)}}}$$

Analogicky:

$$\boxed{P_{10}(\beta) = \frac{\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_1}\right)^2\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_2}\right)^2}{\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\beta\hbar(-2\omega_1-2\omega_2)}\,\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\beta\hbar(3\omega_1+\omega_2)}} = \frac{\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_1}\right)^2\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_2}\right)^2}{\mathrm{e}^{\frac{1}{2}\beta\hbar(\omega_1-\omega_2)}}}$$

C) Volná energie systému $F(T,2)$

$$F(T,V,N) = -k_BT\ln(Z(T,V,N)) \quad\Rightarrow\quad F(T,2) = -k_BT\ln(Z(T,2))$$

$$F(\beta,2) = -\underbrace{\frac{1}{\beta}}_{k_BT}\ln\left(\frac{\mathrm{e}^{-\frac{\beta\hbar}{2}(\omega_1+\omega_2)}}{\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_1}\right)\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_2}\right)}\right) = -\frac{1}{\beta}\left[\ln\left(\mathrm{e}^{-\frac{\beta\hbar}{2}(\omega_1+\omega_2)}\right) - \ln\left[\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_1}\right)\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_2}\right)\right]\right]$$

$$\boxed{\boxed{F(T,2) = k_BT\left[\frac{\hbar}{2k_BT}(\omega_1+\omega_2) + \ln\left(1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega_1}{k_BT}\right)\right) + \ln\left(1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega_2}{k_BT}\right)\right)\right]}}$$

D) Střední energie systému $E(T,2)$

$$\langle E\rangle(\beta,V,N) = U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln(Z(\beta,V,N)) \quad\Rightarrow\quad E(\beta,2) = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln(Z(\beta,V,N))$$

$$E(\beta,2) = \frac{\partial}{\partial\beta}\left[\frac{\beta\hbar}{2}(\omega_1+\omega_2) + \ln\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_1}\right) + \ln\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_2}\right)\right] = \frac{\hbar(\omega_1+\omega_2)}{2} + \frac{-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_1}(-\hbar\omega_1)}{1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_1}} + \frac{-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_2}(-\hbar\omega_2)}{1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega_2}}$$

$$\boxed{\boxed{E(T,2) = \frac{\hbar(\omega_1+\omega_2)}{2} + \frac{\hbar\omega_1\exp\left(-\frac{\hbar\omega_1}{k_BT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega_1}{k_BT}\right)} + \frac{\hbar\omega_1\exp\left(-\frac{\hbar\omega_2}{k_BT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega_2}{k_BT}\right)}}}$$

3) Překvapení

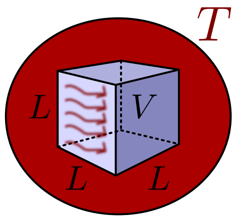
Planckův vyzařovací zákon

Příklad: Planckův vyzařovací zákon

Zadání: Odvoďte Planckův vyzařovací zákon

Úkoly:
A) Odvoďte $u(T,\omega)\,\mathrm{d}\omega = \langle E\rangle$ v intervalu frekvencí $(\omega, \omega+\Delta\omega)$ na jednotku V
B) Odvoďte $U(T,V)$

✓ ***Řešení:***



Mějme absolutně černé těleso o teplotě T.

Uvnitř něho jest krychlová dutina se stranou délky L (tedy $V = L^3$), do níž těleso vyzařuje.

Energetické spektrum QLHO (Kvantový lineární harmonický oscilátor)

$$E_n = \hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)$$

Stavová suma pro QLHO

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty}\exp\left(-\beta E_n\right) = \sum_{n=0}^{\infty}\exp\left(-\beta\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\right) = \mathrm{e}^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}\sum_{n=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega n} = \mathrm{e}^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}\sum_{n=0}^{\infty}\left(\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}\right)^n =$$

$$= \left|\begin{array}{c}\text{součet geometrické řady}\\ s=\frac{a_0}{1-q}\end{array}\right| = \mathrm{e}^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}} = \boxed{\frac{\mathrm{e}^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}}$$

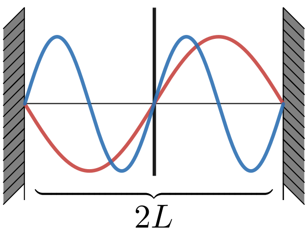
Střední energie pro QLHO

$$\langle E\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(Z_1\right) = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(-\beta\frac{\hbar\omega}{2}-\ln\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}\right)\right) = \frac{\hbar\omega}{2}+\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}\right)$$

$$= \frac{\hbar\omega}{2}+\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}\left(-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}\right)\left(-\hbar\omega\right) = \frac{\hbar\omega}{2}+\frac{\hbar\omega\,\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}{1-\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}} = \hbar\omega\left(\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}+\frac{1}{2}\right) = \boxed{\hbar\omega\left(\underset{\substack{\uparrow\\ \text{nulové}\\ \text{kmity}}}{\frac{1}{2}}+\overset{\substack{\text{střední počet}\\ \text{kvant}\\ \downarrow}}{\langle n\rangle}\right)}$$

Střední počet kvant

$$\boxed{\langle n\rangle = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}-1}}$$

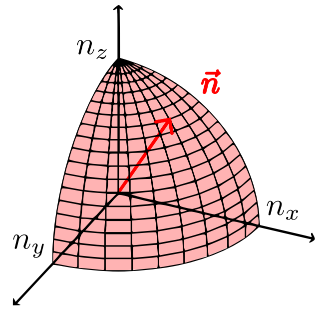


Dutinu chápeme jako *pravoúhlou nekonečnou potenciálovou jámu* délky L, nechť má vlnění vlnové číslo k, ze Schrödingerovy rovnice plyne pro stojaté vlnění:

$$2L = \lambda n, \qquad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Délka dutiny L musí být celočíselným násobkem vlnové délky pro stojaté vlnění.

Budeme počítat v prostoru frekvencí ω, tedy chceme si vyjádřit závislost $\lambda = \lambda(\omega)$



Dále víme, že: $\omega = 2\pi f \quad \Rightarrow \quad f = \dfrac{\omega}{2\pi} \quad \Rightarrow \quad \dfrac{1}{f} = \dfrac{2\pi}{\omega}$

$\lambda = \dfrac{c}{f} = \dfrac{2\pi c}{\omega} \quad \Rightarrow \quad$ dosadíme do $2L = \lambda n \quad \Rightarrow \quad 2L = \dfrac{2\pi c}{\omega} n \quad \Rightarrow \quad \omega = \dfrac{\pi c}{L} n$

$$\omega = \frac{\pi c}{L}\vec{n} = \frac{\pi c}{L}\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$

Platí, že ve 3D $\vec{n}$ se dá rozložit do složek $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{N}$, tedy jsme omezeni pouze na 1. oktant.

Kombinace n_x, n_y, n_z a polarisace nám dává mód $\mathcal{N}$, v závislosti na ω máme $\mathcal{N}(\omega)$

$$\mathcal{N}(\omega) = (\text{způsoby polarisace}) \cdot (\text{1. oktant}) \cdot (\text{objem koule}) = 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3}\pi n^3 = \frac{\pi}{3} n^3$$

Dosadíme za n ze inversí vztahu pro ω: $\quad n = \dfrac{\omega L}{\pi c}$

$$\mathcal{N}(\omega) = \frac{\pi}{3}\left(\frac{\omega L}{\pi c}\right)^3 = \left[L^3 = V\right] = \frac{\pi \omega^3 V}{3\pi^3 c^3} = \frac{\omega^3 V}{3\pi^2 c^3}$$

Počet módů $\mathcal{N}$ pro interval $(\omega, \omega + \Delta\omega)$ značíme $\mathscr{D}$ a definujeme

$$\mathscr{D}(\omega)\,\mathrm{d}\omega \equiv \mathrm{d}\mathcal{N}(\omega) \quad \Rightarrow \quad \mathscr{D}(\omega) = \frac{\mathrm{d}\mathcal{N}}{\mathrm{d}\omega} = \frac{3\omega^2 V}{3\pi^2 c^3} = \frac{\omega^2 V}{\pi^2 c^3}$$

$$\boxed{\mathscr{D}(\omega)\,\mathrm{d}\omega = \frac{\omega^2 V}{\pi^2 c^3}\,\mathrm{d}\omega}$$

A) Spektrální hustota vyzařování $u(T, \omega)$

Intensita záření v celé dutině V

$$\boxed{E(\omega)\,\mathrm{d}\omega = \langle E\rangle(\omega) \cdot \mathscr{D}(\omega)\,\mathrm{d}\omega = \hbar\omega\left(\cancel{\frac{1}{2}} + \langle n\rangle\right) \cdot \frac{\omega^2 V}{\pi^2 c^3}\,\mathrm{d}\omega = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega} - 1}\,\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}\,V\,\mathrm{d}\omega = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}\,\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}\,V\,\mathrm{d}\omega}$$

kde neuvažujeme příspěvek nulových kmitů ke střední energii QLHO

A pokud chceme odvodit spektrální hustotu vyzařování na jednotku objemu:

$$\boxed{\boxed{u(T, \omega) = \frac{E(\omega)\,\mathrm{d}\omega}{V} = \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}\,\frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\,\mathrm{d}\omega}}$$

B) Vyzářená energie $U(T, V)$

$$U(T, V) = \int_0^\infty \langle E\rangle(\omega) \cdot \mathscr{D}(\omega)\,\mathrm{d}\omega = \int_0^\infty \frac{\omega^3}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega} - 1}\,\frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\,V\,\mathrm{d}\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \frac{\hbar\omega^3}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega} - 1}\,\mathrm{d}\omega =$$

$$= \left|\begin{aligned} \beta\hbar\omega &= x \\ \beta\hbar\,\mathrm{d}\omega &= \mathrm{d}x \end{aligned}\right| \to \left|\begin{aligned} \omega^3 &= \frac{x^3}{\beta^3\hbar^3} \\ \mathrm{d}\omega &= \frac{\mathrm{d}x}{\beta\hbar} \end{aligned}\right| = \frac{\hbar V}{\pi^2 c^3}\left(\frac{1}{\beta\hbar}\right)^4 \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3}{\mathrm{e}^x - 1}\,\mathrm{d}x}_{=\frac{\pi^4}{15}} = \frac{k_B^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3}\,\frac{\pi^4}{15} V T^4$$

$$\boxed{\boxed{U(T, V) = \frac{\pi^2 k_B^4}{15\,c^3\hbar^3}\,V T^4 = aVT^4}} \quad \ldots \text{Stefan-Boltzmanův zákon}$$

Dodatky k předešlému příkladu

- **Planckův vyzařovací zákon v prostoru vlnových délek** λ, vycházíme ze vztahů:

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}, \qquad \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}\lambda} = -\frac{2\pi c}{\lambda^2} \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}\omega = -\frac{2\pi c}{\lambda^2}\,\mathrm{d}\lambda, \qquad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

A dosadíme do vzorce pro $E(\omega)\,\mathrm{d}\omega$. <u>POZOR</u>, dosazujeme v absolutních hodnotách (ignorujeme mínusy):

$$\boxed{E(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda = \frac{1}{\exp\left(\frac{h}{\cancel{2\pi}}\beta\left[\frac{\cancel{2\pi} c}{\lambda}\right]\right) - 1}\,\frac{h[\frac{\cancel{2\pi c}}{\lambda}]^3}{\cancel{2}\cancel{\pi^3 c^3}}\,V\,\left[\frac{\cancel{2}\pi c}{\lambda^2}\,\mathrm{d}\lambda\right] = \frac{8\pi V hc}{\exp\left(\frac{\beta hc}{\lambda}\right) - 1}\,\frac{1}{\lambda^5}\,\mathrm{d}\lambda = \frac{8\pi V hc}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1}\,\frac{1}{\lambda^5}\,\mathrm{d}\lambda}$$

- **Spektrální hustota vyzařování** $u(T, \lambda)$

$$\boxed{\boxed{u(T,\lambda) = \frac{E(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda}{V} = \frac{8\pi hc}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1}\,\frac{1}{\lambda^5}\,\mathrm{d}\lambda}}$$

PLANCKŮV VYZAŘOVACÍ ZÁKON: Shrnutí početního postupu

0) Nakreslíme si černé těleso o teplotě T s krychlovou dutinou strany délky L, tedy o $V = L^3$

1) Napíšeme si energetické spektrum pro QLHO: $\quad E_n = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + n\right)$

2) Sestavíme a počítáme stavovou sumu pro QLHO

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\beta E_n\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\beta\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\right) = \mathrm{e}^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega n} = \mathrm{e}^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}\right)^n = \dots$$

3) Zde aplikujeme vzoreček pro součet konvergentní geometrické řady s diferencí q

$$\sum_{n=0}^{\infty} q^n = \frac{a_0}{1-q} = \frac{1}{1-q} \quad \Rightarrow \quad \boxed{Z_1 = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}}$$

4) Vyjádříme si střední energii QLHO $\langle E\rangle$ ze Z_1

$$\langle E\rangle(\omega) = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(Z_1\right)\ldots = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \frac{\exp\left(-\beta\hbar\omega\right)}{1 - \exp\left(-\beta\hbar\omega\right)}\right) = \hbar\omega\left(\frac{1}{2} + \langle n\rangle\right)$$

5) Dutinu si představíme jako nekonečnou pravoúhlou potenciálovou jámu, v níž máme podmínku pro stojaté vlnění zadanou jako: $2L = \lambda n, \quad n \in \mathbb{N}$

6) Kombinací tohoto vztahu a vztahu $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$ dostaneme předpis pro n: $\quad \boxed{n = \frac{\omega L}{\pi c}}$

7) Vyjádříme si mód $\mathcal{N}(\omega) = (\text{způsoby polarisace}) \cdot (\text{1. oktant}) \cdot (\text{objem koule}) = 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3}\pi n^3 = \frac{\pi}{3} n^3$

8) Dosadíme za n do $\mathcal{N}(\omega) = \frac{\pi}{3}n^3 = \frac{\pi}{3}\left(\frac{\omega L}{\pi c}\right)^3 = \left[L^3 = V\right] = \frac{\pi\omega^3 V}{3\pi^3 c^3} = \frac{\omega^3 V}{3\pi^2 c^3}$

9) $\mathscr{D}(\omega)\,\mathrm{d}\omega \equiv \mathrm{d}\mathcal{N}(\omega) \quad \Rightarrow \quad \mathscr{D}(\omega) = \frac{\mathrm{d}\mathcal{N}}{\mathrm{d}\omega} = \frac{\omega^2 V}{\pi^2 c^3} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\mathscr{D}(\omega)\,\mathrm{d}\omega = \frac{\omega^2 V}{\pi^2 c^3}\,\mathrm{d}\omega}$

10) Intensita záření v celé dutině V: $\boxed{E(\omega)\,\mathrm{d}\omega = \langle E\rangle(\omega) \cdot \mathscr{D}(\omega)\,\mathrm{d}\omega = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}\,\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}\,V\,\mathrm{d}\omega}$

kde zanedbáme příspěvek nulových kmitů k $\langle E\rangle$

Mikrokanonický soubor

Příklad: Dvoustavové atomy

Zadání: Uvažme adiabaticky izolovaný systém obsahující N **rozlišitelných** „atomů“, $N \gg 1$. Každý atom se může nacházet v jednom ze dvou stavů. Energie těchto stavů jsou $E_0 = 0$ J (základní stav), $E_1 = \varepsilon$ (excitovaný stav).

Označme N_0 (N_1) počet atomů v základním (excitovaném) stavu, E celkovou energii systému.

Úkoly: Vypočtěte:

A) Entropii systému $S = S(E, N)$

B) Teplotu systému $T = T(E, N)$ a $E = E(T, N)$, diskutujte limity $T \to 0, T \to \infty$,

C) Tepelnou kapacitu systému $c_V(T)$

D) Poměr počtů atomů v jednotlivých stavech v závislosti na teplotě $\frac{N_0(T)}{N(T)}$, $\frac{N_1(T)}{N(T)}$

Poznámka: Jedná se o čistě kombinatorickou úlohu.

Energie a **počet částic** jsou zafixované $\Rightarrow$ máme mikrokanonický soubor.

✓ ***Řešení:***

Boltzmanův vztah pro entropii: $S = S(E,\ N) = k_B \ln\left(\Omega\left(E,\ N\right)\right)$

zde multiplicita je dána: $\omega = \binom{N}{N_1} = \binom{N}{N_0} = \dfrac{N!}{N_1!\,\underbrace{(N-N_1)!}_{N_0!}}$

Kde: $N_0 \ldots$ počet atomů s energií ε_0, $N_1 \ldots$ počet atomů s energií ε_1

a platí: celkový počet atomů $\ldots$ $\boxed{N = N_1 + N_0}$,

celková energie systému $\ldots$ $\boxed{E = N_0\varepsilon_0 + N_1\varepsilon_1 = N_0 \cdot 0 + N_1 \cdot \varepsilon = N_1\varepsilon}$

Faktoriál: $n! = 1 \cdot 2 \cdot \ldots \cdot n = \prod_{k=1}^{n} k$; pro $n \geq 0$, pro $n = 0 \Rightarrow 0! = 1$

$n!$ … udává počet permulací množiny n prvků; tzn. počet způsobů, jak seřadit n různých objektů

Kombinační číslo: $\dbinom{n}{k} = \dfrac{n!}{k!(n-k)!}$

$\hookrightarrow$ udává počet kombinací, jak vybrat k-prvkovou množinu z n-prvkové

Při výpočtech využíváme makroskopickou (thermodynamickou) limitu pro systém:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{Počet částic:} & N \to \infty \\ \text{Objem:} & V \to \infty \end{array}\right\} \to \quad \text{molární objem: } v = \frac{V}{N} < \infty$$

$\Rightarrow$ Můžeme tedy použít $\boxed{\textbf{Stirlingův rozvoj:} \quad \ln(N!) \approx N\ln(N) - N}$

A) Entropie systému $S = S(E,N)$ 

$$\ln(\Omega) = \ln\left(\frac{N!}{N_1!\,(N-N_1)!}\right) = \ln(N!) - \ln(N_1!) - \ln(N-N_1!) = \left|\begin{array}{c}\text{Stirlingův rozvoj}\\ \text{\& TD limita}\end{array}\right| =$$

$$= \Big[N\ln(N) - N\Big] - \Big[N_1\ln(N_1) - N_1\Big] - \Big[(N-N_1)\,\ln(N-N_1) - (N-N_1)\Big] =$$

$$= N\ln(N) - \cancel{N} - N_1\ln(N_1) + \cancel{N_1} - (N-N_1)\ln(N-N_1) + \cancel{N} - \cancel{N_1} =$$

$$= N\ln(N) - N_1\ln(N_1) - N\ln(N-N_1) + N_1\ln(N-N_1) = N\ln\left(\frac{N}{N-N_1}\right) + N_1\ln\left(\frac{N-N_1}{N_1}\right) =$$

$$= N\ln\left(\frac{N}{N-N_1}\right) + N_1\ln\left(\frac{N}{N_1} - 1\right) = \left|\begin{array}{c}\text{energie systému}\\ E = N_1\varepsilon \;\Rightarrow\; N_1 = \frac{E}{\varepsilon}\end{array}\right| = N\ln\left(\frac{N}{N-\frac{E}{\varepsilon}}\right) + \frac{E}{\varepsilon}\ln\left(\frac{N}{\frac{E}{\varepsilon}} - 1\right)$$

$$\boxed{S(E,\,N) = k_B\ln(\Omega) = k_B\left[N\ln\left(\frac{N\varepsilon}{N\varepsilon - E}\right) + \frac{E}{\varepsilon}\ln\left(\frac{N\varepsilon}{E} - 1\right)\right]}$$

Poznámka: Nyní známe tvar mistrovské fce v S-formulaci, tedy máme úplnou TD informaci o systému.

Limity:

Nezápornost logaritmů: $E > 0 \;\cap\; E < N\varepsilon \quad\Rightarrow\quad E \in (0, N\varepsilon)$

$$\lim_{E\to 0^+} S(E,N) = \lim_{E\to 0^+} k_B\left[\underbrace{N\ln\left(\frac{N\varepsilon}{N\varepsilon - E}\right)}_{\to\ln(1)=0} + \underbrace{\frac{E}{\varepsilon}\ln\left(\frac{N\varepsilon}{E} - 1\right)}_{\to 0\cdot(+\infty)}\right] = \left|\begin{array}{c}\text{polynomický}\\ \text{pokles do 0}\\ \text{rychlejší než}\\ \text{logaritmický}\\ \text{růst do } +\infty\end{array}\right| = \boxed{0}$$

$$\lim_{E\to N\varepsilon^-} S(E,N) = \lim_{E\to N\varepsilon^-} k_B\left[N\ln\left(\frac{N\varepsilon}{N\varepsilon - E}\right) + \frac{E}{\varepsilon}\ln\left(\frac{N\varepsilon - E}{E}\right)\right] =$$

$$= k_B\lim_{E\to N\varepsilon^-} \cancel{N\ln(N\varepsilon)} - N\ln(N\varepsilon - E) + \frac{E}{\varepsilon}\ln(N\varepsilon - E) - \cancel{\frac{E}{\varepsilon}\ln(E)} =$$

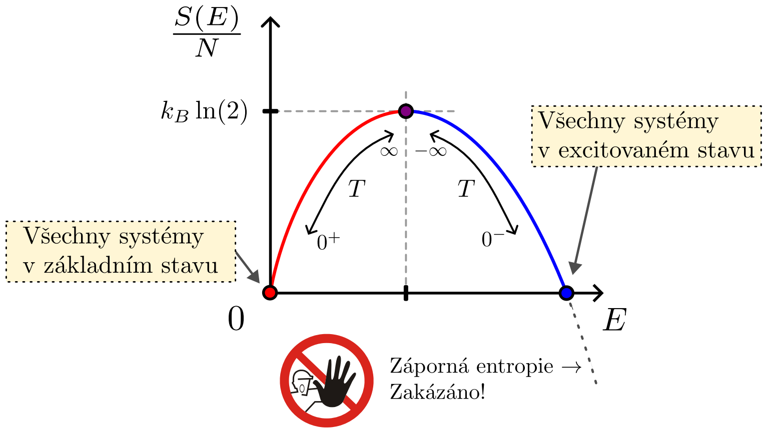
$$= k_B\lim_{E\to N\varepsilon^-} \underbrace{\left(\frac{E}{\varepsilon} - N\right)}_{\to(N-N)=0}\underbrace{\ln(N\varepsilon - E)}_{\to\ln(0)\to-\infty} = \left|\begin{array}{c}\text{polynomický}\\ \text{pokles do 0}\\ \text{rychlejší než}\\ \text{logaritmický}\\ \text{pokles do } -\infty\end{array}\right| = \boxed{0}$$

Maximum funkce $S(E,N)$: $\frac{\partial S(E,N)}{\partial E} = 0 = \frac{1}{T}$

Využijeme vztahu, který vypočítáme na následující stránce v části příkladu **B1**:

$$0 = \frac{1}{T} = \frac{k_B}{\varepsilon}\ln\left(\frac{N\varepsilon}{E} - 1\right) \quad\Rightarrow\quad \ln\left(\frac{N\varepsilon}{E} - 1\right) = 0 \quad\Rightarrow\quad \frac{N\varepsilon}{E} - 1 = 1 \quad\Rightarrow\quad \boxed{E = \frac{N\varepsilon}{2}}$$

$$\lim_{E\to\frac{N\varepsilon}{2}} S(E,N) = \lim_{E\to\frac{N\varepsilon}{2}} k_B\left[N\ln\left(\frac{N\varepsilon}{N\varepsilon - E}\right) + \underbrace{\frac{E}{\varepsilon}\ln\left(\frac{N\varepsilon}{E} - 1\right)}_{\to 0}\right] = \lim_{E\to\frac{N\varepsilon}{2}} k_B\left[N\ln\left(\frac{1}{1 - \frac{E}{N\varepsilon}}\right)\right] = \boxed{Nk_B\ln(2)}$$



B) B1: Teplota systému $T = T(E, N)$

$$\textit{Platí:} \quad \boxed{T = U_S = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}}$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S(E,\, N)}{\partial E}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial}{\partial E}\, k_B \left[N \ln\left(\frac{N\varepsilon}{N\varepsilon - E}\right) + \frac{E}{\varepsilon} \ln\left(\frac{N\varepsilon}{E} - 1\right)\right]\right)_{V,N} =$$

$$= k_B \left[N \left(\frac{\partial \left[\ln\left(\frac{N\varepsilon}{N\varepsilon - E}\right)\right]}{\partial E}\right)_{N,V} + \left(\frac{\partial \left[\frac{E}{\varepsilon} \ln\left(\frac{N\varepsilon}{E} - 1\right)\right]}{\partial E}\right)_{N,V} \right] =$$

$$= k_B \left[N \frac{N\varepsilon - E}{N\varepsilon} \left(\frac{-N\varepsilon}{(N\varepsilon - E)^2}\right)(-1) + \frac{1}{\varepsilon} \ln\left(\frac{N\varepsilon}{E} - 1\right) + \frac{E}{\varepsilon} \frac{1}{\frac{N\varepsilon}{E} - 1} \left(-\frac{N\varepsilon}{E^2}\right) \right] =$$

$$= k_B \left[\frac{N}{N\varepsilon - E} + \frac{1}{\varepsilon} \ln\left(\frac{N\varepsilon}{E} - 1\right) + \frac{\cancel{E}}{\cancel{\varepsilon}} \frac{\cancel{E}}{N\varepsilon - E} \left(-\frac{N\cancel{\varepsilon}}{\cancel{E^2}}\right) \right] = k_B \left[\cancel{\frac{N}{N\varepsilon - E}} + \frac{1}{\varepsilon} \ln\left(\frac{N\varepsilon}{E} - 1\right) - \cancel{\frac{N}{N\varepsilon - E}} \right]$$

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{\varepsilon} \ln\left(\frac{N\varepsilon}{E} - 1\right) \quad \Rightarrow \quad \boxed{\boxed{T(E, N) = \frac{\varepsilon}{k_B \ln\left(\frac{N\varepsilon}{E} - 1\right)} = \frac{\varepsilon}{k_B \left[\ln(N\varepsilon - E) - \ln(E)\right]}}}$$

Limity:

⇒ Nulové body logaritmů: $\{0, N\varepsilon\}$, $E \in [0, N\varepsilon]$

Argument logaritmů musí být nezáporný!

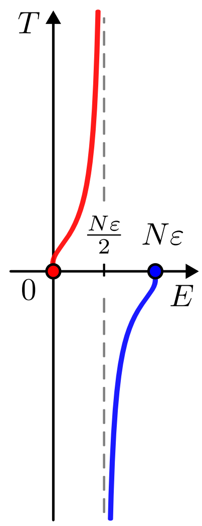
⇒ Singularita jmenovatele: $\frac{N\varepsilon}{E} - 1 = 1 \quad \Rightarrow \quad E = \frac{N\varepsilon}{2}$

$$\lim_{E \to 0^+} T(E, N) = \lim_{E \to 0^+} \frac{\varepsilon}{k_B \left[\ln(N\varepsilon - E) - \ln(E)\right]} \to \frac{1}{-(-\infty)} \to +0$$

$$\lim_{E \to \frac{N\varepsilon}{2}^\pm} T(E, N) = \lim_{E \to \frac{N\varepsilon}{2}^\pm} \frac{\varepsilon}{k_B \ln\left(\frac{N\varepsilon}{E} - 1\right)} \to \frac{1}{\pm 0} \to \pm\infty$$

$$\lim_{E \to N\varepsilon^-} T(E, N) = \lim_{E \to N\varepsilon^-} \frac{\varepsilon}{k_B \left[\ln(N\varepsilon - E) - \ln(E)\right]} \to \frac{1}{(-\infty)} \to -0$$

Graf:



B2: Vnitřní energie systému $E = E(T, N)$

Vnitřní energii vypočítáme jednoduchou inversí vztahu pro $\dfrac{1}{T}$

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{\varepsilon} \ln\left(\frac{N\varepsilon}{E} - 1\right) \quad \Rightarrow \quad \frac{\varepsilon}{k_B T} = \ln\left(\frac{N\varepsilon}{E} - 1\right) \quad \Rightarrow \quad \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) = \frac{N\varepsilon}{E} - 1$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) + 1}{N\varepsilon} = \frac{1}{E} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\boxed{E(N,T) = \frac{N\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) + 1}}}$$

Limity: (zde nebudeme dopouštěti se notačních prasáren jako u limit pro) $T(E, N)$

- **Limita nízkých teplot**

$$\lim_{T\to 0+} E(N,T) = \left| \begin{matrix} \text{substituce} \\ T\to 0^+,\, \beta\to+\infty \end{matrix} \right| = \lim_{\beta\to+\infty} \frac{N\varepsilon}{\exp(\varepsilon\beta) + 1} = \lim_{\beta\to+\infty} \frac{N\varepsilon \exp(-\varepsilon\beta)}{1 + \exp(-\varepsilon\beta)} = \boxed{0}$$

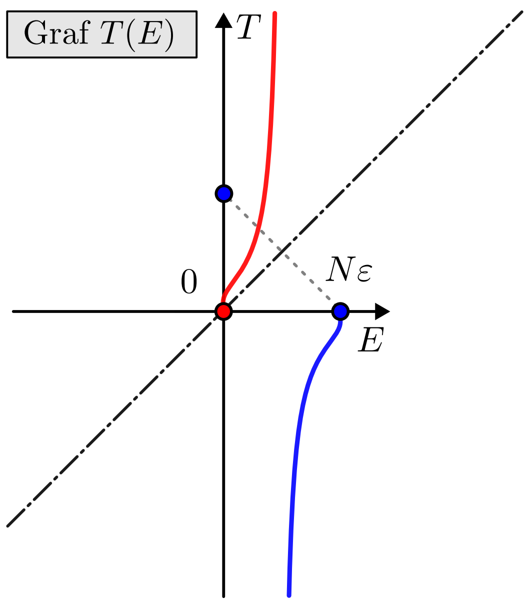
$$\lim_{T\to 0-} E(N,T) = \left| \begin{matrix} \text{substituce} \\ T\to 0^-,\, \beta\to-\infty \end{matrix} \right| = \lim_{\beta\to-\infty} \frac{N\varepsilon}{\exp(\varepsilon\beta) + 1} = \boxed{N\varepsilon}$$

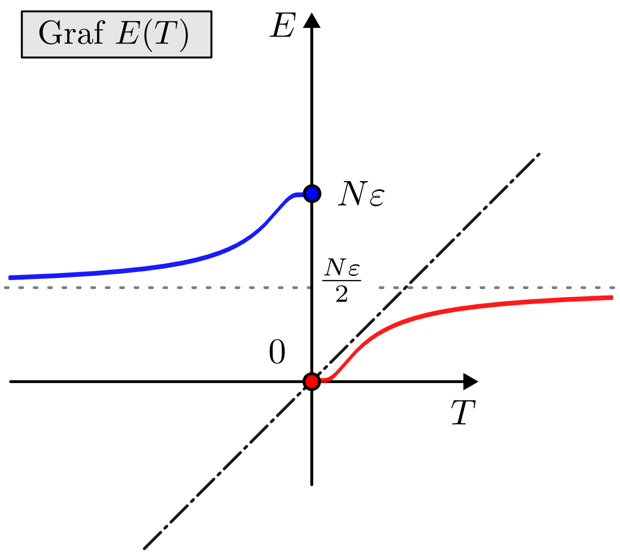
- **Limita vysokých teplot**

$$\lim_{T\to\pm\infty} E(N,T) = \left| \begin{matrix} \text{substituce} \\ T\to\pm\infty,\, \beta\to 0 \end{matrix} \right| = \lim_{\beta\to 0} \frac{N\varepsilon}{\exp(\varepsilon\beta) + 1} = \boxed{\frac{N\varepsilon}{2}}$$

Graf:

Graf $E(T)$ je inversí grafu $T(E)$, který jsme si již vykreslili, stačí tedy překlopit osy dle přímky $E = T$





C) Tepelná kapacita systému $c_V(T)$

$$\text{(\textit{nekoná se práce, v mikrokanonickém souboru se objem systému nemění})} \Rightarrow -p\,\mathrm{d}V = 0 = \delta W \;\Rightarrow\; \delta Q = \mathrm{d}U$$

$$c_V(T,N) = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_{V,N} \overset{\downarrow}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial E(N,T)}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{N\varepsilon}{\left(\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)+1\right)^2}\cdot\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)\cdot\left(-\frac{\varepsilon}{k_B}\frac{1}{T^2}\right)$$

$$\boxed{c_V(T,N) = Nk_B\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)^2\frac{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)}{\exp\left(\frac{2\varepsilon}{k_BT}\right)+2\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)+1} = Nk_B\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)^2\frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)}{1+2\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)+\exp\left(-2\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)}}$$

Graf:

Limita nízkých teplot

$$\lim_{T\to 0+} Nk_B\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)^2\frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)}{\left(\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)+1\right)^2} = Nk_B\lim_{T\to 0+}\underbrace{\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)^2}_{\to+\infty}\frac{\overbrace{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)}^{\to 0}}{\underbrace{\left(\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)+1\right)^2}_{\to 1}} = 0$$

exponenciální pokles je rychlejší než polynomiální růst

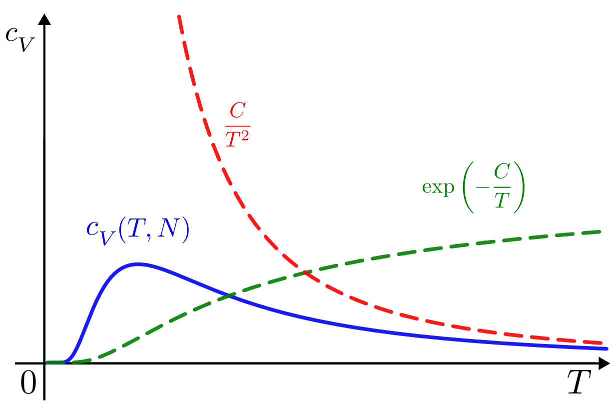
$\Rightarrow$ pro nízké teploty klesá exponenciálně do nuly (zelená křivka)

Limita vysokých teplot

$$\lim_{T\to\infty} Nk_B\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)^2\frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)}{\left(\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)+1\right)^2} = Nk_B\lim_{T\to\infty}\underbrace{\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)^2}_{\to 0}\frac{\overbrace{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)}^{\to 1}}{\underbrace{\left(\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)+1\right)^2}_{\to 2^2\ \text{omezená}}} = Nk_B\left(0\cdot\frac{1}{4}\right) = 0$$

$\Rightarrow$ pro vysoké teploty klesá jako polynom druhého stupně (rudá křivka)

Všude jinde výraz $c_V(T,N) > 0$



D) Poměry $\frac{N_0(T)}{N(T)}$, $\frac{N_1(T)}{N(T)}$

Vyjdeme ze vztahu pro $E(T,N)$

$$E(T,N) = \frac{N\varepsilon}{1+\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)}{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)} = \frac{N\varepsilon\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)}{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)+1} = \underbrace{\varepsilon N_1(T)}_{=E} \quad\Rightarrow\quad N_1(T) = \frac{E}{\varepsilon}$$

$$\boxed{\frac{N_1}{N}(T) = \frac{1}{N}\frac{E}{\varepsilon} = \frac{1}{\cancel{N}}\frac{1}{\cancel{\varepsilon}}\frac{\cancel{N}\cancel{\varepsilon}\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)}{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)+1} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)}{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)+1}}$$

$$N = N_1 + N_0 \quad\Rightarrow\quad N_0 = N - N_1$$

$$\boxed{\frac{N_0}{N}(T) = 1 - \frac{N_1}{N}(T) = 1 - \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)}{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)+1} = \frac{1+\cancel{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)} - \cancel{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)}}{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)+1} = \frac{1}{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)+1}}$$

Kontrola:

$$\frac{N_1}{N}(T) + \frac{N_0}{N}(T) = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)}{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)+1} + \frac{1}{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)+1} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)+1}{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)+1} = 1 = \frac{N}{N} = \frac{N_1+N_0}{N}(T) \quad \checkmark$$

- **Limita nízkých teplot pro $\frac{N_0}{N}(T)$ a pro $\frac{N_1}{N}(T)$**

$$\lim_{T\to 0+} \frac{N_0}{N}(T) = \lim_{T\to 0+} \frac{1}{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)+1} = \left|\begin{matrix}\text{substituce}\\ T\to 0^+,\ \beta\to+\infty\end{matrix}\right| = \lim_{\beta\to+\infty} \frac{1}{1+\cancelto{0}{\exp(-\beta\varepsilon)}} = \boxed{1}$$

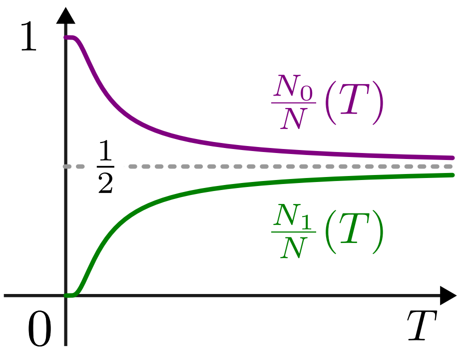
$$\lim_{T\to 0+} \frac{N_1}{N}(T) = \lim_{T\to 0+} \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)}{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)+1} = \left|\begin{matrix}\text{substituce}\\ T\to 0^+,\ \beta\to+\infty\end{matrix}\right| = \lim_{\beta\to+\infty} \frac{\cancelto{0}{\exp(-\beta\varepsilon)}}{1+\cancelto{0}{\exp(-\beta\varepsilon)}} = \boxed{0}$$

- **Limita vysokých teplot pro $\frac{N_0}{N}(T)$ a pro $\frac{N_1}{N}(T)$**

$$\lim_{T\to+\infty} \frac{N_0}{N}(T) = \lim_{T\to+\infty} \frac{1}{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)+1} = \left|\begin{matrix}\text{substituce}\\ T\to+\infty,\ \beta\to 0^+\end{matrix}\right| = \lim_{\beta\to 0^+} \frac{1}{\underbrace{\exp(-\beta\varepsilon)}_{\to 1}+1} = \boxed{\frac{1}{2}}$$

$$\lim_{T\to+\infty} \frac{N_1}{N}(T) = \lim_{T\to+\infty} \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)}{\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)+1} = \left|\begin{matrix}\text{substituce}\\ T\to+\infty,\ \beta\to 0^+\end{matrix}\right| = \lim_{\beta\to 0^+} \frac{\overbrace{\exp(-\beta\varepsilon)}^{\to 1}}{\underbrace{\exp(-\beta\varepsilon)}_{\to 1}+1} = \boxed{\frac{1}{2}}$$

Grafík:



Pro nízké teploty všechny systémy v základním stavu N_0

Pro vysoké teploty se obsazení hladin vyrovná