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.

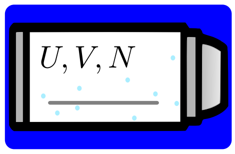
$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} \quad \Rightarrow \quad E(T)$$

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

Methoda mikrokanonického souboru

$\rightarrow$ **Mikrokanonický soubor:** adiabaticky isolovaný systém s konstantním U, V, N; **Příklad:** termoska

Cíl: Odvodit mistrovskou funkci ve tvaru $S(U, V, N)$



Postup:

1) Určím **mikrostavy** a jejich energie

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

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

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

   Poznámka: Multiplicita $\Omega(U, V, N)$ = počet mikrostavů realisující makrostav se zadaným U, V, N

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

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

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

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

- Nulová energie

  $\hookrightarrow$ 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

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

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

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

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

Pro $T \to \infty$ $\quad\Rightarrow\quad$ 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:

$$\boxed{P_j = \frac{\Omega_{\text{res}}\left(E_{\text{tot}} - E_j\right)}{\Omega_{\text{tot}}\left(E_{\text{tot}}\right)}}$$

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 $S = k_B \ln \Omega$ $\quad\Rightarrow\quad$ Vyjde $\boxed{P_j = \mathrm{e}^{\beta F}\, \mathrm{e}^{-\beta E_j}}$, kde $\beta = \frac{1}{k_B T}$, F - 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 člen

Methoda kanonického souboru

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

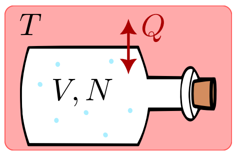
Příklad: uzavřená láhev na dně mořském

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 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:

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

- 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: $\left.\begin{array}{r} f(x_1, x_2, \ldots) = C_1 \\ g(x_1, x_2, \ldots) = C_2 \end{array}\right]$ VAZBY (svazují nezávislé proměnné)

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

Postup: Sestavíme pomocnou funkci Φ:

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

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

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

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

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

Význam (fysikální):

$$\lambda_1 = \left(\frac{\partial \sigma^*}{\partial C_1}\right)_{C_2} ; \qquad \lambda_2 = \left(\frac{\partial \sigma^*}{\partial C_2}\right)_{C_1}$$

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

PODMÍNKA (co zaplatil): $l = 2(a+b)$ ... 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.

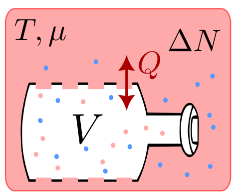
Dodatky

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:

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

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:

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

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

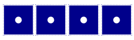
$$\Rightarrow \quad \boxed{P_j = P_j(\lambda_1) = \frac{\exp\left(-\frac{\lambda_1\varepsilon_j}{k_B}\right)}{\tilde{Z}(\lambda_1)}} \qquad \ldots\ P_j(\lambda_1)\ \text{ jako fce } \lambda_1$$

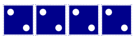
Poznámka: Zde vidíme, že Z je normovací faktor pravděpodobnosti.

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

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

$\varepsilon_i :$ $\rightarrow$ 1 stěna ...  $E_0 = 0 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_1 = 0$ | $P_i : \quad P_1$

$\rightarrow$ 4 stěny ...  $E_1 = \varepsilon \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_4 = \varepsilon_5 = 1$ | $P_{2,3,4,5} = 4P_2$

$\rightarrow$ 4 stěny ...  $E_2 = 2\varepsilon \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_6 = \varepsilon_7 = \varepsilon_8 = \varepsilon_9 = 2$ | $P_{6,7,8,9} = 4P_6$

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

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

$\hookrightarrow$ 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:

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

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

$$x_{1,2} = \frac{4(1-U) \pm \sqrt{16}}{8(U-2)} = \frac{1 \pm 1 - U}{2(U-2)} \left\langle \begin{array}{l} \oplus \rightarrow \dfrac{1 + 1 - U}{2(U-2)} = \cancel{\dfrac{1}{2}} \ldots \text{ v rozporu s vlastností } \exp(y) > 0 \\[2ex] \ominus \rightarrow \dfrac{1 - 1 - U}{2(U-2)} = -\dfrac{U}{2U-4} \quad \checkmark \end{array} \right.$$

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

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

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

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

Kontrola:

$\rightarrow$ 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): $\quad Z = 1 + 4x + 4x^2; \quad U = \dfrac{4x+8x^2}{1+4x+4x^2} = \dfrac{4x+8x^2}{Z}$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

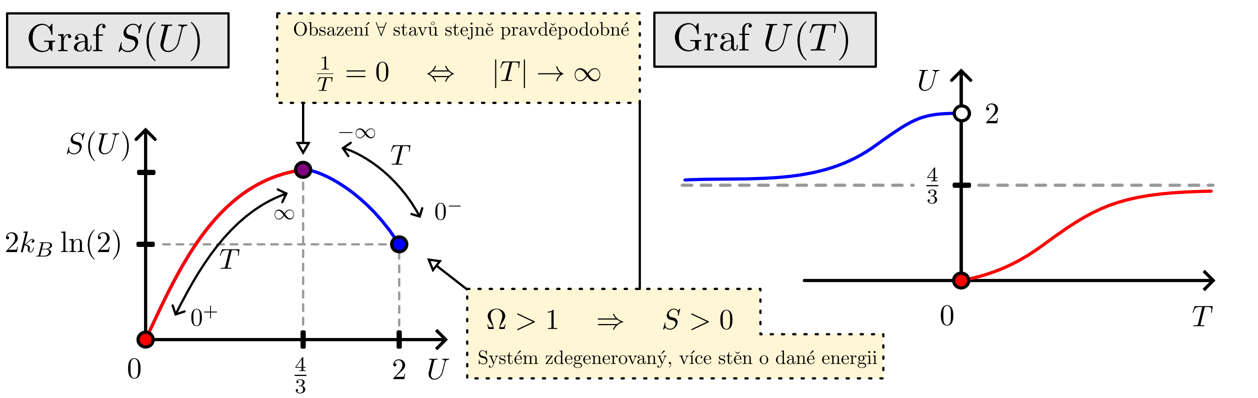
$$U = 4 - 2U \quad \Rightarrow \quad 3U = 4 \quad \Rightarrow \quad \boxed{U = \frac{3}{4}}$$

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

$$\lim_{U\to 0^+} k_B\Big[\underbrace{(U+2)}_{\to 2}\ln(2) + \underbrace{(U-2)}_{\to -2}\ln\underbrace{(2-U)}_{\to 2} - \cancelto{0}{U\ln(U)}\Big] = k_B\big[\cancel{2\ln(2)} - \cancel{2\ln(2)}\big] = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{S(0) = 0}$$

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

$$\lim_{U\to 2^-} k_B\Big[\underbrace{(U+2)\ln(2)}_{4\ln(2)} + \cancelto{0}{(U-2)\ln(2-U)} - \underbrace{U\ln(U)}_{2\ln(2)}\Big] = k_B[4\ln(2) - 2\ln(2)] = \boxed{2k_B\ln(2)}$$



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 $P_\alpha \to \mathrm{e}^{-1}\,\mathrm{e}^{-\frac{\lambda_1 \varepsilon_\alpha}{k_B}}\,\mathrm{e}^{-\frac{\lambda_2}{k_B}}$

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

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

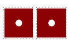
$$\underbrace{\mathrm{e}^{-\frac{\lambda_2}{k_B} - 1}}_{\substack{\text{normovací}\\ \text{faktor}}} \underbrace{\sum_{\alpha=1}^{6} \mathrm{e}^{-\frac{\lambda_1 \varepsilon_\alpha}{k_B}}}_{\tilde{Z}(\lambda_1)} = 1 \quad \Rightarrow \quad \mathrm{e}^{-\frac{\lambda_2}{k_B} - 1} = \frac{1}{\tilde{Z}(\lambda_1)}$$

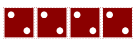
Dosadíme tento vztah do pravděpodobnosti $P_a(\lambda_1, \lambda_2)$ abychom se zbavili λ_2 : $\boxed{P_a(\lambda_1) = \dfrac{\mathrm{e}^{-\frac{\lambda_1 \varepsilon_a}{k_B}}}{\tilde{Z}(\lambda_1)}}$ 1

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:

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

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

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

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

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

$$\underset{3}{E = 2P_1 + 8P_3} \quad \rightleftarrows \quad \underset{1}{P_\alpha(\lambda_1) = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{\lambda_1 \varepsilon_i}{k_B}}}{Z(\lambda_1)}} \quad \rightleftarrows \quad \underset{2}{Z(\lambda_1) = 2\,\mathrm{e}^{-\frac{\lambda_1}{k_B}} + 4\,\mathrm{e}^{-\frac{2\lambda_1}{k_B}}}$$

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

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 $P_a(\lambda_1)$ ... 1

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

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

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:

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

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

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

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

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

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

$$\boxed{\begin{array}{l} S = -k_B\left[(2-E)\ln(2-E) + (E-1)\ln(E-1) - E\ln(2)\right] \\ \quad \rightarrow \quad S(E) \text{ je definována pro } E > 1 \cap E < 2 \quad \Rightarrow \quad E \in (1,2) \end{array}}$$

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

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

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

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

C) Vyjádření $E(\tau)$

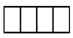
$$-\beta \equiv -\frac{1}{k_B\tau} = \ln\left(\frac{E-1}{4-2E}\right) \quad \Rightarrow \quad \mathrm{e}^{-\beta} = \frac{E-1}{4-2E} \quad \Rightarrow \quad E-1 = (4-2E)\,\mathrm{e}^{-\beta}$$

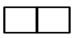
$$E - 1 = 4\,\mathrm{e}^{-\beta} - 2E\,\mathrm{e}^{-\beta} \quad \Rightarrow \quad 4\,\mathrm{e}^{-\beta} + 1 = E\left(1 + 2\,\mathrm{e}^{-\beta}\right) \quad \Rightarrow \quad E = \frac{4\,\mathrm{e}^{-\beta}+1}{2\,\mathrm{e}^{-\beta}+1}$$

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

- **Interpretace:**

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

   $g_1 = 4, \qquad E_1 = 2$

   $g_0 = 2, \qquad E_0 = 1$

- **Vykreslení grafu** $E(\tau)$

$$\left.\begin{array}{l}
\lim\limits_{\tau\to 0^+} E(\tau) = \lim\limits_{\tau\to 0^+} \dfrac{4\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{k_B\tau}}+1}{2\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{k_B\tau}}+1} = \dfrac{4\cdot 0+1}{2\cdot 0+1} = 1 \\[2em]
\lim\limits_{\tau\to 0^-} E(\tau) = \lim\limits_{\tau\to 0^-} \dfrac{4\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{k_B\tau}}+1}{2\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{k_B\tau}}+1} \to +\infty \\[2em]
\lim\limits_{\tau\to +\infty} E(\tau) = \lim\limits_{\tau\to +\infty} \dfrac{4\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{k_B\tau}}+1}{2\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{k_B\tau}}+1} = \dfrac{4+1}{2+1} = \dfrac{5}{3} \\[2em]
\lim\limits_{\tau\to -\infty} E(\tau) = \lim\limits_{\tau\to -\infty} \dfrac{4\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{k_B\tau}}+1}{2\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{k_B\tau}}+1} = \dfrac{4+1}{2+1} = \dfrac{5}{3}
\end{array}\right\}$$

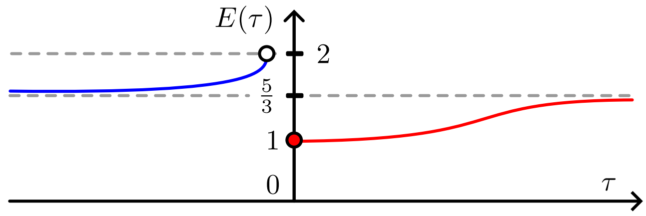
Zároveň ale víme, že $E(\tau) \in (1,2)$

1 jest hraniční bod intervalu, $\frac{5}{3} \in (1,2)$

Problém pro: $\tau \to 0-$, kde $E(\tau) \to +\infty \notin (1,2)$

$\Rightarrow$ Určitá oblast pro $\tau < 0$ nebude definována

Graf $E(\tau)$



STATISTICKÁ KOSTKA: Shrnutí početního postupu

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

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

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

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

2) Sestavíme si Lagrangeovu funkci Φ

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

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

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

Poznámka: 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) $\dfrac{\partial \Phi}{\partial \lambda_2} = \displaystyle\sum_{\alpha=1}^{n} P_\alpha - 1 = 0 \quad \ldots$ 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) $\dfrac{\partial \Phi}{\partial \lambda_1} = \displaystyle\sum_{\alpha=1}^{n} \varepsilon_\alpha P_\alpha - E = 0 \quad \ldots$ 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

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) Dále vypočtěte stavovou sumu ***celého*** systému $Z(T, N)$ a jeho 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 ($N = 1$):

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

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

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

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

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

B) **Stavová suma pro N atomů:**

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

Vnitřní energie pro N atomů:

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

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

Tepelná kapacita $c_V\,(T,N)$

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

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

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

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

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

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

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

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

| exponenciální pokles je rychlejší než polynomiální růst |

$$C = N k_B \left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)^2 \cancel{\frac{1}{T^2}} \frac{1}{\left(e^{\frac{\mu B}{2k_B T}} + e^{-\frac{\mu B}{2k_B T}}\right)^2} \cdot \frac{e^{-\frac{\mu B}{k_B T}}}{\left(e^{-\frac{\mu B}{2k_B T}}\right)^2} =$$

$$= N k_B \left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)^2 \cancel{\frac{1}{T^2}} \frac{e^{-\frac{\mu B}{k_B T}}}{\left(1 + e^{-\frac{\mu B}{k_B T}}\right)^2}$$

v limitě vysokých teplot

$$\lim_{T \to \infty} C = \lim N k_B \left(\frac{\mu B}{2k_B T}\right)^2 \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\mu B}{2k_B T}\right)} = \cancel{N k_B}\ 0$$

Příklad: Jednodimenzionální polymer

Zadání: Jednodimenzionální polymerní řetízek vzniklý spojením N podlouhlých monomerů je ponořen do kapaliny o teplotě T. Každý jednotlivý monomer nezávisle na ostatnich se může nacházet v jednom ze dvou stavu: (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 $\varepsilon_1 = \varepsilon$.

Pro jeden určitý monomer nalezněte poměr pravděpodobností, že se vyskytuje v jednotlivých stavech. Dále vypočtěte stavovou sumu polymeru $Z_N(T)$, středni délku polymeru $\langle L \rangle = L(T, N)$ (načrtněte v závislosti na T), varianci délky polymeru $\left\langle L^2 \right\rangle$ a entropii polymeru $S = S(N, T)$.

Úkoly: **A)**

Nápověda:

Příklad: ————

Zadání: 2. Klasický ideální plyn

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. Vypočtěte stavovou sumu plynu $Z_N(T, V)$, Helmholtzovu volnou energii plynu $F(T, V, N)$, střední energii plynu $U(T, V, N)$ a tlak plynu $P(T, V, N)$. Připomínám, že pro $a > 0$ platí

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

Úkoly: **A)**

Nápověda:

Příklad: ———

Zadání: 3. Spinový řetízek

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 h, nebo ve stavu s energií - h (h je kladná konstanta úměrná intenzitě magnetického pole). Pro jeden určitý spin nalezněte poměr pravděpodobností jeho výskytu v jednotlivých stavech, vypočtěte stavovou sumu celého systému $Z_N(T)$, střední energii řetízku $U(T,N)$ (nakrelste v závislosti na T) a entropii řetízku $S = S(N,T)$. Dále určete střední počet spinů s energií h (ozn. $N_+(T)$) a střední počet spinů s energií h (ozn. $N_-(T)$) (tyto dvě veličiny vykreslete v závislosti na T).

Úkoly: **A)**

Nápověda:

Příklad: ———

Zadání: 2. Kvantové oscilátory

Systém dvou neinteragujících rozlišitelných kvantově-mechanických lineárních harmonických oscilátorů je v kontaktu s tepelnou lázni o teplotě T. Označme ω_1 (ω_2) frekvencí prvního (druhého) oscilátoru (ω_1, ω_2 jsou kladné konstanty). 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 $F(T,2)$ a střední energii systému $E(T,2)$.

Úkoly: **A)**

Nápověda:

Příklad: ———

Zadání: 2. Dvoustavové atomy

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. 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) poměr počtů atomů v jednotlivých stavech v závislosti na teplotě, tj. $\frac{N_1}{N_0} = \frac{N_1(T)}{N_0(T)}$.

Úkoly: **A)**

Nápověda:

3) Překvapení

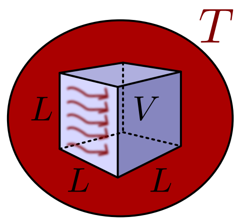
Planckův vyzařovací zákon

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.

Kvantový lineární harmonický oscilátor (QLHO)

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

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

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

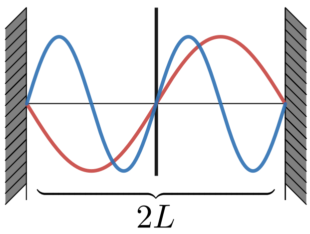
střední počet kvant ↓

$$= \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{1}{1 - \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}} \left(-\,\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}\right)(-\hbar\omega) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega\,\mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}}{1 - \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega}} = \hbar\omega \left(\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \right) = \boxed{\hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \langle n \rangle \right)}$$

↑ nulové kmity

Střední počet kvant

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

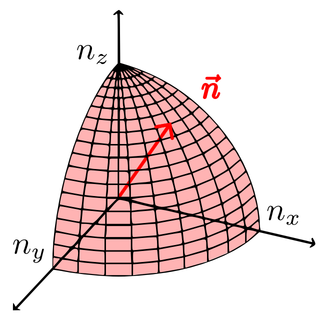


Dutinu chápeme jako *pravoúhlou nekonečnou potenciálovou jámu* délky L, nechť má vlnění vlnové číslo k, ze Schrödingerovy rovnice plyne pro stojaté vlnění:

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

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: $\omega = 2\pi f \quad \Rightarrow \quad f = \dfrac{\omega}{2\pi} \quad \Rightarrow \quad \dfrac{1}{f} = \dfrac{2\pi}{\omega}$

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

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

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 $U(T, V)$

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

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

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

Dodatky k předešlému příkladu

Pokud bychom chtěli odvodit Planckův vyzařovací zákon v prostoru vlnových délek λ, vycházeli bychom ze vztahů:

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

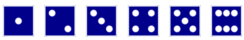
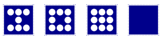
A dosadíme do vzorce pro $E(\omega)\,\mathrm{d}\omega$, POZOR, dosazujeme v absolutních hodnotách (ignorujeme mínusy):

$$E(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar[\omega]}-1}\,\frac{\hbar[\omega]^3}{\pi^2 c^3}\,V\,[\mathrm{d}\omega] = \frac{1}{\exp\left(\frac{h}{2\pi}\beta[\omega]\right)-1}\,\frac{h[\omega]^3}{2\pi^3 c^3}\,V\,[\mathrm{d}\omega] = \frac{1}{\exp\left(\frac{h}{2\pi}\beta[\omega]\right)-1}\,\frac{h[\omega]^3}{2\pi^3 c^3}\,V\,[\mathrm{d}\omega]$$

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

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

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

Normal dice: 
Extended version: 

Různé příklady ze cvičení