12.10.

$Z = \sum_i' e^{-\beta E_i}$, $\beta \to \frac{1}{kT}$ → funkcia β (a teda aj T)

↳ štatistická suma (v kanonickom súbore)

→ suma cez všetky mikrostavy systému

$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$ ⇒ stredné hodnoty

$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i' E_i e^{-\beta E_i} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z$

$\langle p \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i' \left(-\frac{\partial E_i}{\partial V}\right) e^{-\beta E_i} = -\frac{\partial F}{\partial V}\Big|_T$ — T je konšt.

zovšeobecnená sila

voľná energia $F = -\frac{1}{\beta} \log Z$

„sila · zmena objemu = zmena energie"

$S = -k \sum_i p_i \log p_i = -\frac{\partial F}{\partial T}\Big|_V$

• dvojhladinový systém – 1 častica

— $E_2 = \varepsilon$

— $E_1 = 0$

ako vyzerajú mikrostavy? $i=1$, $i=2$

$\boxed{Z_1 = 1 + e^{-\beta \varepsilon}}$

$p_1 = \frac{1}{Z_1} \cdot 1 = \frac{1}{1+e^{-\beta\varepsilon}}$

$p_2 = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta \varepsilon}$

$\langle E \rangle = 0 \cdot p_1 + \varepsilon \cdot p_2 = \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}}$

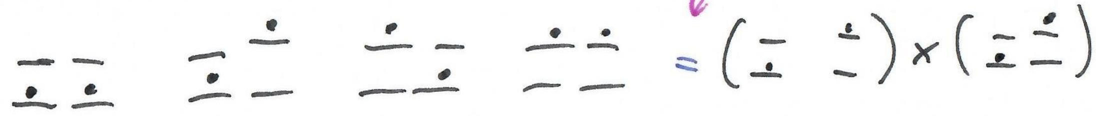
alebo

$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log(1+e^{-\beta\varepsilon}) =$

$= +\frac{1}{1+e^{-\beta\varepsilon}} e^{-\beta\varepsilon} (+\varepsilon) = \frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}}$

• dve dvojhladinové častice (rozlíšiteľné)

všeobecne $Z_{AB} = Z_A \cdot Z_B$ ak A a B sú nezávislé

mikrostavy : 

$$Z_2 = 1 + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} = 1 + 2e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} = (1+e^{-\beta\varepsilon})^2$$

$$\boxed{= Z_1^2} \Rightarrow \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z_1^2 = -2\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z_1 = 2\varepsilon\frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}}$$

• N dvojhladinových systémov (rozlíšiteľných)

$\leftarrow n = \#$ častíc v stave 1

$$Z = Z_1^N = (1+e^{-\beta\varepsilon})^N$$

~~...~~ hrubou silou

$$Z = \sum_{n=0}^{N}\binom{N}{n} e^{-(N-n)\beta\varepsilon} = e^{-N\beta\varepsilon}\sum_{n=0}^{N}\binom{N}{n} e^{n\beta\varepsilon} =$$

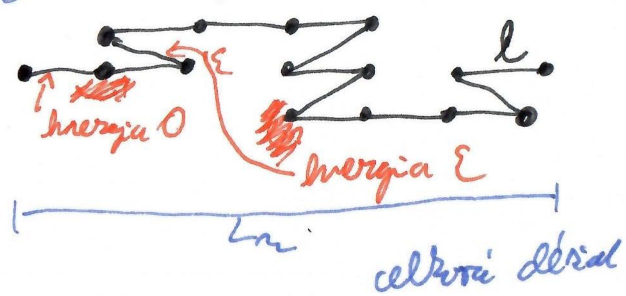
$$= e^{-N\beta\varepsilon}\sum_{n=0}^{N}\binom{N}{n}(e^{\beta\varepsilon})^n = e^{-N\beta\varepsilon}(1+e^{\beta\varepsilon})^N =$$

$$\boxed{= (1+e^{-\beta\varepsilon})^N}$$

$$\langle E \rangle = N\frac{\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{N\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon}+1}$$

• model polyméru – N článkov, nemusia byť lineárne a môžu byť zalomené

v 1D



$$Z = (1+e^{-\beta\varepsilon})^N$$

$n = \#$ počet ~~...~~ kúskov smeru do prava

$$L_n = nl - (N-n)l = l(2n-N)$$

(3)

$$\langle L\rangle = \frac{1}{Z}\sum_i L_i\, e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z}\sum_{n=0}^{N}\binom{N}{n} l(2n-N)\, e^{-\beta(N-n)\varepsilon} = \frac{1}{Z} e^{-\beta N\varepsilon}\, l \sum_{n=0}^{N}\binom{N}{n}(2n-N)\, e^{+\beta n\varepsilon} =$$

i ← všetky mikrostavy

$$= \frac{1}{Z} e^{-\beta N\varepsilon}\, l \left[2\sum_{n=0}^{N}\binom{N}{n} n \left(e^{\beta\varepsilon}\right)^n - N\left(1+e^{\beta\varepsilon}\right)^N \right] =$$

$$\sum_{n=0}^{N}\binom{N}{n} n\, e^{+\beta n\varepsilon} = \sum_{n=0}^{N}\binom{N}{n}\frac{\partial}{\partial(\beta\varepsilon)} e^{\beta n\varepsilon} = \frac{\partial}{\partial(\beta\varepsilon)}\sum_{n=0}^{N}\binom{N}{n}\left(e^{\beta\varepsilon}\right)^n$$

$$= \frac{1}{Z} e^{-\beta N\varepsilon}\, l \left[2N e^{\beta\varepsilon}\left(1+e^{\beta\varepsilon}\right)^{N-1} - N\left(1+e^{\beta\varepsilon}\right)^N \right] =$$

$$= lN\left[\frac{2}{1+e^{-\beta\varepsilon}} - 1\right] = \boxed{lN\,\frac{1-e^{-\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}} = \langle L\rangle}$$ ← makroskopická dĺžka polyméru

- presne od seba zvlášť ! $N\left(\underbrace{\frac{l}{1+e^{-\beta\varepsilon}}}_{\text{stredná dĺžka jedného článku}} - l\,\frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1+e^{-\beta\varepsilon}}\right)$

- čo robí $\langle L\rangle$ v rôznych limitách teploty? $T\to\infty$; $\beta\to 0$: $\langle L\rangle \to lN\,\frac{1-1+\beta\varepsilon}{1+1-\beta\varepsilon} =$

$e^{-\beta\varepsilon}\to 1-\beta\varepsilon$

$$= lN\,\frac{\beta\varepsilon}{2} = \boxed{\frac{lN}{2}\beta\varepsilon}$$

úplne náhodné kusy ⇒ nulová dĺžka

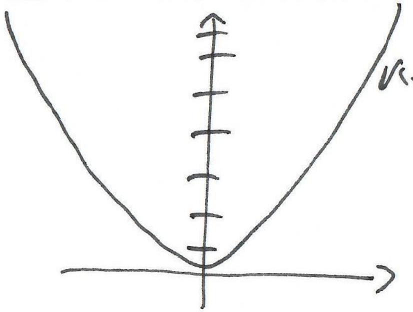
$T\to 0$; $\beta\to\infty$ $\quad \langle L\rangle = Nl\left(1-e^{-\beta\varepsilon}\right)\left(1-e^{-\beta\varepsilon}\right) =$

$e^{-\beta\varepsilon}$ je veľmi malé $\quad \boxed{= Nl\left(1-2e^{-\beta\varepsilon}\right)}$

- viac hladinová sústava je v princípe to isté

  (od 1 hladina k 2 hladiny → nič veľmi iné)

- LHO – kvantovo



$V(x)=\frac{1}{2}m\omega^2x^2$

$$E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\qquad n=0,1,2,\dots$$

$$Z=\sum_i e^{-\beta E_i}=\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega(n+\frac{1}{2})\beta}=e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}\sum_{n=0}^{\infty}\underbrace{e^{-\hbar\omega n\beta}}_{\left(e^{-\hbar\omega\beta}\right)^n}=\text{geometrický rad}=$$

$$=e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}\frac{1}{1-e^{-\hbar\omega\beta}}=\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega/2}-e^{-\hbar\omega\beta/2}}=$$

$$\boxed{=\frac{1}{2\sinh\left(\frac{\hbar\omega\beta}{2}\right)}}$$

$$\frac{d}{dx}\cosh x=\sinh x$$

$$\langle E\rangle=-\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z=-\frac{\partial}{\partial\beta}\log\left(2\sinh\left(\frac{\hbar\omega\beta}{2}\right)\right)^{-1}=\frac{\partial}{\partial\beta}\log\left(2\sinh\left(\frac{\hbar\omega\beta}{2}\right)\right)=$$

$$=\frac{1}{2\sinh(\,)}\,2\cosh(\,)\,\frac{\hbar\omega}{2}=\boxed{\frac{\hbar\omega}{2}\frac{1}{\tanh\left(\frac{\hbar\omega\beta}{2}\right)}}$$

$$\tanh x=\frac{e^x-e^{-x}}{e^x+e^{-x}}=\frac{1+x-1+x}{1+x+1-x}=x$$

Klasický prípad $\hbar\to 0$

$$\frac{\hbar\omega}{2}\,\frac{1}{\hbar\omega/2}\,\frac{1}{\beta}\to\frac{1}{\beta}=\boxed{kT}$$