Partiční funkce $\longleftarrow$ $\{E_j(N,V)\}$ Řešením Schrödingerovy rovnice pro N částic

$\downarrow$ Zjednodušení (?)

$$\widehat{H} = \sum \widehat{H}_i \longrightarrow E = \sum E_i \longrightarrow \Psi = \prod \Psi_i$$

BOSONY – stavy jsou obsazovány bez omezení
FERMIONY – 2 fermiony nemohou být ve stejném stavu

Příklady:

Plyn (nízký tlak) => *mezimolekulové interakce zanedbány*
Polyatomické molekuly – *separace Hamiltoniánu*

1. Systém rozlišitelných částic

$$\widehat{H} = \sum \widehat{H}_i \longrightarrow \left\{ \varepsilon_j^a \right\}$$

Energetická hladina *j* částice *a*.

$$Q(N,V,T) = \sum_j e^{-E_j(N,V)/kT} = \sum_{i,j,k,\ldots} e^{-(\varepsilon_i^a + \varepsilon_j^b + \varepsilon_k^c + \ldots)/kT} = \sum_i e^{-\varepsilon_i^a/kT} \sum_j e^{-\varepsilon_j^b/kT} \sum_k e^{-\varepsilon_k^c/kT} \cdots = q_a q_b q_c \cdots$$

Molekulová partiční funkce

$$q_x(V,T) = \sum_i e^{-\varepsilon_i^x/kT}$$

Pro stejné (rozlišitelné) částice – dovolené energetické hladiny jsou stejné:

$$Q(N,V,T) = \left[q(V,T)\right]^N$$

=> Mnohočásticový problém se zredukuje na jednočásticový

Nezávislé
Rozlišitelné

Příklad:

krystal

molekulvá partiční funkce: $q_{molecule} = q_{tr} q_{rot} q_{vib} q_{el}$

- další zjednodušení

2. Systém nerozlišitelných částic

$$E_{ijkl\ldots} = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \varepsilon_l + \cdots \longleftarrow \{\varepsilon_j\}$$

Energetická hladina *j* částice.

$$\boxed{Q(N,V,T) = \sum_{i,j,k,l,\ldots} e^{-(\varepsilon_i+\varepsilon_j+\varepsilon_k+\varepsilon_l+\cdots)/kT}}$$

Sčítací indexy *i*, *j*, *k*, ... jsou závislé – sumace nelze rozdělit.

Fermiony: dva fermiony nemohou být ve stejném energetickém stavu

$$\boxed{i \neq j \neq k \neq l \neq \ldots}$$

E_{ijkl}... splňující → $N!$ Možností $1/N!$

E_{ijkl}... nesplňující → Vyřazeny

Bosony: bez omezení

$$\boxed{i \neq j \neq k \neq l \neq \ldots}$$

E_{ijkl}... splňující → $N!$ Možností $1/N!$

E_{ijkl}... nesplňující → X možností $1/X$

Termy se 2 a více indexy stejnými způsobují problém!

$$\boxed{\sum_{i,j,k,l,\ldots} e^{-(\varepsilon_i+\varepsilon_j+\varepsilon_k+\varepsilon_l+\cdots)/kT}}$$

Nelze zjednodušit !

↓

Aproximativní řešení

Je-li počet dovolených stavů výrazně větší než počet částic ➔ pravděpodobnost, že 2 částice obsadí stejný stav je malá. Tyto situace zanedbáme.

$$\boxed{Q(N,V,T) = \frac{q^N}{N!}}$$ Redukce N-částicového problému pro nerozlišitelné částice

$$q(V,T) = \sum_i e^{-\varepsilon_i / kT}$$

Opodstatnění – příklad: částice v 3-D boxu
-Počet kvantových stavů s energií $\leq \varepsilon$

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{\pi}{6}\left(\frac{8ma^2\varepsilon}{h^2}\right)^{3/2}$$

$$\left.\begin{aligned} m &= 10^{-22}\,g \\ a &= 10\,cm \\ T &= 300^o\,K \end{aligned}\right\} \quad \Phi(\varepsilon) \sim 10^{30}$$

Požadujeme aby $\Phi(\varepsilon) \gg N$

Tato podmínka je ve většině případů splněna:

$$\varepsilon = \frac{3}{2}kT \qquad \frac{\pi}{6}\left(\frac{12mkT}{h^2}\right)^{3/2} \gg \frac{N}{V}$$

Splněno zejména pro vysoké teploty, těžké částice a nízké hustoty

BOLTZMANNOVA STATISTIKA

Nesplněno pouze pro lehké částice za nízkých teplot.

Tabulka 4.1 – strana 72

Table 4–1. **The quantity $(6N/\pi V)(h^2/12mkT)^{3/2}$ for a number of simple systems***

	T (°K)	$\frac{6N}{\pi V}\left(\frac{h^2}{12mkT}\right)^{3/2}$
liquid helium	4	1.6
gaseous helium	4	0.11
gaseous helium	20	2.0×10^{-3}
gaseous helium	100	3.5×10^{-5}
liquid neon	27	1.1×10^{-2}
gaseous neon	27	8.2×10^{-5}
gaseous neon	100	3.1×10^{-6}
liquid argon	86	5.1×10^{-4}
gaseous argon	86	1.6×10^{-6}
liquid krypton	127	5.4×10^{-5}
gaseous krypton	127	2.0×10^{-7}
electrons in metals (sodium)	300	1465

* This quantity must be much less than unity for Eq. (4–10) to be valid. The temperatures associated with the liquid states are the normal boiling points [*cf.* Eq. (4–11)].

BOLTZMANNOVA STATISTIKA

Aproximace – platí lépa za vyšších teplot

$$\overline{E} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$Q(N,V,T) = \frac{q^N}{N!}$$

$$q(V,T) = \sum_i e^{-\varepsilon_i / kT}$$

$$\overline{E} = N \sum_j \varepsilon_j \frac{e^{-\varepsilon_j / kT}}{q} = N\overline{\varepsilon}$$

$\overline{\varepsilon}$ - průměrná energie částice

$$\pi_j = \frac{e^{-\varepsilon_j / kT}}{q}$$

Pravděpodobnost, že molekula je ve stavu s energií ε_j

Stejný výsledek jako u Boltzmannova odvození

Gibbsovo odvození je rigorózní.

$$\delta W_n = 0$$

$$\downarrow$$

$$\delta \ln W_n = 0$$

$$W_n = \frac{N!}{\prod_i N_i!}$$

$$\ln W_n = \ln N! - \sum_i \ln N_i!$$

$$\sum_i \delta \ln N_i! = 0$$

Stirlingův vzorec: $\ln N! = N \ln N - N$

$$\delta \sum_i N_i \ln N_i - \delta \sum_i N_i = 0$$

$$\sum_i \ln N_i \delta N_i = 0$$

$$\sum_i N_i = N \quad \sum_i \varepsilon_i N_i = E$$

$$\sum_i \delta N_i = 0 \quad \sum_i \varepsilon_i \delta N_i = 0$$

$$\sum_i \ln N_i \delta N_i + \sum_i \alpha \delta N_i + \sum_i \beta \varepsilon_i \delta N_i = 0$$

Zcela nezávislé variace δN_i

$$\alpha + \beta \varepsilon_i + \ln N_i = 0 \longrightarrow N_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$\sum_i N_i = N \longrightarrow N = e^{-\alpha} \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

α

BOLTZMANNOVA STATISTIKA

Aproximace – platí lépa za vyšších teplot

$$\left.\begin{aligned} \overline{E} &= kT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} \\ Q(N,V,T) &= \frac{q^N}{N!} \\ q(V,T) &= \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT} \end{aligned}\right\}$$

$$\boxed{\overline{E} = N\sum_j \varepsilon_j \frac{e^{-\varepsilon_j/kT}}{q} = N\overline{\varepsilon}}$$

$\overline{\varepsilon}$ - průměrná energie částice

$$\boxed{\pi_j = \frac{e^{-\varepsilon_j/kT}}{q}}$$

Pravděpodobnost, že molekula je ve stavu s energií ε_j

Fluktuace v ε jsou stejného řádu jako ε – distribuce energií jednotlivých molekul je široká.
Extrémně úzká Gaussovská distribuce E (pro velká N) je many-body efekt!

Fermi-Diracova a Bose-Einsteinova statistika Odvození na základě GCE

ε_j ... možné kvantové stavy jednotlivých molekul
$E_j(N,V)$ ... dostupné energetické stavy souboru N molekul
$n_k(E_j)$ ... počet molekul ve stavu ε_k v systému charakterizovaném E_j
$\{n_k\}$ … charakterizuje kvantový stav souboru

$$E_j = \sum_k \varepsilon_k n_k$$

$$N = \sum_k n_k$$

$$\Xi(V,T,\mu) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N/kT} Q(N,V,T) = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Q(N,V,T)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N \sum_{(n_k)}{}^{*} e^{-\beta \sum_i \varepsilon_i n_i}$$

* značí, že sumace probíhá pouze přes „dovolené“ stavy

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{(n_k)}{}^{*} \lambda^{\sum_i n_i} e^{-\beta \sum_j \varepsilon_j n_j} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{(n_k)}{}^{*} \prod_k \left(\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}\right)^{n_k}$$

$$= \sum_{n_1=0}^{n_1\,\max} \sum_{n_2=0}^{n_2\,\max} \cdots \prod_k \left(\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}\right)^{n_k} = \sum_{n_1=0}^{n_1\,\max} \left(\lambda e^{-\beta\varepsilon_1}\right)^{n_1} \sum_{n_2=0}^{n_2\,\max} \left(\lambda e^{-\beta\varepsilon_2}\right)^{n_2} \cdots = \prod_k \sum_{n_k=0}^{n_k\,\max} \left(\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}\right)^{n_k}$$

Fermi-Dirac $n_i^{\max} = 1$

$$\Xi_{FD} = \prod_k (1 + \lambda e^{-\beta\varepsilon_k})$$

Bose-Einstein $n_i^{\max} = \infty$

$$\Xi_{BE} = \prod_k \sum_{n_k=0}^{\infty} \left(\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}\right)^{n_k} = \prod_k (1 - \lambda e^{-\beta\varepsilon_k})^{-1}$$

Fermi-Dirac $\Xi_{FD} = \prod_k (1+\lambda e^{-\beta\varepsilon_k})$

$$\overline{N} = \sum_k \overline{n_k} = kT\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}\right)_{V,T} = \lambda\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda}\right)_{V,T} = \sum_k \frac{\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}}{1+\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}}$$

$$\overline{n_k} = \frac{\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}}{1+\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}}$$

$$\overline{E} = \sum_k \overline{n_k}\varepsilon_k = \sum_k \frac{\lambda\varepsilon_k e^{-\beta\varepsilon_k}}{1+\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}}$$

$$pV = kT\sum_k \ln\left(1+e^{-\beta\varepsilon_k}\right) \longleftarrow pV = kT\ln\Xi\left(V,T,\mu\right)$$

Bose-Einstein $\Xi_{BE} = \prod_k (1-\lambda e^{-\beta\varepsilon_k})^{-1}$

Obdobné výrazy, namísto „plus“ bude „mínus“

Přestože zanedbáváme mezimolekulové interakce jednotlivé částice nejsou v rámci kvantové statistiky nezávislé – důsledek symetrie vlnové funkce.
Molekulová partiční funkce q není definována.

Kvantové statistiky Fermi-Diracova a Bose-Einsteinova přechází na klasickou Boltmannovu statistiku v limitě pro vysoké teploty nebo nízké hustoty plynu (počet dovolených kvantových stavů je výrazně větší než počet částic).

$$\overline{n_k} \to 0 \longleftarrow \lambda \to 0$$

Z hlediska termodynamiky to znamená že $\dfrac{N}{V} \to 0$ nebo $T \to \infty$

$$\lambda \to 0: \qquad \overline{n_k} = \lambda e^{-\beta\varepsilon_k} \longleftarrow \overline{n_k} = \frac{\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}}{1+\lambda e^{-\beta\varepsilon_k}}$$

Vysčítáním přes k a vydělením obou rovnic

$$\frac{\overline{n_k}}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_k}}{\sum_k e^{-\beta\varepsilon_k}} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_k}}{q}$$

Boltzmannova statistika

Obdobně dostaneme korespondenci mezi Bose-Einsteinovou a Fermi-Diracovou statistikou.

Kvantová statistika je nezbytná pouze v některých „extrémních“ případech
elektrony v kovu
kapalné helium

Ideální jednoatomový plyn

Mezimolekulové interakce mohou být zanedbány (p < 1 atmosféra, T > 300 K).
Ideální plyn – počet kvantových stavů výrazně větší než počet molekul:

$$Q(N,V,T) = \frac{q^N}{N!}$$

$$q(V,T) = q_{trans} q_{elect} q_{nucl}$$

Translační partiční funkce

$$q_{trans} = \sum_{n_x,n_y,n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_{n_x n_y n_z}}$$

$$\varepsilon_{n_x,n_y,n_z} = \frac{h^2}{8ma^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

$$= \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2 n_x^2}{8ma^2}\right) \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2 n_y^2}{8ma^2}\right) \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2 n_z^2}{8ma^2}\right)$$

$$= \left(\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta h^2 n^2}{8ma^2}\right)\right)^3$$

$$q_{trans}(V,T) = \left(\int_0^{\infty} e^{-\beta h^2 n^2/8ma^2} dn\right)^3 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$$

$$\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} = \frac{1}{\Lambda}$$

Λ … thermal de Broglie wavelength

$$q_{trans} = \frac{V}{\Lambda^3}$$

Elektronická partiční funkce

$$q_{elect} = \sum_i \omega_{ei} e^{-\beta \varepsilon_i}$$

Energii základního stavu = 0

$$q_{elect} = \omega_{e1} + \omega_{e2} e^{-\beta \Delta \varepsilon_{12}}$$

Energetické hladiny jsou ve většině případů příliš vzdálené.
Podstatné je zahrnout degeneraci základního stavu.

He – první excitovaný stav ~ 20 eV:
He (300 K) ... Populace excitovaného stave ~ 10^{-334}
He (3000 K) … ~ 10^{-33}

Atomy s nízko ležícími excitovanými stavy – např. halogeny – zahrnutí několika členů

Nukleární partiční funkce

Ještě větší energetická separace hladin – uvažujeme pouze degeneraci základního stavu.

Table 5–1. **Atomic energy states**

atom	electron configuration	term symbol	degeneracy $g = 2J + 1$	energy (cm^{-1})	energy (eV)
H	$1s$	$^2S_{1/2}$	2	0	0
	$2p$	$^2P_{1/2}$	2	82258.907	10.20
	$2s$	$^2S_{1/2}$	2	82258.942	
	$2p$	$^2P_{3/2}$	4	82259.272	
He	$1s^2$	$^1S_0$	1	0	
	$1s2s$	$^3S_1$	3	159850.318	19.82
		$^1S_0$	1	166271.70	
Li	$1s^22s$	$^2S_{1/2}$	2	0	
	$1s^22p$	$^2P_{1/2}$	2	14903.66	1.85
		$^2P_{3/2}$	4	14904.00	
	$1s^23s$	$^2S_{1/2}$	2	27206.12	
O	$1s^22s^22p^4$	$^3P_2$	5	0	
		$^3P_1$	3	158.5	0.02
		$^3P_0$	1	226.5	0.03
		$^1D_2$	5	15867.7	1.97
		$^1S_0$	1	33792.4	4.19
F	$1s^22s^22p^5$	$^2P_{3/2}$	4	0	
		$^2P_{1/2}$	2	404.0	0.05
	$1s^22s^22p^43s$	$^4P_{5/2}$	6	102406.50	12.70
		$^4P_{3/2}$	4	102681.24	
		$^4P_{1/2}$	2	102841.20	
		$^2P_{3/2}$	4	104731.86	
		$^2P_{1/2}$	2	105057.10	

Source: C. E. Moore, "Atomic Energy States," *Natl. Bur. Standards, Circ.*, **1**, p. 467, 1949.

Partiční funkce monoatomického ideálního plynu

$$Q(N,V,T) = \frac{\left(q_{trans} q_{elec} q_{nucl}\right)^N}{N!}$$

$$q_{trans}(V,T) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V = \frac{V}{\Lambda}$$

$$q_{elect} = \omega_{e1} + \omega_{e2} e^{-\beta \Delta\varepsilon_{12}} + \ldots$$

$$q_{nucl} = \omega_{n1}$$

Pouze multiplikativní konstanta v Q
Ovlivní pouze S a A – konstanta
V řadě případů nemusíme uvažovat

$$\overline{E} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{3}{2} NkT + \frac{N\omega_{e2}\Delta\varepsilon_{12} e^{-\beta\Delta\varepsilon_{12}}}{q_{elec}} + \ldots$$

$$\overline{p} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T} = \frac{NkT}{V}$$

$$S = \tfrac{3}{2}Nk + Nk\ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{Ve}{N}\right] + Nk\ln(\omega_{e1} + \omega_{e2}\,e^{-\beta\Delta\varepsilon_{12}}) + \frac{Nk\omega_{e2}\,\beta\Delta\varepsilon_{12}\,e^{-\beta\Delta\varepsilon_{12}}}{q_{\text{elec}}} \tag{5–19}$$

$$= Nk\ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{Ve^{5/2}}{N}\right] + S_{\text{elec}} \tag{5–20}$$

In Eq. (5–20), S_{elect} denotes the last two terms of Eq. (5–19). Equation (5–20) is called the Sackur-Tetrode equation. Table 5–3 compares the results of this equation with experimental values for several monatomic gases.

Table 5–3. **Comparison of experimental entropies at 1 atm and $T = 298°K$ to those calculated from the statistical thermodynamical equation for the entropy of an ideal monatomic gas***

	exp. (e.u.)	calc. (e.u.)
He	30.13	30.11
Ne	34.95	34.94
Ar	36.98	36.97
Kr	39.19	39.18
Xe	40.53	40.52
C	37.76	37.76
Na	36.72	36.70
Al	39.30	39.36
Ag	41.32	41.31
Hg	41.8	41.78

* The experimental values have been corrected for any nonideal gas behavior.