Termodynamická rovnováha

váha i-tého stavu

- z Boltzmanova zákona $S = k \ln W \Rightarrow \left(\frac{n_i}{N}\right)^* = \frac{g_i}{U^*} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ 1

kde $U^* = \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ ... partiční fce

$\Rightarrow$ excitační formule pro poměr stavů l a m

$$\left(\frac{n_m}{n_l}\right)^* = \frac{g_m}{g_l} e^{\frac{\varepsilon_l - \varepsilon_m}{kT}} = \frac{g_m}{g_l} e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

- detailní rovnováha = přechody z hladiny l do m v rovnováze s přechody z m do l

- partiční fce pro izolovaný atom diverguje a nelze spočítat
  - izolovaný atom neexistuje $\Rightarrow$ snížení ionizační energie $\rightarrow$ součet je konečný

$$\Delta \varepsilon_i = \frac{Z e^2}{D}, \text{ kde } D = \sqrt{\frac{\frac{kT}{4\pi e^2}}{n_e + \sum_j Z_j^2 n_j}} \text{ ... Debyeova délka}$$

    - stejné pro všechny částice
  - lepší je zahrnout pravděpodobnostní rozdělení $w_i \in (0,1)$

$$U^* = \sum_i w_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$$

- Maxwellovské rozdělení rychlostí – rovnovážné rozdělení (uvažuje se vždy)

$$d^3p\, d^3r = m^3 dv_x dv_y dv_z dV = 4\pi m^3 v^2 dv\, dV$$

$$g_{trans} = \frac{4\pi m^3 v^2 dv\, dV}{h^3} \xRightarrow{E_k = \frac{1}{2}mv^2} \frac{1}{N^*} d^6N^* = \frac{4\pi m^3}{h^3} \frac{1}{U^*_{trans}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv\, dV$$

$$U^*_{trans} = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} V \Rightarrow \frac{1}{N^*} d^6N^* = \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 dv$$

- translační + vnitřní E:

$\Rightarrow$ tepelná rychlost $v_{th} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

$$U^*(T) = \sum \sum g_i g_t e^{-\frac{\varepsilon_i + \varepsilon_t}{kT}} = \sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \sum g_t e^{-\frac{\varepsilon_t}{kT}} = U^*_{trans} U^*_{exc}$$

- Sahova ionizační formule

$$\frac{n^*_{0,1}(v)}{n^*_{0,0}} = \frac{g_{0,1}}{g_{0,0}} \frac{2}{n_{e^-}} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_{I,0}}{kT}} = \frac{g_{0,1}\cdot g_{e^-}(v)}{g_{0,0}} e^{-\frac{\varepsilon_{I,0}+\frac{1}{2}m_e v^2}{kT}}$$

$$\frac{n^*_{0,j+1}}{n^*_{0,j}} = \frac{g_{0,j+1}}{g_{0,j}} \frac{2}{n_{e^-}} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon_{I,j}}{kT}} \qquad C_I = \left(\frac{h^2}{2\pi m_e k}\right)^{3/2}$$

$$\Rightarrow \; n^*_{ij} = n_{0,j+1}\, n_e\, \Phi_{ij}(T) \text{, kde } \Phi_{ij}(T) = \frac{g_{ij}}{g_{0,j+1}} C_I T^{-3/2} e^{\frac{\varepsilon_{I,j}-\varepsilon_{i,j}}{kT}}$$

platí i pro N^* a u^*

- ionizační podíl $f_{jk}(n_e,T) = \frac{N_{jk}}{N_k}$ $\prod_{l=1}^{J-1} \frac{N_{lk}}{N_{l+1,k}} \overset{*}{=} \prod_{l=1}^{J-1} n_e \tilde{\Phi}_l(T) = \frac{N_{jk}}{N_{Jk}}$ (nejvyšší iont)

- rovnovážný $f^*_{jk}(n_e,T) = \frac{N^*_{jk}}{N_k} = \frac{\prod_{l=2}^{J-1} n_e \Phi_l(T)}{\sum_{m=0}^{J}\prod_{l=1}^{J-1}}$

- stavová rovnice

$$p_g = NkT = (N_{atomy} + N_{ionty} + n_{e^-})kT = (N_N + n_e)kT$$

- zavedeme relativní abundanci vzhledem k celk. počtu ~~atomů~~ N_N

$$N_k = \alpha_k (N - n_e) = \alpha_k N_N \text{, přičemž platí } \sum_k N_k = N_N$$

$$n_{e^-} = \underbrace{\sum_k}_{\text{atomy}} \underbrace{\sum_{j=1}^{J_k}}_{\text{ionty}} j N_{jk} = \sum_k N_k \sum_{j=1}^{J_k} j f_{jk}(n_e,T) = (N - n_e)\sum_k \alpha_k \sum_{j=1}^{J_k} j f_{jk}(n_e,T)$$

- řeší se numericky – metodou linearizace $\tilde{F}(n_e) = \sum_k \alpha_k \sum_{j=1}^{J_k} j f_{jk}(n_e,T)$

$$\Rightarrow N - n_e\left(1 + \frac{1}{\tilde{F}(n_e)}\right) = 0$$

- disociace molekul

$$\frac{N_A N_B}{N_{AB}} = \frac{u_A u_B}{u_{AB}} e^{-\frac{D_0}{kT}} = C_I \left(\frac{2\pi m_{red} kT}{h^2}\right)^{3/2} \left(\frac{u_A u_B}{u_{AB}}\right)_{interní} e^{-\frac{D_0}{kT}} \qquad m_{red} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$