

Wykład 13

Fizyka statystyczna: ścisłe wyniki

- Rozkłady: zapis przy pomocy macierzy gęstości
- Porównanie z mechaniką kwantową
- Fluktuacje statystyczne; związek z Centralnym Twierdzeniem granicznym
- Granica klasyczna: twierdzenie o ekwipartycji energii

Podsumowanie:

rozkład	funkcja rozdziału	podstawowa funkcja termodynamiczna
mikrokanoniczny	$\Omega(E, \delta E, V, N)$ lub $\Omega_0(E, V, N)$	$S(E, V, N) = k_B \ln[\Omega(E, \delta E)]$ $= k_B \ln[\Omega_0(E)]$
kanoniczny	$Z(T, V, N) = \sum_{(i)} e^{-\beta E(i)}$ $= \int_{E_0}^{\infty} \Omega(E, N, V) e^{-\beta E} dE$	$F(T, V, N) = -\beta^{-1} \ln Z$
wielki kanoniczny	$Z_G \equiv \Xi = \sum_{(i, N)} e^{-\frac{E(i, N) - \mu N}{k_B T}}$ $= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{k_B T}} Z(T, V, N)$	$-pV = F - G$ $= -\beta^{-1} \ln Z_G(T, V, \mu)$
izobaryczno – izotermiczny	$Z_i = \int dV e^{-\beta pV} \sum_{(i)} e^{-\beta E(i, V)}$ $= \int dV e^{-\beta pV} Z(T, V, N)$	$G(T, p, N) = -\beta^{-1} \ln Z$

Wyprowadzenia dla powyższych bazują na rozwinięciu entropii wokół stanu równowagi:

$$P(i) = \frac{\Omega_0(E_C - E(i))}{\Omega_{O+U}(E_C)} = e^{\frac{S_O(E_C - E(i)) - S_{O+U}(E_C)}{k_B}}$$

Rozwinięcie w $E_C - U$ nie ma wyrazów rzędu wyższego niż liniowy.

$$P(i) = \frac{\Omega_O(E_C - E(i))}{\Omega_{O+U}(E_C)} = e^{\frac{S_O(E_C - E(i)) - S_{O+U}(E_C)}{k_B}}$$

Człony wyższego rzędu niż liniowy znikają w granicy termodynamicznej po stopniach swobody termostatu ($M \rightarrow \infty$)

$$S_O(E_C - E(i)) - S_{O+U}(E_C) = S_O(E_C - U + U - E(i)) - (S_O(E_C - U) + S_U(U))$$

$$= (S_O(E_C - U + U - E(i)) - S_O(E_C - U)) - S_U(U)$$

$$= \cancel{S_O(E_C - U)} + \left. \frac{\partial S_O}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=E_C-U} (U - E(i)) + \frac{1}{2!} \left. \frac{\partial^2 S_O}{\partial \epsilon^2} \right|_{\epsilon=E_C-U} (U - E(i))^2 + \dots - \cancel{S_O(E_C - U)} - S_U(U)$$

$\downarrow$
M

$\searrow$
 $\frac{1}{T_O}$

$$\left. \frac{\partial^2 S_O}{\partial \epsilon^2} \right|_{\epsilon=E_C-U} = \frac{\partial T_0^{-1}}{\partial \epsilon} = -T_0^{-2} \frac{\partial T_0}{\partial \epsilon} = -T_0^{-2} \frac{1}{\frac{\partial \epsilon}{\partial T_0}} = -\frac{1}{T_0^2 C_O} \sim \frac{1}{M}$$

Rozkłady:

**zapis za pomocą Macierzy
Gęstości**

(wprowadzenie)

Fizyka statystyczna została wprowadzona w reprezentacji energetycznej

$$\mathbf{Z} = \sum_i e^{-\beta E_i}; \quad \mathbf{P}(i) = \mathbf{Z}^{-1} e^{-\beta E_i}; \quad \hat{H}|i\rangle = E_i |i\rangle$$
$$\mathbf{F} = -k_B \mathbf{T} \ln(\mathbf{Z}); \quad \mathbf{E} \equiv \mathbf{U} \equiv \langle \hat{H} \rangle = \sum_i \mathbf{P}(i) E_i$$

Jak liczyć średnią dowolnej obserwabli $\hat{O}$: $\langle \hat{O} \rangle$?

$$\mathbf{E} = \sum_i \mathbf{P}(i) E_i = \sum_i \mathbf{P}(i) \langle i | \hat{H} | i \rangle = \text{Tr} \{ \hat{\rho} \hat{H} \},$$

gdzie $\hat{\rho} = \mathbf{Z}^{-1} e^{-\beta \hat{H}}$

$\hat{\rho}$ – operator (macierz) gęstości (w r. kanonicznym)

$$\mathbf{Z} = \text{Tr} \{ e^{-\beta \hat{H}} \} \quad (\text{zapis niezależny od reprezentacji})$$

Istotnie, bowiem w bazie własnej $\{|i\rangle: 1 = \sum_i |i\rangle \langle i|\}$

hamiltonianu:

$$\begin{aligned}\text{Tr}\{\hat{\rho}\hat{H}\} &= \sum_i \langle i|\hat{\rho}\hat{H}|i\rangle = \sum_{i,j} \langle i|\hat{\rho}|j\rangle \langle j|\hat{H}|i\rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle i|\hat{\rho}|j\rangle E_i \delta_{j,i} = \sum_i \langle i|\hat{\rho}|i\rangle E_i\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{\rho}|i\rangle &= \frac{1}{Z} e^{-\beta\hat{H}}|i\rangle \stackrel{\text{df}}{=} \frac{1}{Z} \sum_{\alpha=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^\alpha (\hat{H})^\alpha}{\alpha!} |i\rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\alpha=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^\alpha E_i^\alpha}{\alpha!} |i\rangle \\ &= \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} |i\rangle = P(i) |i\rangle\end{aligned}$$

$$\hat{\rho} = Z^{-1} e^{-\beta \hat{H}} = \sum_i P(i) |i\rangle \langle i|$$

Zatem, jeśli dla operatora energii mamy

$$U \equiv E \equiv \langle \hat{H} \rangle = \text{Tr} \{ \hat{\rho} \hat{H} \}$$

to dla dowolnego operatora $\hat{O}$: (przez analogię)

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{Tr} \{ \hat{\rho} \hat{O} \} = \sum_i \langle i | \hat{\rho} \hat{O} | i \rangle = \sum_i P(i) \langle i | \hat{O} | i \rangle$$

Porównanie z mechaniką kwantową

Fizyka statystyczna:

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{Tr} \{ \hat{\rho} \hat{O} \} = \sum_i P(i) \langle i | \hat{O} | i \rangle$$

Mechanika kwantowa:

$$| \psi \rangle = \sum_i c_i | i \rangle$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &\equiv \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \sum_{i,j} c_i^* c_j \langle i | \hat{O} | j \rangle \\ &= \sum_i |c_i|^2 \langle i | \hat{O} | i \rangle + \sum_{i \neq j} c_i^* c_j \langle i | \hat{O} | j \rangle \end{aligned}$$


P(i)

Wzory, które nie mają odpowiedników na poziomie fenomenologicznym

Fluktuacje statystyczne:

$$\overline{(\hat{H} - \bar{\hat{H}})^2} = k_B T^2 C_V \quad \frac{\sqrt{\overline{(\hat{H} - \bar{\hat{H}})^2}}}{\bar{\hat{H}}} \sim \frac{\sqrt{C_V}}{N} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

(poza punktem przejść fazowych)

$$\overline{(\hat{H} - \bar{\hat{H}})^3} = k_B^2 \left[T^4 \left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V + 2 T^3 C_V \right]$$

Dowieść (ćwiczenia)

Fluktuacje statystyczne :

1	2			
				M

Dzielimy (makroskopowy)
układ na 'statystycznie nieza-
leżne' (makroskopowe)
podukłady

$$N = N_0 M \quad (N_0 - \text{ustalone}) \quad \Rightarrow \quad N \sim M$$

$$\rho(x_1, x_2, \dots, x_M) \approx \prod_{i=1}^M \rho(x_i)$$

Niech $\mathbf{f} = \sum_{i=1}^M \mathbf{f}_i$; $\bar{\mathbf{f}} = \sum_{i=1}^M \bar{\mathbf{f}}_i$, wtedy

$$\begin{aligned} \overline{(\delta \mathbf{f})} &\stackrel{\text{df}}{=} \sqrt{(\mathbf{f} - \bar{\mathbf{f}})^2} = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^M \mathbf{f}_i - \sum_{i=1}^M \bar{\mathbf{f}}_i \right)^2} \\ &= \sqrt{\sum_{i,j} (\mathbf{f}_i - \bar{\mathbf{f}}_i)(\mathbf{f}_j - \bar{\mathbf{f}}_j)} \stackrel{\text{n.s.}}{=} \sqrt{M(\mathbf{f}_1 - \bar{\mathbf{f}}_1)^2} \sim \sqrt{N} \end{aligned}$$

gdzie wzory w ostatniej linii są konsekwencją
niezależności statystycznej (n.s.)

$$\frac{\overline{(\delta f)}}{f} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Wniosek:

Średnia fluktuacja względem wielkości addytywnej (ekstensywnej), przy wzroście rozmiarów układu, maleje jak $\frac{1}{\sqrt{N}}$

Wzór jest konsystentny z Centralnym twierdzeniem granicznym

$$\rho(f) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta}} \exp \left\{ -\frac{1}{2\Delta} (f - \bar{f})^2 \right\}$$

$$\Delta = \overline{(f - \bar{f})^2} = M \overline{(f_1 - \bar{f}_1)^2}$$

Niech $f = E$

$$P(E) = \frac{\Omega(E, N, V) e^{-\beta E}}{Z}; \quad Z = \int_{E_0}^{\infty} \Omega(E, N, V) e^{-\beta E} dE$$

$$\rho(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta}} \exp\left\{-\frac{1}{2\Delta}(E - \bar{E})^2\right\} \quad \Delta = \overline{(E - \bar{E})^2} = k_B T^2 C_V$$

Stąd mamy (asymptotycznie)

$$\Omega(E, N, V) e^{-\beta E} \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta}} \exp\left\{-\frac{1}{2\Delta}(E - \bar{E})^2\right\}$$

Granica klasyczna: twierdzenie o ekwipartycji energii

Niech $A = A(p, q) \equiv A(\Gamma)$ i niech $Q_k = q_k$ lub p_k ; wtedy

$$\left\langle A \frac{\partial H}{\partial Q_k} \right\rangle = k_B T \left\langle \frac{\partial A}{\partial Q_k} \right\rangle$$

Dowód (trywialny)

$$\frac{\partial}{\partial Q_k} (A e^{-\beta H}) = \left(\frac{\partial A}{\partial Q_k} \right) e^{-\beta H} - \beta A \frac{\partial H}{\partial Q_k} e^{-\beta H}$$

Całkując stronami po $d\Gamma$: $\int d\Gamma$ i mnożąc przez Z^{-1}
otrzymujemy żądany wynik.

$$\left\langle A \frac{\partial H}{\partial Q_k} \right\rangle = k_B T \left\langle \frac{\partial A}{\partial Q_k} \right\rangle$$

Specjalne przypadki:

$$A = p_k, \quad Q_k = p_k$$

$$\left\langle p_k \frac{\partial H}{\partial p_k} \right\rangle = k_B T \left\langle \frac{\partial p_k}{\partial p_k} \right\rangle = k_B T$$

Niech

$$H = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 \frac{p_{i,\alpha}^2}{2m_i} + V(q_1, q_2, \dots, q_N)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial H}{\partial p_{k,\alpha}} = \frac{p_{k,\alpha}}{m_k} \Rightarrow \left\langle p_{k,\alpha} \frac{p_{k,\alpha}}{m_k} \right\rangle = k_B T$$

$$\left\langle \frac{p_{k,\alpha}^2}{2m_k} \right\rangle = \frac{k_B T}{2} / \sum_k \sum_{\alpha}$$



$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$A = q_k, \quad Q_k = q_k$$

$$\left\langle q_k \frac{\partial H}{\partial q_k} \right\rangle = k_B T \left\langle \frac{\partial q_k}{\partial q_k} \right\rangle = k_B T$$

Jeśli

$$V = \sum_i \omega_i q_i^2 \quad (\text{oscylatory})$$

wtedy $\langle 2 \omega_k q_k^2 \rangle = k_B T$, lub

$$\langle \omega_k q_k^2 \rangle = \frac{k_B T}{2}$$

UZUPEŁNIENIA (przypomnienie materiału z wykładu o
własnościach rozkładów prawdopodobieństwa):

Centralne Twierdzenie Graniczne

niech X_i – statystycznie niezależne zmienne losowe
o rozkładzie $\rho(x)$, który ma skończone momenty

wtedy zmienna losowa

$$Y_N = \frac{1}{N} (X_1 + \dots + X_N) - \langle x \rangle \quad \text{ma rozkład}$$

$$\rho_{Y_N}(y) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{1}{2\pi(\sigma_x^2/N)}} \exp\left(-\frac{y^2}{2(\sigma_x^2/N)}\right), \quad \text{gdzie } \sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

$$Y_N = \frac{1}{N} (X_1 + \dots + X_N) - \langle x \rangle \quad \text{ma rozkład}$$

$$\rho_{Y_N}(y) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{1}{2\pi(\sigma_x^2/N)}} \exp\left(-\frac{y^2}{2(\sigma_x^2/N)}\right), \quad \text{gdzie } \sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

- Rozkład Gaussa w granicy dużych N
- Dyspersja rozkładu zachowuje się jak

$$\sqrt{(\sigma_x^2/N)} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Zamiast dowodu ilustracja jak duże musi być N w praktyce:



$$\langle x \rangle = \int_0^1 x dx = \frac{1}{2}; \quad \langle x^2 \rangle = \frac{1}{3}$$

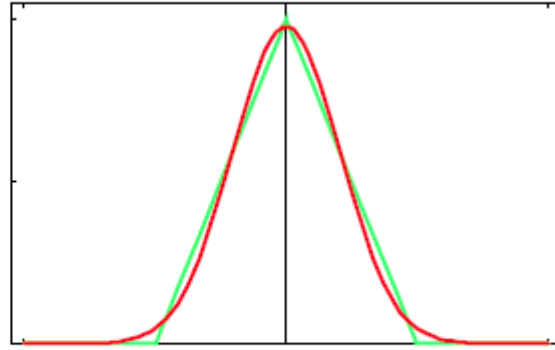
$$\sigma_X^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{1}{12}$$

Dla ustalonego N będę konstruować rozkład zmiennej

$$Y_N = \frac{1}{N} (X_1 + \dots + X_N) - \langle x \rangle$$

i porównywać z rozkładem

$$\sqrt{\frac{1}{2\pi(\sigma_x^2/N)}} \exp\left(-\frac{y^2}{2(\sigma_x^2/N)}\right)$$



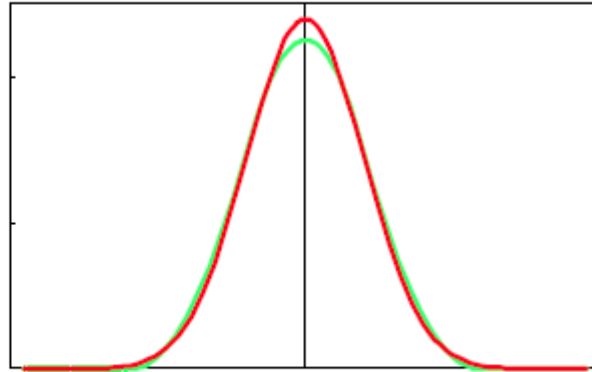
$N=2$

$$-2((1+2x)\Theta[-1-2x] + (-1+2x)\Theta[1-2x] - 4x\Theta[-x])$$

ściśły (z)

$$2 e^{-12 x^2} \sqrt{\frac{3}{\pi}}$$

przybliżony (cz)



$N=3$

$$\frac{9}{8} (-3(1+2x)^2 \Theta[-3-6x] + (1+6x)^2 \Theta[-1-6x] - (1-6x)^2 \Theta[1-6x] + 3(1-2x)^2 \Theta[3-6x]) \quad \text{ściły (z)}$$

$$3 e^{-18x^2} \sqrt{\frac{2}{\pi}}$$

przybliżony (cz)

