KANONICKÝ SOUBOR

- <u>mikrokanonický soubor:</u>
  - → izolovaný systém, $E = \text{konst}$
  - → $S = k_B \log \Omega(E, V, N)$
  - → $\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!} \int d\Gamma_N \, \delta(E - H(p, q))$
  - → $w(p, q) = \frac{1}{\Omega(E, V, N)} \delta(E - H(p, q))$

- uvažujme <u>systém složený z podsystému a (téměř) nekonečného rezervoáru:</u>
  - → $E_T = E + E_R$
  - → $S_R = k_B \log \Omega_R(E_R) \gg S = k_B \log \Omega(E, V, N)$
  - → viz "Entropie plynu obecně" (L17.pdf)

$$w(E, V, N, E_T) = \frac{\Omega(E, V, N)\, \Omega_R(E_T - E)}{\Omega_T(E_T)}$$

→ celý systém je izolovaný, tedy $E_T = \text{konst}$

→ změny objemu a počtu částic podsystému prozatím také neuvažujeme ...

⇒ $w(E, V, N, E_T)$ je pravděpodobnost nalezení podsystému ve stavu s energií E

→ entropii složeného systému jsme následně definovali

$$S(E, V, N, E_R) = k_B \log w + k_B \log \Omega_T = k_B \log \Omega + k_B \log \Omega_R$$

• $\log w = \log \Omega(E) + \log \Omega_R(E_T - E) - \log \Omega_T(E_T)$

$E_T \gg E \; ; \; E_R \gg E$

$$\Rightarrow \log \Omega_R(E_T - E) \simeq \log \Omega_R(E_T) - E \left.\frac{\partial \log \Omega_R(E_R)}{\partial E_R}\right|_{E_R = E_T} + \mathcal{O}\left[\left(\frac{E}{E_T}\right)^2\right]$$

$$\frac{\partial^2 \log \Omega}{\partial E^2} = \frac{\partial^2}{\partial E^2}\left(c k_B N \log E\right) = -\frac{c k_B N}{E^2}$$

$$\Rightarrow \log w(E, E_T) \cong \log \Omega(E) + \log \Omega_R(E_T) - \beta_R E - \log \Omega_T(E_T)$$

<u>Def:</u> $\beta = \frac{1}{k_B T}$; v mikrokan.: $\frac{1}{k_B T} = \frac{1}{k_B}\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial \log \Omega}{\partial E}$

• $\Omega_R(E_T)$ & $\Omega_T(E_T)$ závisí pouze na konst. celkové energii ⇒ z hlediska podsystému nezajímavé

$$\Rightarrow \log w(E) \equiv \log \Omega(E) - \beta_R E - \log Z_c \qquad \left(Z_c = \frac{\Omega_T(E_T)}{\Omega_R(E_T)}\right)$$

⇒ hustota pravděpodobnosti nalezení podsystému ve stavu s energií E je

$$\boxed{w(E) = \frac{1}{Z_c}\Omega(E)\, e^{-\beta E}}$$

• β je teplota rezervoáru a tedy (v rovnováze) také podsystému

• Z zde hraje roli normalizační konstanty a tedy lze vyjádřit jako $\left(\int w(E)\, dE = 1\right)$

$$\boxed{Z_c(\beta, V, N) = \int_0^{E_T \to \infty} dE\, \Omega(E, V, N)\, e^{-\beta E}}$$

NB: • $Z(\beta, V, N)$ je Laplaceova transformace $\Omega(E, V, N)$

• Zustandsumme – partiční suma/funkce
  – uvidíme, že obsahuje veškerou relevantní fyzikální informaci ⇒ centrální objekt SF

• horní mez lze prodloužit do nekonečna, neboť
  $E \ll E_T$ ⇒ přidáme 0

• je zřejmé, že $\Omega(E, V, N) \to Z_C(\beta, V, N)$ úzce souvisí s Legendreovou transformací $U \leftrightarrow T$ resp. $S \leftrightarrow \frac{1}{T}$ v termodynamice – zde pracujeme se stejným podsystémem, jaký v TD popisujeme fund. rovnicí
  $F(T, V, N)$ resp $S\left[\frac{1}{T}\right]\left(\frac{1}{T}, V, N\right)$

• $w(E)$ definuje kanonický statistický soubor
  → opět uvažujeme veliké množství kopií sledovaného makroskopického systému, ovšem hustota prstí není uniformní – závisí na energii tak, že systém má definovanou teplotu $k_B T = \frac{1}{\beta}$
  → energii může vyměňovat s rezervoárem ⇒ tato je určena pouze střední hodnotou

$$\langle E \rangle = \int d\Gamma_N \, w_C(p, q) \, H(p, q)$$

↑ kanonická hustota pravděpodobnosti na fáz. prostoru

  → $w_C(p, q; \beta, X_1, \dots, X_n)$ závisí parametricky na teplotě & extenzivních parametrech určujících rovnovážný stav (pod)systému
  → jako ve $F(T, V, N)$, role rezervoáru se redukuje na fixaci teploty

kanonická hustota psti ve fáz. prostoru:

- hustota psti pro celý složený systém:

$$w_\mu(p,q;p_R,q_R) = \frac{1}{\Omega_T(E_T)}\,\delta\left(E_T - H(p,q) - H_R(p_R,q_R)\right)$$

- integrál přes mikrostavy rezervoáru:

$$w_c(p,q) = \int d\tau_{N_R}\, dp_R\, dq_R\; w_\mu(p,q;p_R,q_R) = \frac{\Omega_R(E_T - H(p,q))}{\Omega_T(E_T)}$$

- v relevantní oblasti fáz. prostoru je $H(p,q) \ll E_T$ ->

$$\log w_c(p,q) \doteq \log \Omega_R(E_T) - H(p,q)\left.\frac{\partial \log \Omega_R(E_R)}{\partial E_R}\right|_{E_T} - \log \Omega_T(E_T)$$

$$\log w_c(p,q) = -\beta_R\, H(p,q) - \log\frac{\Omega_T(E_T)}{\Omega_R(E_T)} \equiv -\beta H(p,q) - \log Z$$

$$\Rightarrow \boxed{w_c(p,q) = \frac{1}{Z_c(\beta,V,N)}\, e^{-\beta H(p,q)}\;;\quad Z_c(\beta,V,N) = \frac{1}{N!}\int d\tau_N\, e^{-\beta H(p,q)}}$$

Kanonický soubor & termodynamika

- fundamentální rovnice

Pozn: $\frac{1}{N!} d\tau_N \to d\tau_N$ (kombinatorický faktor zahrnuji do $d\tau_N$ pro zkrácení zápisu)

$$Z_c = \int dE\, \Omega(E,V,N)\, e^{-\beta E}$$

$$w(E,V,N) = \frac{1}{Z_c}\, \Omega(E,V,N)\, e^{-\beta E}$$

mikrokan. soubor

$\downarrow$

$$\boxed{S(E,V,N) = k_B \log (E,V,N)}$$

$$\Rightarrow \log Z_c = \log \Omega(E,V,N) - \beta E - \log w(E,V,N)$$

$$\Rightarrow k_B \log Z_c = S(E,V,N) - \frac{E}{T} - k_B \log w(E,V,N)$$

- $S(E,V,N) - \frac{E}{T} = S\left[\frac{1}{T}\right](1/T, V, N) = -\frac{F(T,V,N)}{T}$

$$\boxed{k_B T \log Z_c(T,V,N) = -F(T,V,N) \cancel{- k_B T \log w(E,V,N)}}$$

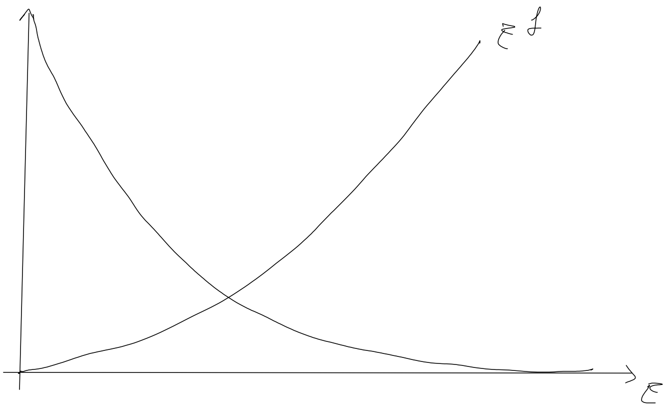
- $w(E,V,N)$ je normalizovaná hustota pravděpodobnosti

  $\Rightarrow |k_B T \log w| \ll |F| \Rightarrow$ mohu zcela zanedbat

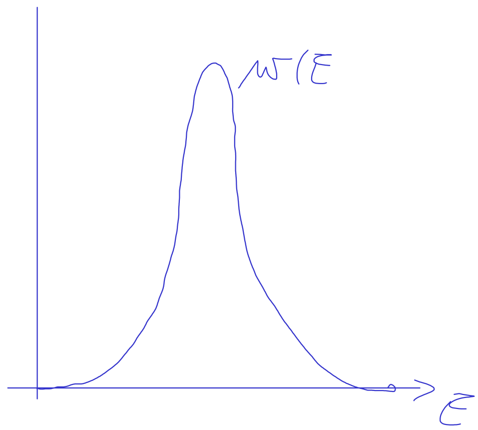
- $w = \frac{1}{Z_c}\Omega(E,V,N)\, e^{-\beta E}$ & $\Omega \propto E^f$

- pro id. plyn $f \simeq \frac{3N}{2}$, obecně až na výjimky je f řádu N

$\Rightarrow w(E)$ je velmi úzké rozdělení: $E \nearrow \Rightarrow \Omega \nearrow,\ e^{-\beta E} \searrow$ (obojí velmi rychle)



$\Rightarrow$



- rovnovážný stav: max(w)
- maximum: $\frac{\partial}{\partial E}\log w = \frac{\partial}{\partial E}\left(\overbrace{\log \Omega(E)}^{f \log E} - \beta E - \overbrace{\log Z_c}^{\text{nez. na } E}\right) = 0$

  $\Rightarrow \frac{f}{E} = \beta \Rightarrow E_{eq} = \frac{f}{\beta} = k_B T f$

- w je v dobrém přiblížení normální rozdělení

  $\Rightarrow -\frac{1}{\sigma^2} = \left.\frac{\partial^2 \log w}{\partial E^2}\right|_{E=E_{eq}} = -\frac{f}{E_{eq}^2} \Rightarrow \sigma = \frac{E_{eq}}{\sqrt{f}} \sim \sqrt{N}$

$\Rightarrow \frac{\sigma}{E_{eq}} \propto N^{-1/2} \to 0$ v ter. limitě, fluktuace v běžném experimentu neměřitelné

$$\Rightarrow w \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(E-E_{eq})^2}{2\sigma^2}} \Big|_{E=E_{eq}} \sim \frac{\sqrt{g}}{E_{eq}} \sim N^{-1/2}$$

$$\Rightarrow \max |\log w| \propto \frac{1}{2} \log N \ll F \propto N$$

$$\left(N \sim N_A \Rightarrow \frac{\log N}{N} \sim 10^{-22} \right)$$

- $F(T,V,N) = k_B T \log Z_c$ je fundamentální rovnice, lze tedy plně aplikovat formalismus TD pro systém v rovnováze s lázní

Př: • $F = U - TS$ & $S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \frac{\partial}{\partial T}(T \log Z_c)$

$$\Rightarrow U = \langle E \rangle = F + T \frac{\partial F}{\partial T}$$

pokud $H = H_0 + H_I$, potom je interpretace $U = \langle E \rangle = \langle H \rangle$ sporná, ale to není příliš relevantní

- střední hodnotu pozorovatelné $A = A(p,q)$ lze nicméně určit čistě SF metodami pomocí hustoty psti

$$w_c(p,q) = \frac{1}{Z_c} e^{-\beta H(p,q)}$$

$$\Rightarrow \langle A \rangle = \int d\tau_N \, A(p,q)\, w_c(p,q)$$

- spec. $A = H \Rightarrow \langle E \rangle = \langle H \rangle = -\frac{\partial \log Z_c}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z_c}\frac{\partial}{\partial \beta} Z_c$

$$= \frac{1}{Z_c} \int d\tau_N \, H(p,q)\, e^{-\beta H(p,q)} = \int d\tau_N \, w_c(p,q)\, H(p,q) \quad \checkmark$$

NB: • dostáváme identitu $(\langle E\rangle \equiv U)$ $\boxed{U = \frac{\partial}{\partial\beta}(\beta F)}$

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z_c = \frac{\partial}{\partial\beta}(\beta F) = F + \beta\frac{\partial F}{\partial\beta} = F + \beta\frac{\partial F}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial\beta}$$

$$= \Big/ T = \frac{1}{k_B\beta} \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial\beta} = -\frac{1}{k_B\beta^2} = -k_B T^2 \Rightarrow \boxed{\frac{\partial}{\partial\beta} = -k_B T^2\frac{\partial}{\partial T}} \Big/$$

$$= F - \frac{1}{k_B T}k_B T^2\frac{\partial F}{\partial T} = F - T\frac{\partial F}{\partial T} = F + TS$$

$\Rightarrow$ oba postupy jsou ekvivalentní, kanonický soubor konzistentní s reprezentací $F(T,V,N)$ resp. $S[\frac{1}{T}]$

• dobré k zapamatování: $\frac{\partial}{\partial\beta} = -k_B T^2\frac{\partial}{\partial T}$ & $\frac{\partial}{\partial T} = -k_B\beta^2\frac{\partial}{\partial\beta}$

• používat β nebo T, ale nemíchat; formalismus TD formulován s T, v SF přirozenější β !

• fluktuace energie v kanon. souboru:

$$\langle(\Delta E)^2\rangle = \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 \equiv \left(\frac{1}{Z_c}\int d\tau_N\, H^2 e^{-\beta H}\right) - \left(\frac{1}{Z_c}\int d\tau_N\, e^{-\beta H}\right)^2$$

$$\cdot\ \frac{\partial}{\partial\beta}\log Z_c = -\frac{1}{Z_c}\int d\tau_N\, H e^{-\beta H} \qquad \Big/ \frac{\partial}{\partial\beta}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\log Z_c = \frac{1}{Z_c^2}\underbrace{\left(\frac{\partial Z_c}{\partial\beta}\right)}_{= -\int d\tau_N\, H e^{-\beta H}}\int d\tau_N\, H e^{-\beta H} + \frac{1}{Z_c}\int d\tau_N\, H^2 e^{-\beta H}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 \log Z_c}{\partial\beta^2} = \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 = \langle(\Delta E)^2\rangle$$

$\Rightarrow$ derivováním Z_c dostáváme střední hodnotu i fluktuace

• ale: $\langle E\rangle = -\dfrac{\partial \log Z_c}{\partial\beta} \Rightarrow C_V = \dfrac{\partial}{\partial T}\langle E\rangle = -k_B\beta^2 \dfrac{\partial\langle E\rangle}{\partial\beta}$

$$\Rightarrow C_V = k_B\beta^2 \frac{\partial^2 \log Z_c}{\partial\beta^2} \Rightarrow \boxed{\langle(\Delta E)^2\rangle = k_B T^2 C_V} \;!$$

$\Rightarrow$ fluktuace energie souvisí s tepelnou kapacitou za konst. objemu

- kanon. soubor $\Leftrightarrow$ V = konst ✓
- T = konst ; čím větší C_V, tím více energie je třeba dodat, aby se zvýšila teplota
  $\Leftrightarrow$ energie může více fluktuovat, aniž by se významně měnila teplota

Pozn: $\log Z_c$ je kumulant-generující funkcionál pro $w(E)$:
$\langle H^n\rangle_c = (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial\beta^n}\log Z_c$

NB: • lze zavést konzistentní formalismus, kdy $\Omega(E,V,N)$ nazvu mikrokanonickou partiční sumou $Z_\mu(E,V,N)$ (v QM se skutečně jedná o součet přes stavy s danou energií E)

$\Rightarrow$ fund. rovnice $S(E,V,N) = k_B \log Z_\mu(E,V,N)$

• $Z_c(\beta,V,N) = \int dE\, Z_\mu(E,V,N)\, e^{-\beta E}$ ... Laplaceova fce

$\Rightarrow$ fund. rovnice $S[\beta](\beta,V,N) = k_B \log Z_c(\beta,V,N)$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \shortparallel$$

$$S(E,V,N) - \beta E \quad \text{... Legendreova fce}$$

• "$-\beta E$" z Leg. fce FR se objevuje v exp. Laplaceovy fce partiční sumy

Kanonický soubor v kvantové stat. mechanice

- operátor hustoty: $\hat{\rho}_C = \frac{1}{Z_C} e^{-\beta \hat{H}}$

$$Z_C = Tr\left(e^{-\beta \hat{H}}\right) = \underbrace{\sum_k e^{-\beta E_k}}_{\text{suma přes stavy}} = \underbrace{\sum_{E_n} \Omega(E_n) e^{-\beta E_n}}_{\text{suma přes hladiny}}$$

suma přes hladiny, $\Omega(E_n)$ je degenerace E_k (~ hustota stavů, je-li spektrum spojité)

- ostatní vztahy stejné:

$$F = -k_B T \log Z_C$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_C$$

Faktorizace partiční funkce:

$H = \sum_{i=1}^{k} H_i$ (např. neinteragující částice)

$$\Rightarrow Z_C = \int d\tau_{N_1} \dots d\tau_{N_k} e^{-\beta \sum H_i} = \prod_{i=1}^{k} \int d\tau_{N_i} e^{-\beta H_i} = \prod_i (Z_C)_i$$

$\Rightarrow$ partiční funkce se faktorizuje na příspěvky nezávislých stupňů volnosti

i) velmi užitečné pro praktické výpočty

ii) $F(T, V, N_1, \dots, N_k) = \sum_i F_i(T, V, N_i)$

<u>aditivita volné energie</u> id. plynu

- platí i pro Ω v mikrokanonickém souboru

$\Rightarrow$ aditivita entropie

Gibbsova entropie

- $F = -\frac{1}{\beta} \log Z_c \qquad Z_c = \int d\tau_N \, e^{-\beta H} \qquad S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \frac{\partial}{\partial T}\left(T \log Z_c\right)$

- $$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B \beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta} = -k_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{1}{\beta} \log Z_c\right)$$

$$= k_B \log Z_c - k_B \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_c$$

$$= k_B \log Z_c - \frac{k_B \beta}{Z_c} \frac{\partial}{\partial \beta} \int d\tau_N \, e^{-\beta H}$$

$$\Rightarrow S = k_B \log Z_c + \frac{k_B \beta}{Z_c} \int d\tau_N \, H e^{-\beta H} \qquad (+)$$

- $w(p,q) = \frac{1}{Z_c} e^{-\beta H} \quad \& \quad \int d\tau_N \, w(p,q) = 1$

$$\Rightarrow S = k_B \log Z_c + k_B \int d\tau_N \, w(p,q) \beta H$$

$$= k_B \int d\tau_N \, w(p,q) \left[\log Z_c + \beta H\right]$$

- $\log Z_c = -\log w(p,q) - \beta H$

$$\Rightarrow \boxed{S = -k_B \int d\tau_N \, w(p,q) \log w(p,q)}$$ Gibbsova entropie

Pozn.: • funguje i pro mikrokanon. soubor: na příslušném fázovém podprostoru je hustota pstí konstantní

$$w(p,q) = \frac{1}{\Omega(E)} \delta(E - H(p,q))$$

$$\Rightarrow S = -k_B \log \frac{1}{\Omega(E)} \int d\tau_N \, w(p,q) = k_B \log \Omega(E)$$

- v QM: $\hat{\rho} = \frac{1}{Z_c} e^{-\beta \hat{H}} \Rightarrow p(E_n) = \frac{1}{Z_c} e^{-\beta E_n}$

$$\Rightarrow \boxed{S = -k_B \sum_n p(E_n) \log p(E_n)}$$

viz také Shannon / von Neumann & entropie informace

Ekvivalence kanonického a mikrokanonického souboru

- pro $N \to \infty$, $\frac{\langle \Delta E \rangle}{\langle E \rangle} \sim N^{-1/2} \to 0$

- přestože mají soubory různá pravděpodobnostní rozdělení, v TD limitě dávají oba soubory stejné hodnoty $\forall$ fyz. pozorovatelných, pokud je energie E_* v mikrokanon. souboru taková, aby teplota
$$\underbrace{\frac{1}{T} = \frac{\partial S_{mic}}{\partial E}\Big|_{E=E_*}}_{\text{mikrokanon. soubor}} = \underbrace{\frac{1}{T_c} = k_B \beta_c}_{\text{kanon. soubor}}$$

- je dáno již diskutovanou zanedbatelnou šířkou $w_c(p,q)$: sice formálně integrujeme přes celý prostor, $w_c(p,q)$ je ale efektivně nulová pro $H(p,q) \neq E_{mic}$
$\Rightarrow$ ve finále počítáme opravdu totéž:

$\rightarrow Z = \int dE\, \Omega(E) e^{-\beta E}$ $\Rightarrow$ def. E_* skrze maximum $w(E)$

$$\frac{\partial}{\partial E}\left(\Omega(E) e^{-\beta E}\right)\Big|_{E=E_*} = 0 \overset{\text{metoda}}{\underset{\text{sedlového bodu}}{\Longrightarrow}} Z \simeq \Omega(E_*) e^{-\beta E_*}$$

$$\rightarrow \langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z \simeq -\frac{\partial}{\partial \beta}\left(\log \Omega(E_*) - \beta E_*\right)$$

$$= -\frac{\partial \log \Omega(E_*)}{\partial E_*}\frac{\partial E_*}{\partial \beta} + \beta \frac{\partial E_*}{\partial \beta} + E_* = \Big/ \frac{\partial \log \Omega(E_*)}{\partial E_*} \overset{\text{mikro}}{=} \frac{1}{k_B T} \Big/ = E_*$$

$$\boxed{\Rightarrow \langle E \rangle_c = E_*}$$

- opět vidíme soulad střední hodnoty a modu pravděp. rozdělení

$$\rightarrow S = k_B \frac{\partial}{\partial T}\left(T \log Z\right) \simeq k_B \log \Omega(E_*) - k_B \beta E_* + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \log \Omega(E_*)$$

$$- k_B T \frac{\partial}{\partial T}\left(\beta E_*\right) = k_B \log \Omega(E_*) - \cancel{k_B \beta E_*} - k_B \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \log \Omega(E_*)$$

$$+ \cancel{k_B \beta E_*} + k_B \beta^2 \frac{\partial E_*}{\partial \beta} = k_B \log \Omega(E_*) - k_B \beta \underbrace{\cancel{\frac{\partial \log \Omega(E_*)}{\partial E_*}}}_{= \frac{1}{k_B T} = \beta} \frac{\partial E_*}{\partial \beta}$$

$$+ \cancel{k_B \beta^2 \left(\frac{\partial E_*}{\partial \beta}\right)}$$

$$\rightarrow \boxed{S_c = k_B \log \Omega(E_*)}$$