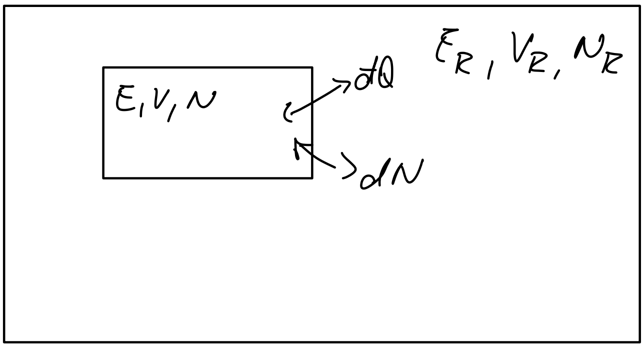
VELKÝ KANONICKÝ SOUBOR

- chceme popisovat (pod)systém, který může s rezervoárem kromě energie (tepla) vyměňovat i částice
- opět uvažujeme složený systém



$E_T = E + E_R \quad , \quad E_R >> E$

$N_T = N + N_R \quad , \quad N_R >> N$

- termodynamická rovnováha: $T = T_R$ & $\mu = \mu_R$
  - velký (grand) kanon. potenciál:

obvykle se značí Ω, ale to už je zabráno

$$\Phi(T, V, \mu) = U - TS - \mu N$$

$dU = TdS - pdV + \mu dN$
$\Rightarrow dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$

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

- opakujeme postup odvození kanonického souboru:

1, pst nalezení systému v makrostavu $M(E,V,N)$:

(konst. V & V_R nepíšu)

$$w(E, N; E_T, N_T) = \frac{\Omega(E,N)\,\Omega_R(E_T - E, N_T - N)}{\Omega_G(E_T, N_T)}$$

2, $\log w = \dots$

3, $$\log \Omega_R(E_T - E, N_T - N) = \log \Omega_R(E_T, N_T) - E\frac{\partial \log \Omega_R}{\partial E_R} - N\frac{\partial \log \Omega_R}{\partial N_R} + \mathcal{O}\left(\left(\frac{N}{N_T}\right)^2\right)$$

4, $$\beta_R \equiv \frac{\partial \log \Omega_R}{\partial E_R} \quad \& \quad -\alpha_R \equiv -\beta_R \mu_R \equiv \frac{\partial \log \Omega_R}{\partial N_R}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\begin{aligned} w(E,V,N;\beta,\alpha) &= \frac{1}{Z_G}\,\Omega(E,V,N)\,e^{-\beta E+\alpha N} \\ Z_G(\beta,V,\alpha) &\equiv \sum_{N=0}^{\infty}\int d\tau_N\,\Omega(E,V,N)\,e^{-\beta E+\alpha N} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} Z_C^{(N)}\,e^{\alpha N} \end{aligned}}$$

stav rezervoáru

- GK partiční funkce je dvojitou Laplaceovou transformací
- definice sdružených veličin $\beta = \frac{1}{k_B T}$ & $\alpha = \beta\mu$ je motivována <u>korespondencí s termodynamikou</u>:

$$\log Z_G \doteq \log \Omega(E,V,N) - \beta E + \alpha N$$

zanedbávám $-\log w(E,V,N) \propto \log N$

$$\Updownarrow$$

$$k_B \log Z_G = S(E,V,N) - \frac{E}{T} + \frac{\mu}{T}N = S\left[\frac{1}{T},\frac{\mu}{T}\right] = -\frac{\Phi}{T}$$

$$\Downarrow$$

$$-k_B T \log Z_G = E - TS - \mu N = \Phi(T,V,\mu)$$

<u>NB</u>:
- pro extenzivní systém bez dalších TD stupňů volnosti platí
$$\Phi(T,V,\mu) = -pV \quad (p = p(T,V,\mu))$$
- $\underline{w}$ závisí pouze na zachovávajících se veličinách – viz Liouville (ve smyslu $\{H,A\}=0$)
- $Z_G = \exp\left(\frac{1}{k_B} S\left[\frac{1}{T},\frac{\mu}{T}\right]\right)$ ... srov. μ-kanon & kanon:
$$\Omega = \exp(S/k_B) \;\&\; Z_C = \exp\left(\frac{1}{k_B} S\left[\frac{1}{T}\right]\right)$$

- $\boxed{Z_G = \exp\left(-\beta \Phi\right)} \Rightarrow w_G(E,N;\beta,\mu) = \Omega(E,N)\, e^{\beta(\Phi - E + \mu N)}$

fce $\Phi(\beta,\mu)$

- k zamyšlení: 1, pro izolovaný systém

$$\Omega(E,N) = \exp\left(\frac{S(E,N)}{k_B}\right)$$

entropie, nikoliv fce Massieu!

2, $\Phi = E - TS - \mu N \Rightarrow$

$$\exp\left[\beta(\Phi - E + \mu N)\right] = \exp\left(-\frac{S}{k_B}\right)$$

- hustota psti na "fáz. prostoru" ← zde se jedná o manifold fázových prostorů různé dimenze

$$w(p,q;\beta,\alpha) = \frac{1}{Z_G}\, e^{-\beta H_N(p,q) + \alpha N}$$

H_N … N-částicový hamiltonián

$\log Z_G = -\beta \Omega$

$\alpha = \beta\mu$

$$\Rightarrow \boxed{w(p,q;\beta,\mu) = e^{\beta(\Omega - H_N(p,q) + \mu N)}}$$

$\Omega(\beta,V,\mu)$

- entropie v GK souboru:

1, $d\Phi = -S\,dT + \dots \Rightarrow S = \frac{\partial}{\partial T}\left(k_B T \log Z_G(T,V,\mu)\right)$

2, Gibbs:

$$S = -k_B \int d\Gamma_N\, w_G \log w_G = -k_B \int d\Gamma_N\, w_G \log\left[\frac{1}{Z_G} e^{-\beta H + \alpha N}\right]$$

$$= k_B \log Z_G + k_B \beta \langle H \rangle - k_B \alpha \langle N \rangle$$

$\Rightarrow$ dostáváme (samozřejmě) Leg. trafo $S = k_B \log Z_G + \frac{E}{T} - \frac{\mu N}{T}$

• střední hodnoty a fluktuace pozorovatelných

! budeme pracovat s notací $Z_G = Z_G(\beta, \alpha)$

$\to Z_G = Z_G(\beta, \mu)$ komplikuje výpočet $\langle H \rangle$, $\langle (\Delta H)^2 \rangle$ prostřednictvím derivací podle β

• $\langle H \rangle = -\dfrac{\partial \log Z_G}{\partial \beta}$ & $\langle (\Delta H)^2 \rangle = \dfrac{\partial^2 \log Z_G}{\partial \beta^2}$

• $\langle N \rangle = \dfrac{\partial \log Z_G}{\partial \alpha}$ & $\langle (\Delta N)^2 \rangle = \dfrac{\partial^2 \log Z_G}{\partial \alpha^2}$

$\to$ nakonec mohu položit $\alpha = \beta\mu$ & $\beta = \dfrac{1}{k_B T}$

Př: (cvičení)

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = N k_B T \frac{\kappa_T}{V} \propto N \Rightarrow \frac{\langle \Delta N \rangle}{\langle N \rangle} \xrightarrow{N \to \infty} 0$$

• opět vidíme, že fluktuace jsou svázány s koeficientem lin. odezvy

• stejně jako v případě energie je i pravděpodobnostní rozdělení počtu částic (relativně) extrémně úzké $\Rightarrow$ GK soubor je ekvivalentní kanonickému (potažmo mikrokanonickému), pokud "nastavíme" chemický potenciál tak, aby

$$\langle N \rangle_{GK}(\mu, \beta) = N \text{ ... poč. částic v kanon. souboru}$$

Řešení:

1) $\langle(\Delta N)^2\rangle = \frac{\partial^2}{\partial\alpha^2}\log Z_G = \frac{\partial^2}{\partial\alpha^2}\left[-\beta\,\Phi\left(\beta, V, \mu = \frac{\alpha}{\beta}\right)\right]$

$$= -\frac{1}{\beta}\frac{\partial^2}{\partial\mu^2}\Phi(\beta, V, \mu)\Big/_{\beta, V = \text{konst}}$$

2) $\beta = \frac{1}{k_B T}$, $d\Phi = -N d\mu$ & redukce derivací:

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = -k_B T\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\mu^2}\right)_{T,V} = k_B T\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,V} = k_B T\left[\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{T,V}\right]^{-1}$$

$$= k_B T\left[-s\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{T,V} + v\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V}\right]^{-1} = \Big/ dF = \ldots - p\,dV + \mu\,dN \Big/$$

$$= -k_B T\left[v\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{T,N}\right]^{-1} = -\frac{k_B T}{v^2}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N}\right]^{-1} = -\frac{N k_B T}{v}\,\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$\Rightarrow \langle(\Delta N)^2\rangle = N k_B T\,\frac{\kappa_T}{v} \quad \checkmark$$

Pozn.:
- GK soubor je obzvláště užitečný v kvantové statistice k popisu bosonových a fermionových systémů
- formalismus GK souboru je užitečný také k popisu fotonového/fononového/... plynu
  - jedná se o systémy, ve kterých se nezachovává počet „kvazičástic" ($\{N, H\} \neq 0$ resp. $[\hat{N}, \hat{H}] \neq 0$)

  $\Rightarrow$ již v (mikro)kanonickém souboru je třeba sčítat přes N:

$$\int d\Gamma_N \to \sum_N \int d\Gamma_N \quad \text{ale} \quad \rho(p,q) \propto e^{-\beta H + \cancel{\alpha N}}$$

$\Rightarrow$ formálně se jedná o GK soubor s $\mu = 0$

Doplněk: Maxwellovo-Boltzmannovo rozdělení

- kanonická hustota pravděpodobnosti (id. plynu):

$$w(\{\vec{p}_i, \vec{q}_i\}_{i=1}^N) = \frac{1}{Z_C} e^{-\beta H(\{p,q\})}$$

- částice neinteragují (id. plyn) $\Rightarrow$ $H = \sum_{i=1}^N H_1(\vec{p}_i, \vec{q}_i)$

$\Rightarrow$ faktorizace part. funkce $Z_C = (Z_1)^N$

$$\Rightarrow w(\{\vec{p}_i, \vec{q}_i\}_{i=1}^N) = \prod_{i=1}^N w_1(\vec{p}_i, \vec{q}_i)$$

- hustota stavů v 6N-dim. jednočásticovém fáz. prostoru je

$$w_1(\vec{p}, \vec{q}) \underset{\text{platí obecně}}{=} \int d\tau_{N-1}\, w(\vec{p}, \vec{q}, \{\vec{p}_i, \vec{q}_i\}_{i=2}^N)$$

$$= \frac{1}{Z_1} e^{-\beta H_1(\vec{p}, \vec{q})}$$

- spec. id. plyn: $H_1 = \frac{p^2}{2m}$ $\Rightarrow$ $Z_1 = V\left(\frac{2\pi m}{h^2\beta}\right)^{3/2}$

$$\Rightarrow w_1(\vec{p}, \vec{q}) = \frac{1}{V}\left(\frac{h^2\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} e^{-\beta\frac{p^2}{2m}}$$

$$w_1(\vec{v}, \vec{q}) = \frac{1}{V}\left(\frac{h^2 m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m v^2}{2 k_B T}}$$

$\vec{p} = \frac{1}{2} m\vec{v}$

$\Rightarrow d^3\vec{p} = m^3 d^3\vec{v}$

- triviální integrace přes $\vec{q}$ a přechod ke sfér. souř. v rychlosti

viz také DÚ č. 4

$$\boxed{w_1(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m v^2}{2 k_B T}}}$$

- $w_1(v)\,dv$ je pravděpodobnost, že částice má rychlost ve $(v, v+dv)$

- rozdělení je platné za přítomnosti libovolné interakce!

(je vynuceno izotropií homog. systému - viz např. Tong str. 43)

$$F(v_x, v_y, v_z)\,dv_x dv_y dv_z \underset{\text{izotropie}}{=} \phi(v_x)\phi(v_y)\phi(v_z)\,d^3v \underset{\text{izotropie znovu}}{=} F(v)\,d^3v \underset{\text{jediné řešení}}{\Rightarrow} \phi(v_i) = A e^{-B v_i^2}$$

✓

DALŠÍ TÉMATA (budou detailněji v příštím semestru)

1, OBECNÝ STATISTICKÝ SOUBOR

- rovnovážné hustoty pravděpodobnosti lze odvodit také prostřednictvím <u>variačního principu</u>, založeného na Gibbsově entropii

$$S = -k_B \int d\tau_N \, w(p,q) \log w(p,q)$$

- požaduji $\delta S = 0$ při variaci $w \to w + \delta w$ a splnění relevantních vazeb

<u>Př 1:</u> mikrokanonický soubor

- mám jedinou vazbu: $\int d\tau_N \, w = 1$

  (& fáz. prostor je omezen na nadplochu $H = E$)

- metoda Lag. multiplikátorů:

$$\delta \left[-k_B \int d\tau_N \, w \log w - \lambda k_B \left(\int d\tau_N \, w - 1 \right) \right]$$

$$= -k_B \, \delta \left[\int d\tau_N \left(w \log w + \lambda w \right) - 1 \right] = -k_B \delta w \frac{\partial}{\partial w} [\,]$$

$$= -k_B \delta w \int d\tau_N \left[\log w + \lambda - 1 \right] = 0$$

$$\Rightarrow \log w = 1 - \lambda \Rightarrow w = e^{1-\lambda} \equiv \frac{1}{\Omega}$$

- w je na dostupné nadploše konstantní, neznámý multiplikátor λ je určen z příslušné vazby (normalizace)

$$\int d\tau_N \, w = 1$$

Př 2: • obecná situace s vazbami

1, $\int d\tau_N\, w = 1 \quad \leftrightarrow \quad \gamma$

2, $\langle H \rangle = \int d\tau_N\, w H = E \quad \leftrightarrow \beta$

3, $\langle A_i \rangle = \int d\tau_N\, w A_i = a_i \quad \leftrightarrow \alpha_i$

$$\Rightarrow \delta S = 0$$

$$\Rightarrow -k_B\, \delta \Big[\int d\tau_N\, w \big(\log w + \gamma + \beta H + \sum_i \alpha_i A_i \big) - \gamma - \beta E - \sum \alpha_i a_i \Big] = 0$$

$$\Rightarrow \log w = -\gamma + 1 - \beta H - \sum_i \alpha_i A_i$$

$$\Rightarrow w = \frac{1}{Z} e^{-\beta H - \sum_i \alpha_i A_i}$$

- Z určíme z normalizace, hodnoty β & α_i z vazeb na střední hodnoty H & A_i
- interpretace parametrů β & α_i jako intenzivních TD veličin lze srovnáním Gibbsovy entropie

$$S = -k_B \int d\tau_N\, w \log w = -k_B \log Z + k_B \beta \langle H \rangle + \sum k_B \alpha_i \langle A_i \rangle$$

s „termodynamickou" entropií

resp. $-k_B \log Z$ s příslušnou Massieu funkcí

$\Rightarrow \alpha_i$ jsou zjevně int. proměnné sdružené s A_i (až na případné faktory k_B & T...)

• derivováním log Z lze počítat střední hodnoty, variace a kovariance veličin A_i:

$$\langle A_i \rangle = -\frac{\partial \log Z}{\partial \alpha_i} \qquad \langle (\Delta A_i)^2 \rangle = \frac{\partial^2 \log Z}{\partial \alpha_i^2}$$

$$\langle \Delta A_i \Delta A_j \rangle = \frac{\partial^2 \log Z}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \qquad (\text{Cv.})$$

2, VNIŘNÍ STUPNĚ VOLNOSTI

- viz Tong 2.4

3, INTERAGUJÍCÍ ČÁSTICE (a van der Waalsova rovnice)

- viz Tong 2.5 – 2.5.2