


Wykład 4

o) testy stat

o) postulat HS

o) tw. Liouville'a



Część II: klasyczna mechanika statystyczna

Cel mechaniki statystycznej: wyprowadzenie makroskopowych własności układu wychodząc od ich opisu na poziomie mikroskopowym.

4. Postulaty mechaniki statystycznej

4.1. Stan mikroskopowy

N cząstek w d -wymiarowej objętości V .

Jeden stan jest określony przez położenie

$$\underbrace{\vec{q}_1(t), \dots, \vec{q}_N(t)}_{\equiv q} \quad \text{oraz} \quad \underbrace{\vec{p}_1(t), \dots, \vec{p}_N(t)}_{\equiv p(t)}$$

\mathbb{R}^3 \mathbb{R}^3 \mathbb{R}^3 \mathbb{R}^3

$\leadsto (q(t), p(t))$ — punkty w przestrzeni fazowej Γ

Ewolucja układu: rozwiązanie Newtona w formalizmie hamiltonowskim

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

H — hamiltonian układu opisujący energię

$$H = H(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$$

np.

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \Phi(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)$$

Użyteczne narzędzie Poissona:

$$\{A, B\} = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} \right)$$

Wzrostanie Hamiltona można opisać jako:

$$\begin{cases} \dot{p}_i = -\{p_i, H\} \\ \dot{q}_i = \{q_i, H\} \end{cases}$$

Ewolucja: warunki początkowe + r-nie Hamiltona

$$(\vec{q}_1(\omega), \dots, \vec{q}_N(\omega), \vec{p}_1(\omega), \dots, \vec{p}_N(\omega))$$

$$\Rightarrow (\vec{q}_1(t), \dots, \vec{q}_N(t), \vec{p}_1(t), \dots, \vec{p}_N(t))$$

trajektorie w przestrzeni fazy

Problem: dla rzeczywistych, makroskopowych układów

(gaz doskonały w przemiernym) przewidywanie niemożliwym jest wyznaczenie trajektorii, bo

$$N \sim 2,7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ obłoczek}$$

Ale

interesuje nas wielkości makroskopowe w stanie równowagi! ∇

\Rightarrow **uśrednianie po czasie:** pomiar trwa skończony czas i zawiera w sobie element uśrednienia.

Df (średnio makroskopowe funkcji A)

$$\bar{A} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(q(t), p(t)) dt$$

Nadal nieosiągalne analitycznie, ale numerycznie
już tak \rightarrow dynamika molekularna
($N \sim 10^4$, dyskretyzacja czasu).

4.2. Opis statystyczny

-) Stanowi makroskopowemu ω (E, N, V) odpowiada wiele stanów mikroskopowych (q, p) .
-) rozważamy wiele kopii N takiego układu:
każdej kopii może odpowiadać inny stan mikroskopowy. \equiv zespół statystyczny

$dN(q, p, t) =$ liczba mikrostanów odpowiadających danemu makrostanowi w infinytymalnej objętości przestrzeni fazy wokół punktu (q, p)
 $d\Gamma = \prod_{i=1}^N d\vec{p}_i d\vec{q}_i$

Df (funkcje rozkładu $g(q, p, t)$)

$$g(q, p, t) d\Gamma := \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{dN(q, p, t)}{N}$$

$\rho(q, p, t)$ - gęstość prawdopodobieństwa zrodzenie
w chwili czasu t układu w stanie
 (q, p) .

$$\Rightarrow \int \rho(q, p, t) d\Gamma = 1$$

Df (Średnie po zespole)

Dla funkcji $A(q, p)$ na ρ -ni fazowej (obserwabl.)
definiujemy:

$$\langle A \rangle(t) := \int A(q, p) \rho(q, p, t) d\Gamma$$

zwaną **średnią po zespole**.

W stanie równowagi:

$$\rho(q, p, t) = \rho(q, p) \quad \text{- nie zależy od czasu.}$$

wtedy:

$$\langle A \rangle(t) = \langle A \rangle$$

Pierwszy postulat mechaniki statystycznej:

Średnie po czasie \equiv średnie po zespole

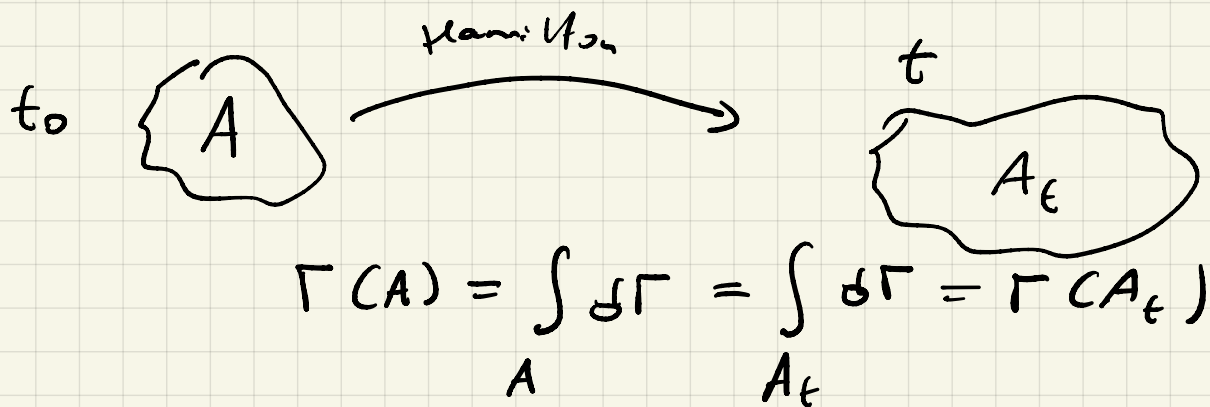
$$\bar{A} \equiv \langle A \rangle(t)$$

\rightsquigarrow teoria ergodyczna.

4.3 Twierdzenie Liouville'a

Jakie własności powinien mieć układ S , aby był niezmienny od czasu, t.j. $\frac{\partial S}{\partial t} = 0$?

Twierdzenie Liouville'a mówi, że objętość w p -ni stanu zajęta przez układ, którego ewolucja jest rządzona przez n -nie Hamiltona, jest stała w czasie.



Konsekwencją tw. Liouville'a jest również Liouville'a:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \{H, S\}$$

Zatem, w stanie równowagi; $\frac{\partial S}{\partial t} = 0$ oznacza

$$\{H, S\} = 0.$$

Wnioski

W stanie równowagi funkcje rozkładu powinny wyrażać się przez kombinacje zmierzonych q i p stanowiących całki ruchu, t.j. będące stałymi w czasie ruchu.

Stale ruchu: N, E, \vec{P}, \vec{J} . Ale gdy chodzi o skrótowe te składowe to $\vec{P} \neq \text{const}, \vec{J} \neq \text{const}$.

Naturalny kandydat: E - energia.

\Rightarrow Funkcje rozkładu zależą od mikroskopowego stanu (q, p) przez energię układu $H(q, p)$.

Zastąpienie objektywnej, empirycznej funkcji rozkładu z 4.2. przez konkretną postać

\Rightarrow różne zespoły statystyczne.