

Klassinen faasiavaruus

Faasiavaruus ja todennäköisyystiheys

Tarkastellaan N hiukkasen systeemiä d -ulotteisessa avaruudessa. Kanoniset koordinaatit ja impulssit

$$\begin{aligned} q &= (q_1, \dots, q_{dN}) \\ p &= (p_1, \dots, p_{dN}) \end{aligned}$$

määrittävät täydellisesti systeemin mikroskooppisen tilan.

Faasiavaruus on $2dN$ ulotteinen avaruus $\{(p, q)\}$, jonka jokainen piste $P = (p, q)$ vastaa systeemin mahdollista tilaa.

Trajektori on sellainen faasiavaruuden käyrä, jota myöten piste $P(t)$ ajan funktiona liikkuu.

Trajektorin määrittävät klassiset liikeyhtälöt

$$\begin{aligned} \frac{dq_i}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \frac{dp_i}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \end{aligned}$$

missä

$$\begin{aligned} H &= H(q_1, \dots, q_{dN}, p_1, \dots, p_{dN}, t) \\ &= H(q, p, t) = H(P, t) \end{aligned}$$

on systeemin Hamiltonin funktio.

Trajektori on *stationäärinen*, jos H ei riipu ajasta: samasta alkukohdasta P lähtevät trajektorit ovat identtisiä.

Olkoon $F = F(q, p, t)$ jokin systeemin ominaisuus. Nyt

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \{F, H\},$$

missä $\{F, G\}$ on Poissonin sulkusuure

$$\{F, G\} \equiv \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial q_i} \frac{\partial G}{\partial p_i} - \frac{\partial G}{\partial q_i} \frac{\partial F}{\partial p_i} \right).$$

Määritellään *faasiavaruuden tilavuusmitta*

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^{dN} \frac{dq_i dp_i}{h} = h^{-dN} dq_1 \cdots dq_{dN} dp_1 \cdots dp_{dN}.$$

Tässä $h = 6.62608 \cdot 10^{-34}$ Js on Planckin vakio.

Huom. $[dq dp] = \text{Js}$, joten $d\Gamma$ on laaduton.

Huom. $\Delta_0 \Gamma = 1$ vastaa pienintä mahdollista faasiavaruuden alkia, johon systeemiä vastaava piste voidaan epätarkkuusperiaatteen mukaisesti lokalisoida. Tilavuus $\Delta \Gamma = \int d\Gamma$ on silloin suunnilleen sama kuin ko. avaruuden osaan liittyvien kvantttilojen lukumäärä.

Ensemble eli *tilastollinen joukko* tarkoittaa niitä tietyn hetkisiä faasiavaruuden pisteitä, joita vastaavat makroskooppisesti identtiset systeemit.

Systeemin *makrotilaa* vastaa siis joukko *mikrotiloja*, jotka kuuluvat ensembleen todennäköisyydellä $\rho(P) d\Gamma$. $\rho(P)$ on *todennäköisyystiheys*, joka toteuttaa ehdon

$$\int d\Gamma \rho(P) = 1.$$

Mittattavan suureen $f = f(P)$ tilastollinen keskiarvo eli ensembleodotusarvo on

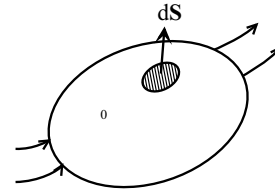
$$\langle f \rangle = \int d\Gamma f(P) \rho(P).$$

Liitetään kuhunkin faasiavaruuden pisteeseen nopeuskenttä

$$\mathbf{V} = (\dot{q}, \dot{p}) = \left(\frac{\partial H}{\partial p}, -\frac{\partial H}{\partial q} \right).$$

Todennäköisyysvirta on silloin $\mathbf{V}\rho$. Alkion Γ_0 sisältämä todennäköisyyspaine kehittyy silloin kuten

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Gamma_0} \rho d\Gamma = - \int_{\partial \Gamma_0} \mathbf{V}\rho \cdot d\mathbf{S}.$$



Koska

$$\int_{\partial \Gamma_0} \mathbf{V}\rho \cdot d\mathbf{S} = \int_{\Gamma_0} \nabla \cdot (\mathbf{V}\rho) d\Gamma,$$

saadaan rajalla $\Gamma_0 \rightarrow 0$ *jatkuvuusyhtälö*

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot (\mathbf{V}\rho) = 0.$$

Liikeyhtälöiden

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{aligned}$$

perusteella on voimassa

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = 0,$$

joten saamme *kokoonpuristumattomuusehdon*

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = \sum_i \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] = 0.$$

Jatkuvuusyhtälöstä saadaan silloin

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{V}\rho) \\ &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \nabla \cdot \mathbf{V} + \mathbf{V} \cdot \nabla \rho \\ &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \rho. \end{aligned}$$

Kun otetaan käyttöön *konvektiivinen aikaderivaatta*

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} &= \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \\ &= \frac{\partial}{\partial t} + \sum_i \left(\dot{q}_i \frac{\partial}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial}{\partial p_i} \right), \end{aligned}$$

voidaan jatkuvuusyhtälö kirjoittaa *Liouvillen lauseena* tunnettuun muotoon

$$\frac{d}{dt} \rho(P(t), t) = 0.$$

Faasiavaruuden pisteet liikkuvat kuten kokoonpuristumaton neste, joka kuljettaa mukanaan vakiona pysyvää ensemblea kuvaavaa todennäköisyyttä.

Virtaus faasiavaruudessa

Energiapinta Γ_E on monisto, jonka määrää yhtälö

$$H(q, p) = E.$$

Koska energia on liikevakio, liikkuu kukin faasipiste $P^i(t)$ tietyllä energiapinnalla Γ_{E_i} .

Systeemin energian odotusarvo

$$E = \langle H \rangle = \int d\Gamma H \rho$$

on myös liikevakio.

Energiapinnan tilavuus on

$$\Sigma_E = \int d\Gamma_E = \int d\Gamma \delta(H(P) - E).$$

Faasiavaruuden tilavuus on

$$\int d\Gamma = \int_{-\infty}^{\infty} dE \Sigma_E.$$

Tarkastellaan energiapinnan elementtiä $\Delta\Gamma_E$.

Epäergodinen virtaus: Ajan kuluessa elementti $\Delta\Gamma_E$ käy läpi vain osan energiapinnasta Γ_E .

Ergodinen virtaus: Melkein jokainen pinnan Γ_E piste on joskus mielivaltaisen lähellä mitä tahansa $\Delta\Gamma_E$:n pistettä.

$\Leftrightarrow$

Virtaus on ergodinen, jos $\forall f(P)$, $f(P)$ ”riittävän tasainen”, on voimassa

$$\bar{f} = \langle f \rangle_E,$$

missä $\bar{f}$ on aikakeskiarvo

$$\bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt f(P(t))$$

ja $\langle f \rangle_E$ odotusarvo energiapinnalla

$$\langle f \rangle_E = \frac{1}{\Sigma_E} \int d\Gamma_E f(P).$$

Määritellään *mikrokanoninen ensemble* siten, että sen tiheysjakautuma on

$$\rho_E(P) = \frac{1}{\Sigma_E} \delta(H(P) - E).$$

Jokainen energiapinnan piste kuuluu samalla todennäköisyydellä mikrokanoniseen joukkoon.

Mikrokanoninen ensemble on stationäärinen, ts. $\frac{\partial \rho_E}{\partial t} = 0$ ja siinä lasketut odotusarvot ajallisesti vakioita.

Sekoittuva virtaus on sellainen ergodinen virtaus, jossa energiapinnan elementin $d\Gamma_E$ pisteet hajaantuvat ajan myötä lähes tasaiseksi jakautumaksi yli koko energiapinnan.

Jos $\hat{\rho}_E(P, t)$ on mielivaltainen epästationäärinen tiheysjakautuma energiapinnalla hetkellä $t = t_0$, niin

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \hat{\rho}_E(P, t) = \frac{1}{\Sigma_E} \delta(H(P) - E) = \rho_E(P)$$

ja

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \langle f \rangle &= \lim_{t \rightarrow \infty} \int d\Gamma \hat{\rho}_E(P, t) f(P) \\ &= \int d\Gamma f(P) \rho_E(P) \end{aligned}$$

eli mielivaltaista (epätasapaino)tilaa kuvaava jakautuma kehittyy kohti mikrokanonista ensemblea.

Mikrokanoninen ensemble ja entropia

Jos makroskooppisen systeemin kokonaisenergia tunnetaan tarkasti, sen tasapainotilaa voidaan kuvata mikrokanonisella ensemblella. Vastaava todennäköisyystiheys on

$$\rho_E(P) = \frac{1}{\Sigma_E} \delta(H(P) - E).$$

Annetaan mukavuussyistä energialle ”liikkumavaraa” ja määritellään

$$\rho_{E, \Delta E}(P) = \frac{1}{Z_{E, \Delta E}} \theta(E + \Delta E - H(P)) \theta(H(P) - E).$$

Tässä normitusvakio

$$Z_{E, \Delta E} = \int d\Gamma \theta(E + \Delta E - H(P)) \theta(H(P) - E)$$

on *mikrokanoninen tilasumma* eli *partitiofunktio*. $Z_{E, \Delta E}$ on energiaviipaleen $E < H < E + \Delta E$ sisältämien tilojen lukumäärä (ks. faasiavaruuden tilavuusmitta).

Mikrokanonisessa ensemblessa on todennäköisyys jakautunut tasan sallittuun faasiavaruuden osaan.

Entropia

Määritellään *Gibbsin entropia*

$$S = -k_B \int d\Gamma \rho(P) \ln \rho(P).$$

Olkoon $\Delta\Gamma_i$ faasiavaruuden elementin i tilavuus ja ρ_i keskimääräinen todennäköisyystiheys i :ssä. Systeemin tila on todennäköisyydellä

$$p_i = \rho_i \Delta\Gamma_i$$

elementissä i ja

$$\sum p_i = 1.$$

Valitaan kaikki elementit kooltaan pienimmiksi mahdollisiksi, ts. $\Delta\Gamma_i = 1$. Silloin

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_i \Delta\Gamma_i \rho_i \ln \rho_i = -k_B \sum_i \rho_i \Delta\Gamma_i \ln \rho_i \Delta\Gamma_i \\ &= -k_B \sum_i p_i \ln p_i, \end{aligned}$$

sillä $\ln \Delta\Gamma_i = 0$.

Jos ρ on tasainen alueessa $\Delta\Gamma = W$, on

$$\rho = \frac{1}{W},$$

jolloin

$$S = -k_B \frac{1}{W} \ln \frac{1}{W} \int d\Gamma.$$

Saamme *Boltzmannin entropian*

$$S = k_B \ln W.$$

Tässä W on *termodynaaminen todennäköisyys*: kaikkien niiden tilojen lukumäärä, jotka vastaavat systeemin makroskooppisia ominaisuuksia.

Voidaan osoittaa, että entropia on *additiivinen*, ts. jos systeemi koostuu kahdesta osasysteemistä 1 ja 2, niin sen entropia on

$$S_{1+2} = S_1 + S_2.$$

Jos vaaditaan, että entropialla on maksimi ehdolla

$$\int d\Gamma \rho(P) = 1,$$

tulee ρ olemaan muotoa

$$\rho(P) = \rho_0 \quad \forall P \in \Gamma_E.$$

Entropian maksimiperiaate johtaa siis mikrokanoniseen jakautumaan.

Entropia ja epäjärjestys

Entropian maksimi

$\Leftrightarrow$

Mikrokanoninen ensemble

$\Leftrightarrow$

Jokainen mikroskooppinen tila, jolle on voimassa

$$E < H < E + \Delta E,$$

esiintyy samalla todennäköisyydellä, ts. vallitsee täydellinen informaation puute.

$\Leftrightarrow$

Epäjärjestys on suurimmillaan.