

Tasapainojakautumat

Kanoninen joukko

Maksimoidaan entropia ehdoilla

$$\begin{aligned}\langle H \rangle &= \text{Tr } \rho H = E = \text{vakio} \\ \langle I \rangle &= \text{Tr } \rho = 1.\end{aligned}$$

Vaadimme siis, että

$$\delta(S - \lambda \langle H \rangle - \lambda' \langle I \rangle) = 0,$$

missä λ ja λ' ovat Lagrangen kertoimia. Saamme

$$\begin{aligned}\delta \text{Tr} (-k_B \rho \ln \rho - \lambda \rho H - \lambda' \rho) = \\ \text{Tr} (-k_B \ln \rho - k_B - \lambda H - \lambda' I) \delta \rho = 0.\end{aligned}$$

Koska $\delta \rho$ on mielivaltainen variaatio, saamme *kanonisen* eli *Gibbsin jakautuman*

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H},$$

missä Z on *kanoninen tilasumma*

$$Z = \text{Tr } e^{-\beta H} = \sum_n e^{-\beta E_n} = \int dE \omega(E) e^{-\beta E}.$$

Huom. Kanonisessa jakautumassa hiukkasmäärä on vakio, ts.

$$Z = Z(p, V, N, \dots).$$

Tilan ψ esiintymistodennäköisyys on

$$p_\psi = \text{Tr } \rho P_\psi = \frac{1}{Z} \langle \psi | e^{-\beta H} | \psi \rangle.$$

Jos erikoisesti on kyse Hamiltonin ominaistilasta,

$$H |n\rangle = E_n |n\rangle,$$

niin

$$p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}.$$

Yksihiukkassysteemille saamme *Boltzmannin jakautuman*

$$p_\nu = \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_\nu}; \quad Z = \sum_\nu e^{-\beta \epsilon_\nu}.$$

Tässä ϵ_ν on yksihiukkasenergia.

Koska kanonisessa jakautumassa on

$$\ln \rho = -\beta H - \ln Z,$$

saamme entropiaksi

$$\begin{aligned}S &= -k_B \text{Tr } \rho \ln \rho = -k_B \langle \ln \rho \rangle \\ &= k_B \beta E + k_B \ln Z.\end{aligned}$$

Tässä E on energian odotusarvo

$$E = \langle H \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr } H e^{-\beta H}.$$

Tilasumman variaatio on

$$\begin{aligned}\delta Z &= \text{Tr } \delta (e^{-\beta H}) = -\delta \beta \text{Tr } H e^{-\beta H} \\ &= -\delta \beta E Z.\end{aligned}$$

Tällöin entropian variaatio on

$$\begin{aligned}\delta S &= k_B \left(E \delta \beta + \beta \delta E + \frac{\delta Z}{Z} \right) \\ &= k_B \beta \delta E.\end{aligned}$$

Termodynamiikan mukaan saamme lämpötilaksi

$$T = \left(\frac{\delta E}{\delta S} \right)_{V,N} = \frac{1}{k_B \beta},$$

eli

$$\beta = \frac{1}{k_B T}.$$

Vapaa energia

Koska

$$\frac{\partial}{\partial \beta} Z = -\text{Tr } e^{-\beta H} H = -Z \langle H \rangle$$

eli

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T},$$

voimme kirjoittaa

$$S = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z).$$

Helmholtzin vapaalle energialle $F = E - TS$ saamme lausekkeen

$$F = -k_B T \ln Z.$$

Tämän avulla tiheysoperaattori tulee muotoon

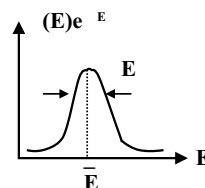
$$\rho = e^{\beta(F-H)}.$$

Fluktuaatiot

Kirjoitetaan tilasumma muotoon

$$Z = \int dE \omega(E) e^{-\beta E} = \int dE e^{-\beta E + \ln \omega(E)}.$$

Oletetaan, että funktiolla $\omega(E) e^{-\beta E}$ on terävä maksimi kohdassa $E = \bar{E}$ ja että $\omega(E) \approx$ mikrokanoninen tilatiheys.



Tällöin

$$\ln \omega(E) = \frac{1}{k_B} S(E)$$

ja

$$\begin{aligned} \ln \omega(E) - \beta E &= \\ \ln \omega(\bar{E}) - \beta \bar{E} & \\ &= 0, \text{ maksimi} \\ &+ \overbrace{\left(\frac{1}{k_B} \frac{\partial S}{\partial E} \bigg|_{E=\bar{E}} - \beta \right)} (E - \bar{E}) \\ &+ \frac{1}{2k_B} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \bigg|_{E=\bar{E}} (E - \bar{E})^2 + \dots \end{aligned}$$

Maksimipisteessä $E = \bar{E}$ on

$$\begin{aligned} k_B \beta &= \frac{\partial S}{\partial E} \bigg|_{E=\bar{E}} = \frac{1}{T(\bar{E})} \\ &= \frac{1}{\text{keskilämpötila}}. \end{aligned}$$

T on siis keskilämpötila. Taylorin sarjassa on

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{T^2 C_V},$$

joten

$$Z \approx \omega(\bar{E}) e^{-\beta \bar{E}} \int dE \underbrace{e^{-\frac{1}{2k_B T^2 C_V} (E - \bar{E})^2}}_{\text{normaalijakautuma}}.$$

Integrandin normaalijakutuman hajonnaksi on luettavissa

$$(\Delta E)^2 = k_B T^2 C_V$$

eli

$$\Delta E = \sqrt{k_B T^2 C_V} = \mathcal{O}(\sqrt{N}),$$

sillä C_V , samoin kuin E , on ekstensiivinen ($\mathcal{O}(N)$). Energian fluktuaatioksi saadaan siis

$$\frac{\Delta E}{E} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Huom. Fluktuaatiot saadua suoraviivaisemmin vapaasta energiasta:

$$\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle = -\frac{\partial^2 (\beta F)}{\partial \beta^2}.$$

Suurkanoninen joukko

Tarkastellaan systeemiä, jossa sekä energia että hiukkasluku voivat fluktuoida. Systeemin Hilbertin avaruus on silloin suora summa

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{(0)} \oplus \mathcal{H}^{(1)} \oplus \dots \oplus \mathcal{H}^{(N)} \oplus \dots$$

ja Hamiltonin operaattori summa

$$H = H^{(0)} + H^{(1)} + \dots + H^{(N)} + \dots.$$

Määritellään hiukkaslukuoperaattori $\hat{N}$ siten, että

$$\hat{N} |\psi\rangle = N |\psi\rangle \quad \forall |\psi\rangle \in \mathcal{H}^{(N)}.$$

Makismoidaan entropia S ehdoilla

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \bar{E} = \text{annettu energia} \\ \langle \hat{N} \rangle &= \bar{N} = \text{annettu hiukkasluku} \\ \langle I \rangle &= 1. \end{aligned}$$

Lagrangen kertoimien avulla saamme

$$\delta(S - \lambda \langle H \rangle - \lambda' \langle \hat{N} \rangle - \lambda'' \langle I \rangle) = 0,$$

josta päädymme *suurkanoniseen jakautumaan*

$$\rho = \frac{1}{Z_G} e^{-\beta(H - \mu \hat{N})}.$$

Tässä

$$Z_G = \text{Tr} e^{-\beta(H - \mu \hat{N})}$$

on *suurkanoninen partitiofunktio*. Hamiltonin diagonalisoivassa kannassa tämä on

$$Z_G = \sum_N \sum_n e^{-\beta(E_n^{(N)} - \mu N)},$$

missä

$$H |N; n\rangle = H^{(N)} |N; n\rangle = E_n^{(N)} |N; n\rangle,$$

kun $|N; n\rangle \in \mathcal{H}^{(N)}$ on N hiukkasen tila, ts.

$$\hat{N} |N; n\rangle = N |N; n\rangle.$$

Hiukkasluku ja energia

Nyt

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} &= \frac{1}{Z_G} \text{Tr} e^{-\beta(H - \mu \hat{N})} \beta \hat{N} \\ &= \beta \langle \hat{N} \rangle = \beta \bar{N} \end{aligned}$$

ja

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} &= -\frac{1}{Z_G} \text{Tr} e^{-\beta(H - \mu \hat{N})} (H - \mu \hat{N}) \\ &= -\langle H \rangle + \mu \langle \hat{N} \rangle = -\bar{E} + \mu \bar{N}, \end{aligned}$$

joten

$$\begin{aligned} \bar{N} &= k_B T \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} \\ \bar{E} &= k_B T^2 \frac{\partial \ln Z_G}{\partial T} + k_B T \mu \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu}. \end{aligned}$$

Entropia

Määritelmän mukaan on

$$S = -k_B \text{Tr} \rho \ln \rho = -k_B \langle \ln \rho \rangle.$$

Nyt

$$\ln \rho = -\beta H + \beta \mu \hat{N} - \ln Z_G,$$

joten

$$S = \frac{\bar{E}}{T} - \mu \frac{\bar{N}}{T} + k_B \ln Z_G.$$

Suuri potentiaali

Termodynamiikassa määriteltiin

$$\Omega = E - TS - \mu N,$$

joten suurkanonisessa joukossa *suuri potentiaali* on

$$\Omega = -k_B T \ln Z_G.$$

Tämän avulla tiheysoperaattori voidaan kirjoittaa muotoon

$$\rho = e^{\beta(\Omega - H + \mu \hat{N})}.$$

Huom. Suurkanoninen tilasumma riippuu muuttujista T , V ja μ , ts.

$$Z_G = Z_G(T, V, \mu).$$

Fluktuaatiot

Nyt

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \text{Tr} e^{-\beta(H - \mu \hat{N})} &= \text{Tr} e^{-\beta(H - \mu \hat{N})} \beta^2 \hat{N}^2 \\ &= Z_G \beta^2 \langle \hat{N}^2 \rangle, \end{aligned}$$

joten

$$\begin{aligned} (\Delta N)^2 &= \langle (\hat{N} - \bar{N})^2 \rangle = \langle \hat{N}^2 \rangle - \bar{N}^2 \\ &= (k_B T)^2 \frac{\partial^2 \ln Z_G}{\partial \mu^2} = k_B T \frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} = \mathcal{O}(\bar{N}). \end{aligned}$$

Hiukkaskluku fluktuoi siis kuten

$$\frac{\Delta N}{\bar{N}} = \mathcal{O}\left(\frac{1}{\sqrt{\bar{N}}}\right).$$

Vastaava lauseke on voimassa myös energian fluktuaatioille. Moolin ainemäärälle fluktuaatiot ovat $\propto 10^{-12}$ eli tarkkuus $\approx$ mikrokanonisen joukon tarkkuus.

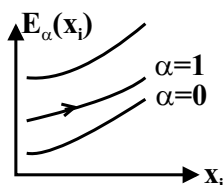
Yhteys termodynamiikkaan

Oletetaan, että Hamilton H riippuu ulkoisista parametreistä $\{x_i\}$:

$$H(x_i) |\alpha(x_i)\rangle = E_\alpha(x_i) |\alpha(x_i)\rangle.$$

Adiabaattinen muutos

Tilassa $|\alpha(x_i)\rangle$ oleva systeemi pysyy siinä, jos parametrit $x_i(t)$ muuttuvat kyllin hitaasti.



Silloin tilojen todennäköisyydet eivät muutu, joten entropian

$$S = -k_B \sum_{\alpha} p_{\alpha} \ln p_{\alpha}$$

muutos on nolla. Nyt

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{\alpha}}{\partial x_i} &= \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \alpha | H | \alpha \rangle = \left\langle \alpha \left| \frac{\partial H}{\partial x_i} \right| \alpha \right\rangle + E_{\alpha} \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \alpha | \alpha \rangle \\ &= \left\langle \alpha \left| \frac{\partial H}{\partial x_i} \right| \alpha \right\rangle, \end{aligned}$$

sillä $\langle \alpha | \alpha \rangle = 1$.

Olkoon F_i yleistetty voima

$$F_i = - \left\langle \alpha \left| \frac{\partial H}{\partial x_i} \right| \alpha \right\rangle = - \frac{\partial E_{\alpha}}{\partial x_i}$$

ja δx_i sitä vastaava yleistetty siirtymä. Silloin

$$\delta \langle H \rangle = - \sum_i F_i \delta x_i.$$

Tilastollinen tarkastelu

Tarkastellaan tiheysoperaattoria tasapainotilassa ($[H, \rho] = 0$). Hamiltonin diagonalisoivassa kannassa $\{|\alpha\rangle\}$,

$$H |\alpha\rangle = E_{\alpha} |\alpha\rangle,$$

on

$$\rho = \sum_{\alpha} p_{\alpha} P_{\alpha},$$

missä

$$P_{\alpha} = |\alpha\rangle \langle \alpha|.$$

Jaetaan tiheysoperaattorin variaatio kahteen osaan

$$\begin{aligned} \delta \rho &= \overbrace{\sum_{\alpha} p_{\alpha} \delta P_{\alpha}}^{\text{adiabaattinen}} + \overbrace{\sum_{\alpha} \delta p_{\alpha} P_{\alpha}}^{\text{epäadiabaattinen}} \\ &= \delta \rho^{(1)} + \delta \rho^{(2)}. \end{aligned}$$

Tällöin

$$\begin{aligned} \delta \langle H \rangle &= \text{Tr} \delta \rho H + \text{Tr} \rho \delta H \\ &= \text{Tr} \delta \rho^{(1)} H + \text{Tr} \delta \rho^{(2)} H + \sum_i \delta x_i \text{Tr} \rho \frac{\partial H}{\partial x_i} \\ &= \sum_{\alpha} p_{\alpha} \text{Tr} H \delta P_{\alpha} + \text{Tr} \delta \rho^{(2)} H - \sum_i F_i \delta x_i. \end{aligned}$$

Nyt

$$\begin{aligned} \text{Tr} H \delta P_{\alpha} &= \sum_{\beta} \langle \beta | H (|\alpha\rangle \langle \delta \alpha| + |\delta \alpha\rangle \langle \alpha|) | \beta \rangle \\ &= E_{\alpha} \delta \langle \alpha | \alpha \rangle = 0, \end{aligned}$$

joten

$$\delta \langle H \rangle = \text{Tr} \delta \rho^{(2)} H - \sum_i F_i \delta x_i.$$

Koska

$$\begin{aligned}\int dE \omega(E) f(E) &= \sum_{\alpha} \int dE \delta(E - E_{\alpha}) f(E) \\ &= \sum_{\alpha} f(E_{\alpha}),\end{aligned}$$

saamme kirjoitettua epäadiabaattisen termin muotoon

$$\begin{aligned}\text{Tr } \delta \rho^{(2)} H &= \sum_{\alpha} \delta p_{\alpha} E_{\alpha} \\ &= \int dE \omega(E) E \delta p(E).\end{aligned}$$

Tilastollinen entropia on määritelmän mukaan

$$S^{\text{til}} = -k_B \sum_{\alpha} p_{\alpha} \ln p_{\alpha}.$$

Sen variaatio on

$$\begin{aligned}\delta S^{\text{til}} &= -k_B \sum_{\alpha} \delta p_{\alpha} \ln p_{\alpha} - k_B \underbrace{\sum_{\alpha} \delta p_{\alpha}}_{=0} \\ &= -k_B \sum_{\alpha} \delta p_{\alpha} \ln p_{\alpha} \\ &= -k_B \int dE \omega(E) \delta p(E) \ln p(E).\end{aligned}$$

Mikrokanonisessa joukossa on

$$p(E) \propto \frac{1}{Z_{E, \Delta E}} \propto \frac{1}{\omega(E)},$$

joten

$$-k_B \ln p(E) = k_B \ln \omega(E) = S^{\text{til}}(E),$$

missä $S^{\text{til}}(E)$ on mikrokanoninen entropia. Entropian variaatio saadaan muotoon

$$\delta S^{\text{til}} = \int dE \omega(E) S^{\text{til}}(E) \delta p(E).$$

Kehitetään $S^{\text{til}}(E)$ Taylorin sarjaksi pisteen $E = \bar{E}$ ympäristössä:

$$\begin{aligned}S^{\text{til}}(E) &= S^{\text{til}}(\bar{E}) + \left. \frac{\partial S^{\text{til}}(E)}{\partial E} \right|_{E=\bar{E}} (E - \bar{E}) + \dots \\ &= S^{\text{til}}(\bar{E}) + \frac{E - \bar{E}}{T^{\text{til}}(\bar{E})} + \dots\end{aligned}$$

Koska

$$\int dE \omega(E) \delta p(E) = \sum_{\alpha} \delta p_{\alpha} = 0,$$

saamme

$$\begin{aligned}\delta S^{\text{til}} &= \frac{1}{T^{\text{til}}(\bar{E})} \int dE \omega(E) E \delta p(E) \\ &= \frac{1}{T^{\text{til}}(\bar{E})} \text{Tr } \delta \rho^{(2)} H\end{aligned}$$

eli

$$\delta \langle H \rangle = T^{\text{til}} \delta S^{\text{til}} - \sum_i F_i \delta x_i.$$

Tämä on yhtäpitävä termodynamiikan ensimmäisen pääsäännön

$$\delta U = T^{\text{term}} \delta S^{\text{term}} - \delta W$$

kanssa, jos samaistetaan

$$\begin{aligned}\langle H \rangle &= \bar{E} = U = \text{sisäinen energia} \\ T^{\text{til}} &= T^{\text{term}} \\ S^{\text{til}} &= S^{\text{term}} \\ \sum_i F_i \delta x_i &= \delta W = \text{työ}.\end{aligned}$$

Einsteinin flukтуаatioteoria

Jaetaan suuri systeemi makroskooppisiin osasysteemeihin, joiden väliset vuorovaikutukset ovat heikkoja.

$\Rightarrow \exists$ osasysteemin ekstensiivisiä ominaisuuksia vastaavia operaattoreita $\{\hat{X}_i\}$ siten, että

$$\begin{aligned}[\hat{X}_i, \hat{X}_j] &\approx 0 \\ [\hat{X}_i, H] &\approx 0.\end{aligned}$$

$\Rightarrow \exists$ yhteinen ominaistila $|E, X_1, \dots, X_n\rangle$, joka on systeemin eräs makrotila, ts. parametrijoukkoa $(E, X_1, \dots, X_n)$ vastaa makroskooppinen määrä systeemin mikrotiloja. Olkoon $\Gamma(E, X_1, \dots, X_n)$ tilaa $|E, X_1, \dots, X_n\rangle$ vastaavien mikrotilojen lukumäärä (faasiavaruuden tilavuus).

Tilojen kokonaislukumäärä on

$$\Gamma(E) = \sum_{\{X_i\}} \Gamma(E, X_1, \dots, X_n)$$

ja mikrotilojen $(E, X_1, \dots, X_n)$ suhteellinen todennäköisyys

$$f(E, X_1, \dots, X_n) = \frac{\Gamma(E, X_1, \dots, X_n)}{\Gamma(E)}.$$

Tilan $|E, X_1, \dots, X_n\rangle$ entropia on

$$S(E, X_1, \dots, X_n) = k_B \ln \Gamma(E, X_1, \dots, X_n)$$

eli

$$f(E, X_1, \dots, X_n) = \frac{1}{\Gamma(E)} e^{\frac{1}{k_B} S(E, X_1, \dots, X_n)}.$$

Termodynaamisessa tasapainossa S on maksimissaan

$$S^0 = S(E, X_1^{(0)}, \dots, X_n^{(0)}).$$

Käytetään merkintää

$$x_i = X_i - X_i^{(0)}$$

poikkeamille tasapainoarvoista.

Entropian Taylorin sarjaksi saamme

$$S = S^0 - \frac{1}{2} k_B \sum_{i,j} g_{ij} x_i x_j + \dots,$$

missä

$$g_{ij} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X_i \partial X_j} \right) \Big|_{\{X_i^{(0)}\}}.$$

Merkitään

$$x = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} \text{ ja } g = (g_{ij}).$$

Silloin

$$f(x) = C e^{-\frac{1}{2} x^T g x},$$

missä

$$C = (2\pi)^{-n/2} \sqrt{\det g}.$$

*Korrelaatiofunktio*ksi saadaan

$$\begin{aligned} \langle x_p \cdots x_r \rangle &\equiv \int dx f(x) x_p \cdots x_r \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial h_p} \cdots \frac{\partial}{\partial h_r} F(h) \right]_{h=0}, \end{aligned}$$

missä

$$dx = dx_1 \cdots dx_n$$

ja

$$F(h) = e^{\frac{1}{2} h^T g^{-1} h}.$$

pVT-systeemi

Aineen stabilisuusehtoja tutkiessamme totesimme, että

$$\Delta S = -\frac{1}{2T} \sum_i (\Delta T_i \Delta S_i - \Delta p_i \Delta V_i + \Delta \mu_i \Delta N_i).$$

Olettaen, että systeemissä on vain yksi tilavuuselementti, saamme

$$f = C e^{-\frac{1}{2k_B T} (\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V + \Delta \mu \Delta N)}.$$

Oletetaan, että hiukkasten vaihto ei ole sallittu, ts. $\Delta N = 0$. Käyttämällä lämpökapasiteetin ja kompressibiliteetin määritelmiä voimme kirjoittaa

$$f(\Delta T, \Delta V) \propto e^{-\frac{1}{2} \left[\frac{C_V}{k_B T^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{V k_B T \kappa_T} (\Delta V) \right]}.$$

Tästä voimme lukea matriisiksi g

$$g = \frac{1}{V} \begin{pmatrix} T & 0 \\ \frac{C_V}{k_B T^2} & \frac{1}{V k_B T \kappa_T} \end{pmatrix}$$

ja hajonnoiksi

$$\begin{aligned} \langle (\Delta T)^2 \rangle &= \frac{k_B T^2}{C_V} \\ \langle (\Delta V)^2 \rangle &= V k_B T \kappa_T. \end{aligned}$$

Reversiibeli minimityö

Olkoon $x = X - X^{(0)}$ muuttujan X fluktuaatio. Yhdelle muuttujalle on

$$f(x) \propto e^{-\frac{1}{2} g x^2}.$$

Nyt on $S = S(U, X, \dots)$ ja

$$dU = T dS - F dX - dW_{\text{muu}}.$$

Saamme osittaisderivaatan

$$\frac{\partial S}{\partial X} = \frac{F}{T}.$$

Toisaalta oli

$$\begin{aligned} S &= S^0 - \frac{1}{2} k_B \sum_{i,j} g_{ij} x_i x_j \\ &= S^0 - \frac{1}{2} k_B g x^2, \end{aligned}$$

joten

$$\frac{\partial S}{\partial X} = -k_B g x$$

ja

$$F = -k_B T g x.$$

Kun muuttujaan X ei vaikuteta ulkoapäin, fluktuoii poikkeama x spontaanisti. Aiheutetaan vastaava poikkeama x *reversiibelillä* ulkoisella työllä:

$$dU = -F dx = k_B T g x dx.$$

Tästä integroimalla saadaan

$$(\Delta U)_{\text{rev}} \equiv \Delta R = \frac{1}{2} k_B T g x^2,$$

missä ΔR on fluktuaation ΔX aikaansaamiseksi tarvittava reversiibeli minimityö. Voidaan kirjoittaa

$$f(\Delta X) \propto e^{-\frac{\Delta R}{k_B T}}.$$