Fluktuacje energii w zespole kanonicznym

Średnia energia $\langle \varepsilon \rangle$ (moment zwykły pierwszego rzędu) przypadająca na cząstkę w zespole kanonicznym wynosi:

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_{i=1} \varepsilon_i p_i$$

Korzystamy z rozkładu Boltzmanna

$$p_i = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{q}$$

A więc

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_{i=1} \varepsilon_i \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{q} = \frac{1}{q} \sum_{i=1} \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$\frac{d}{d\beta} e^{-\beta \varepsilon_i} = -\varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$\downarrow$$

$$-\frac{d}{d\beta} e^{-\beta \varepsilon_i} = \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

W związku z tym

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{q} \sum_{i=1} -\frac{d}{d\beta} e^{-\beta \varepsilon_i} = -\frac{1}{q} \frac{d}{d\beta} \sum_{i=1} e^{-\beta \varepsilon_i} = -\frac{1}{q} \frac{dq}{d\beta}$$

Uwaga! Powyższe równanie możemy zapisać również w następującej postaci:

$$\frac{dq}{d\beta} = -\langle \varepsilon \rangle q$$

$$\downarrow$$

$$\frac{d}{d\beta} q = -\langle \varepsilon \rangle q$$

W wyniku działania operatora różniczkowania (względem β) na cząsteczkową sumę statystyczną q otrzymujemy cząsteczkową sumę statystyczną pomnożoną przez pewną stałą. Jest to **równanie własne operatora** różniczkowania $d/d\beta$, q stanowi funkcję własną operatora $d/d\beta$, a średnia energia przypadająca na cząstkę (ze znakiem minus) wartość własną, która odpowiada funkcji q. Z tego powodu q nazywamy również **termodynamiczną funkcją falową**: nawiązując tym samym do mechaniki kwantowej, której fundamentalne równanie (równanie falowe Schrödingera) jest równaniem własnym operatora Hamiltona.

Ile wynosi moment zwykły drugiego rzędu?

$$\langle \varepsilon^2 \rangle = \sum_{i=1} {\varepsilon_i}^2 p_i$$

Korzystamy z rozkładu Boltzmanna

$$p_i = \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{q}$$

A więc

$$\langle \varepsilon^2 \rangle = \sum_{i=1} {\varepsilon_i}^2 \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{q} = \frac{1}{q} \sum_{i=1} {\varepsilon_i}^2 e^{-\beta \varepsilon_i}$$

Wiemy już, że

$$\frac{d}{d\beta}e^{-\beta\varepsilon_i} = -\varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

W związku z tym

$$\frac{d^2}{d\beta^2}e^{-\beta\varepsilon_i} = -\varepsilon_i \frac{d}{d\beta}e^{-\beta\varepsilon_i} = \varepsilon_i{}^2 e^{-\beta\varepsilon_i}$$

A więc

$$\langle\varepsilon^2\rangle = \frac{1}{q}\sum_{i=1}\varepsilon_i{}^2 e^{-\beta\varepsilon_i} = \frac{1}{q}\sum_{i=1}\frac{d^2}{d\beta^2}e^{-\beta\varepsilon_i} = \frac{1}{q}\frac{d^2}{d\beta^2}\sum_{i=1}e^{-\beta\varepsilon_i} = \frac{1}{q}\frac{d^2q}{d\beta^2}$$

Wariancja energii wynosi zatem

$$\mathrm{WARIANCJA}(\varepsilon) = \langle\varepsilon^2\rangle - \langle\varepsilon\rangle^2 = \frac{1}{q}\frac{d^2q}{d\beta^2} - \left(-\frac{1}{q}\frac{dq}{d\beta}\right)^2 = \frac{1}{q}\frac{d^2q}{d\beta^2} - \left(\frac{1}{q}\frac{dq}{d\beta}\right)^2$$

Ile wynosi druga pochodna logarytmu naturalnego cząsteczkowej sumy statystycznej q względem β.

$$\frac{d^2}{d\beta^2}lnq = \frac{d}{d\beta}\frac{d}{d\beta}lnq = \frac{d}{d\beta}\left(\frac{dq}{d\beta}\cdot\frac{1}{q}\right) = \frac{d^2q}{d\beta^2}\frac{1}{q} + \frac{dq}{d\beta}\cdot\frac{d}{d\beta}\left(\frac{1}{q}\right)$$

$$\frac{d}{d\beta}\left(\frac{1}{q}\right) = \frac{\frac{d}{d\beta}(1)\cdot q - 1\cdot\frac{dq}{d\beta}}{q^2} = -\frac{1}{q^2}\frac{dq}{d\beta}$$

A więc

$$\frac{d^2}{d\beta^2}lnq = \frac{d^2q}{d\beta^2}\frac{1}{q} + \frac{dq}{d\beta}\left(-\frac{1}{q^2}\frac{dq}{d\beta}\right) = \frac{d^2q}{d\beta^2}\frac{1}{q} - \frac{1}{q^2}\frac{dq}{d\beta}\frac{dq}{d\beta} = \frac{d^2q}{d\beta^2}\frac{1}{q} - \left(\frac{1}{q}\frac{dq}{d\beta}\right)^2$$

Ostatecznie możemy zapisać

$$\text{WARIANCJA}(\varepsilon) = \langle\varepsilon^2\rangle - \langle\varepsilon\rangle^2 = \frac{d^2}{d\beta^2}lnq$$

Obliczona wartość wariancji dotyczy energii pojedynczej cząstki. Ponieważ w układzie znajduje się N identycznych cząstek to wariancję energii całkowitej układu otrzymamy mnożąc powyższe równanie obustronnie przez N.

$$\text{WARIANCJA}(E) = N \cdot \text{WARIANCJA}(\varepsilon) = N\frac{d^2}{d\beta^2}lnq = \frac{d^2}{d\beta^2}Nlnq = \frac{d^2}{d\beta^2}lnq^N = \frac{d^2}{d\beta^2}lnQ$$

Energia całkowita E układu wynosi (patrz: skrypt nr 7)

$$E = -\frac{d}{d\beta}lnQ$$

a więc

$$-\text{WARIANCJA}(E) = \frac{d}{d\beta}\left(-\frac{d}{d\beta}lnQ\right) = \frac{dE}{d\beta}$$

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{dE}{d\beta}\frac{d\beta}{dT} = -\text{WARIANCJA}(E) \cdot \frac{d\beta}{dT}$$

$$\frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{k_B T^2}$$

Ostatecznie

$$C = -\mathrm{WARIANCJA}(E) \cdot -\frac{1}{k_B T^2} = \frac{\mathrm{WARIANCJA}(E)}{k_B T^2} \;\rightarrow\; \mathrm{WARIANCJA}(E) = C k_B T^2$$

Zauważmy, że dla $T \rightarrow 0$ również $\mathrm{WARIANCJA}(E) \rightarrow 0$. Ile wynosi odchylenie standardowe energii całkowitej w zespole kanonicznym?

$$\mathrm{ODCHYLENIE\ STANDARDOWE}(E) = \sqrt{\mathrm{WARIANCJA}(E)} = \sqrt{C k_B T^2} = \sqrt{C k_B}\, T$$

Możemy również zdefiniować względne odchylenie standardowe energii całkowitej układu jako iloraz odchylenia standardowego energii całkowitej układu i energii całkowitej układu:

$$\mathrm{WZGLĘDNE\ ODCHYLENIE\ STANDARDOWE}(E) = \frac{\mathrm{ODCHYLENIE\ STANDARDOWE}(E)}{E}$$

$$\downarrow$$

$$\mathrm{WZGLĘDNE\ ODCHYLENIE\ STANDARDOWE}(E) = \frac{\sqrt{C k_B T^2}}{E}$$

Względne odchylenie standardowe energii całkowitej układu informuje nas jaką częścią (ułamkiem) energii całkowitej E układu jest odchylenie standardowe energii całkowitej układu.