Reprezentacja liczby obsadzeń

Statystyka Bosego-Einsteina
Statystyka Fermiego-Diraca
Statystyka Maxwell'a-Boltzmann'a

Rozróżnialność *versus* nierozróżnialność cząsteczek…

Wszystkie rozważania prowadzimy przy założeniu, że

1. Całkowita energia układu pozostaje stała,
2. Całkowita liczba cząstek układu pozostaje stała, (uwzględniamy ponadto dostatecznie dużą liczbę cząstek, tak, aby miała sens analiza probabilistyczna)

Zliczanie mikrostanów

Rozważamy nieoddziałujące cząstki (ich liczba wynosi N) rozmieszczone na poziomach energetycznych o zadanym stopniu degeneracji g_i

$$E = \sum \varepsilon_i N_i$$

$$N = \sum N_i$$

Dla cząstek nierozróżnialnych poszukujemy wyrażenia na liczbę sposobów rozmieszczenia N_i cząsteczek w g_i szufladach (podpoziomach) i-tego poziomu

Zadany poziom zawierający N_i cząsteczek podzielony jest na g_i szuflad

$$\boxed{\Omega_i = \frac{(g_i + N_i - 1)!}{(g_i - 1)!\, N_i!}}$$

Całkowitą liczbę „mikrostanów” (konfiguracji) otrzymamy przez wzięcie iloczynu liczby konfiguracji dla pojedynczych komórek.

$$\boxed{\Omega = \prod_i \Omega_i = \prod_i \frac{(g_i + N_i - 1)!}{(g_i - 1)!\,N_i!}}$$

Dla dużych N oraz w przypadku gdy degeneracja $g_i >> 1$, mamy

$$\boxed{\Omega = \prod_i \frac{(g_i + N_i)!}{g_i!\,N_i!}}$$

Dla (nierozróżnialnych) fermionów: poszukujemy liczby sposobów rozmieszczenia N_i cząsteczek w g_i małych komórkach (stanach). Zauważmy, że

$$g_i \geq N_i$$

ponieważ każdy poziom może zawierać co najwyżej jeden fermion !

$$\boxed{g_i(g_i-1)(g_i-2)\cdots[g_i-(N_i-1)]=\frac{g_i!}{(g_i-N_i)!}}$$

Ponieważ cząstki są nierozróżnialne to, aby otrzymać możliwą liczbę konfiguracji, wyrażenie jak wyżej musimy podzielić dodatkowo przez N!

$$\boxed{\Omega_i=\frac{g_i!}{N_i!(g_i-N_i)!}}$$

Możliwa liczba konfiguracji dla wszystkich poziomów jest równa

$$\boxed{\Omega=\prod_i\Omega_i=\prod_i\frac{g_i!}{N_i!(g_i-N_i)!}}$$

Rozkład Maxwell'a-Boltzmann'a (cząstek rozróżnialnych…)

W zadanej komórce mamy ustaloną liczbę cząsteczek (N_i) mogących obsadzać g_i podpoziomów energetycznych. Liczba permutacji (możliwych ustawień) dana jest

$$g_i^{N_i}$$

Całkowita liczba dostępnych konfiguracji dla N cząsteczek rozdzielonych pomiędzy poziomami o zadanej liczebności dana jest

$$\boxed{\Omega = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}}$$

Jaki jest najbardziej prawdopodobny stan, $\{N_i\}$

Maksymalizować będziemy entropię $S = \ln\Omega(N)$

Użycie wzoru aproksymacjnego Stirlinga

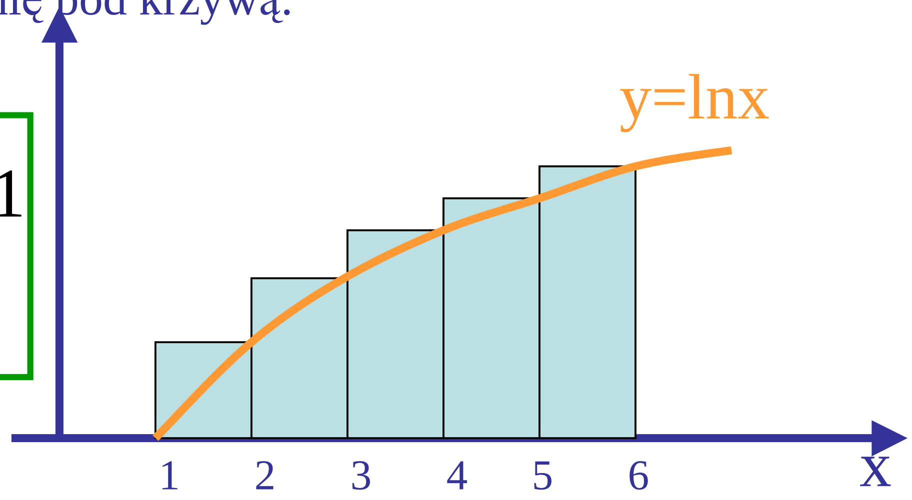
$$\boxed{\ln x! \approx x\ln x - x}$$

dla x >>1 $\boxed{\ln x! = \ln 2 + \ln 3 + \cdots \ln x = \sum_{i=1}^{n} \ln x_i}$

Suma ta jest przybliżona przez powierzchnię pod krzywą:

$$\ln x! \approx \int_1^x \ln x\,dx \qquad dla\ x >> 1$$

$$\ln x! \approx x\ln x - x - 1$$



Przykład wykonywanego rachunku...

Chcemy otrzymać rozkład ekstremalizujący entropię S (zatem równowagowy) dla N cząstek podlegających statystyce Bosego-Einsteina:

$$\boxed{\Omega = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)}{N_i!(g_i - 1)!}}$$

Warunki poboczne:

$$\boxed{N = \sum_i N_i = const}$$

$$\boxed{U = \sum_i \varepsilon_i N_i = const}$$

Gdzie ε_i oznacza energię każdej cząstki obsadzającej i-ty poziom energetyczny.

Rozpiszmy dla wygody ln Ω używając przybliżenia Stirlinga:

$$\boxed{\ln \Omega = \sum_i \left[\ln(N_i + g_i - 1)! - \ln N_i! - \ln(g_i - 1)!\right]}$$

Jeśli zarówno N_i i g_i są >>1, to możemy względem tych wielkości zaniedbać 1 i użyć wzoru Stirlinga.

$$\boxed{\ln \Omega = \sum_i \begin{bmatrix} (N_i + g_i)\ \ln(N_i + g_i) - (N_i + g_i) \\ - N_i \ln N_i + N_i - g_i \ln g_i + g_i \end{bmatrix}}$$

Wyrażenie to można jeszcze uprościć:

$$\boxed{\ln \Omega = \sum_i \left[(N_i + g_i)\ \ln(N_i + g_i) - N_i \ln N_i - g_i \ln g_i\right]}$$

$$\ln \Omega = \sum_i \left[(N_i + g_i) \ln (N_i + g_i) - N_i \ln N_i - g_i \ln g_i \right]$$

Maksimum wartości prawdopodobieństwa otrzymamy dla warunku:

$$\frac{\partial \tilde{\tilde{S}}}{\partial N_k} = 0$$

$$\tilde{\tilde{S}} = \ln \Omega - \alpha \sum_i N_i - \beta \sum_i \varepsilon_i N_i$$

Warunek ten oznacza, że wariacja z lnΩ jest zerowa dla małych odstępstw N_i od rozkładu równowagi, lub

$$\delta(\ln \Omega) = 0 = \frac{\partial (\ln \Omega)}{\partial N_i} \delta N_i$$

Dla statystyki BE dostajemy $\ln \Omega_{BE}$

$$\boxed{\approx \sum_i \left[\ln(1+\frac{g_i}{N_i}) - g_i \ln(1+\frac{N_i}{g_i}) - \alpha \right]}$$

Gdzie zaniedbaliśmy jedynkę w odniesieniu do g i N.
Podobnie dla statystyki FD dostaniemy

$$\boxed{\ln \Omega_{FD} \approx \sum_i (g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i)\ln(g_i - N_i))}$$

A dla klasycznej statystyki MB

$$\boxed{\ln \Omega_{MB} \approx \ln N! + \sum_i (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i)}$$

Ogólnie zatem:

$$\boxed{\ln \Omega(N_i) = \sum_i \left[N_i \ln(\frac{g_i}{N_i} - a) - \frac{g_i}{a} \ln(1 - a\frac{N_i}{g_i}) \right]}$$

Gdzie a=1 (dla FD), a=-1 (dla BE) oraz a=0 (dla MB).
Różniczkowanie tego wyrażenia

$$\boxed{\begin{gathered}\frac{\partial(\ln \Omega(N_i))}{\partial N_k} = 0 \Leftrightarrow \ln(\frac{g_i}{N_i} - a) - \alpha - \beta\varepsilon_i = 0 \\ N_i^* = \frac{g_i}{\exp(\alpha + \beta\varepsilon_i) + a}\end{gathered}}$$

prowadzi do najbardziej prawdopodobnej liczby obsadzeń
przy zadanych warunkach

Rozkład prawdopodobieństwa dla stanu równowagi

Określiliśmy najbardziej prawdopodobne stany obsadzeń przy warunku stałej energii układu i stałej liczby cząstek.

Rozkłady te określają najbardziej prawdopodobny makrostan. Znaleźliśmy postać funkcji opisującej to prawdopodobieństwo, lecz nie wyznaczyliśmy stałych α i β. Te ostatnie dostajemy z warunków pobocznych użytych w wyprowadzeniu:

$$N = \sum_i \frac{g_i}{\exp[\alpha + \beta\varepsilon_i] + a}$$

$$E = \sum_i \frac{g_i \varepsilon_i}{\exp[\alpha + \beta\varepsilon_i] + a}$$

Rozważmy przykład, w którym dwa stany mają tą samą energię i w sumie $6x10^{23}$ cząstek. Dla najbardziej prawdopodobnego rozkładu będzie w każdej z nich $3x10^{23}$ cząstek. Załóżmy, że 0.1 procenta cząstek zmienia komórkę. Mamy wtedy,

$N_1 = N_2 = 3x10^{23}$, $\delta N_1 = -\delta N_2 = (0.01)\cdot 3\cdot 10^{23} = 3\cdot 10^{21}$

$$\ln \frac{\Omega_{\max} + \delta\Omega}{\Omega_{\max}} = -\tfrac{1}{2}\left[\frac{(3\cdot 10^{21})^2}{3\cdot 10^{23}} + \frac{(-3\cdot 10^{21})^2}{3\cdot 10^{23}}\right] = -3\cdot 10^{19} \quad ,$$

czyli
$$\frac{\Omega_{\max} + \delta\Omega}{\Omega_{\max}} \approx e^{-3\cdot 10^{19}} \quad .$$

Widzimy więc, że prawdopodobieństwo zmienia się nieznacznie.